

Если же нагревать маточный раствор от приготовления этого соединения или попросту раствор Pt:  $\text{p.p. Cl}_{\text{a.a. C}}$  с добавлением крепкой соляной кислоты, в условиях свободного доступа воздуха, например, в плоской чашке, то происходит окисление за счет кислорода воздуха, так что 2 молекулы вышеуказанного соединения, присоединяя 2 атома хлора, объединяются в производное трехвалентной платины. Полученный таким путем диплатинпиридинамминхлорид осаждается в виде темнокоричневых сильно дихроитических призм (|| коричневожелтого до бледно-желтого; — прозрачные или кровавокрасные, смотря по толщине). Однако, чтобы превращение было полным, нужно полученный продукт повторно выпаривать в открытой чашке с соляной кислотой, а то соль легко сохраняет примесь желтых игл. Коричневая соль почти что совсем не растворяется в воде и в горячей разведенной соляной кислоте. Высущенная на воздухе, она ничего не теряет при 100°. Анализ дал следующие результаты:

0.3378 г вещества (полученного из платосемидипиридинхлорида) дали 0.1672 г Pt и 0.3556 г AgCl  
 0.2724 г вещества (полученного из платосемидиамминхлорида) дали 0.1338 г Pt и 0.2910 г AgCl

	Вычислено:	Найдено:	
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	158	19.88	—
2NH <sub>3</sub>	84	4.27	—
2Pt	390	49.06	49.24      49.12
6Cl	213	26.79	26.17      26.34
Cl <sub>2</sub> ·(Pt <sub>2</sub> , 2Py <sub>2</sub> , 2NH <sub>3</sub> )·Cl <sub>4</sub> <sup>1</sup>	795	100.00	—

Наконец, если к щелочному раствору Pt:  $\text{p.p. Cl}_{\text{a.a. C}}$  добавить большой избыток соляной кислоты, а также марганцовокислого калия (ср. стр. 178) и затем нагревать продолжительное время на водяной бане, то при остывании выделяется обильный осадок прекрасного лимонно-желтого цвета, в виде игл, ясно видимых даже невооруженным глазом. Под микроскопом эти иглы представляются длинными, тонкими и заостренными, нередко погнутыми, а иногда соединенными на подобие метелки. Эта соль имеет состав Cl<sub>2</sub>·Pt:  $\text{p.p. Cl}^2_{\text{a.a. C}}$  и, согласно способу получения, представляет собой хлорплатинпиридинамминхлорид, т. е. платинамминхлорид, в котором половина амиака замещена пиридином. Соль эта теряет только следы гигроскопической воды при 100°.

<sup>1</sup> PtPyNH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Функция кислотных остатков в этом соединении не определена. (A. Г.).

<sup>2</sup>  $\left[ \begin{matrix} \text{Py} & \text{Cl} & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{matrix} \right]$  (A. Г.)

0.3225 г вещества (высущенного при 100°) дали после сплавления с содой и т. д. 0.1449 г Pt и 0.4241 г AgCl

Вычислено:		Найдено:	
Pt	185	45.08	44.93
4Cl	142	32.79	32.52

Я хочу подчеркнуть, что все указанные превращения совершаются совершенно одинаково, каково бы ни было происхождение соли Pt: Pyr.Pyr.Cl

Py: NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl, из платосемидипиридинхлорида и аммиака или из плато- семидиамминхлорида и пиридина. Точно так же полученная и тем и другим путем соль дает с хлористой платиной один и тот же продукт при-

соединения, а именно Pt: NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl, PtCl<sub>2</sub>. Соединение это получается

согласно способу, изложенному на стр. 178. Соль эта имеет очень характерный вид: она состоит из плоских, блестящих малинового цвета игл, по длине иногда достигающих нескольких сантиметров. Иглам этим присущ, хотя и слабый, но все же явно выраженный дихроизм (|| бледно-розовая окраска, почти бесцветная; ⊥ бледносинефиолетовая окраска). Соль не растворима в холодной воде и винном спирту. Будучи высушена на воздухе, ничего не теряет при 100°.

0.4133 г вещества (высущенного при 100°, получен. из платосемидипиридинхлорида) дали 0.2220 г Pt и 0.3264 г AgCl  
0.3497 г того же вещества (полученного из платосемидиамминхлорида) дали 0.1887 г Pt и 0.2790 г AgCl

Вычислено:		Найдено:	
2Pt	390	53.87	53.71
4Cl	142	19.61	19.54

Платопиридинамминхлорид β, Pt: Pyr.NH<sub>3</sub>.Cl, NH<sub>3</sub>.Pyr.Cl, H<sub>2</sub>O

1) Платозопиридинхлорид растворяется в разбавленном аммиаке на водяной бане при постоянном встряхивании. Фильтрат помещают в сильную тягу для испарения избыточного свободного аммиака. Затем к жидкости добавляется пара капель разбавленной соляной кислоты и 3—4 объема винного спирта крепости 95° Траллеса. При этом получается белый кристаллический осадок, подлежащий промыванию спиртом и сушке на воздухе. 2) Платозамминхлорид растворяют в разведенном пиридине на водяной бане и осаждают фильтрат винным спиртом, как указано выше и т. д.

Полученные обоими путями соли во всех отношениях идентичны. Обе представляют собой снежнобелые порошки, состоящие из микроскопических призм, часто срастающихся (особенно при осаждении из концентрированных растворов) в виде розеток, звезд или агрегатов, имею-

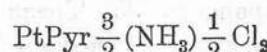
щих форму спонов или метелок. Обе соли, будучи предварительно высушены на воздухе, теряют в весе при  $100^{\circ}$  от 3.6% до 3.8%. При высушивании над серной кислотой они очень медленно теряют около 2% (вычислено для  $\text{IH}_2\text{O} = 3.78$ ; для  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 1.89$ ). Обе эти соли очень легко растворяются в холодной воде, но не в крепком винном спирту.

0.4193 г вещества (полученного 1-м способом, высушенного при  $100^{\circ}$ ) дали 0.1779 г Pt и 0.2599 г хлористого серебра  
0.8769 г вещества (полученного 2-м способом, высушенного при  $100^{\circ}$ ) дали 0.1600 г Pt и 0.2372 г AgCl

При $100^{\circ}$	Вычислено:	Найдено:	
Pt 195	42.58	42.45	42.45
2Cl 71	15.50	15.42	15.57

Водный раствор полученной как первым, так и вторым способом соли дает с хлороплатинитом калия окрашенный в бледнорозовый цвет осадок из длинных игл (см. ниже); с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  получается обильный бледно-желтый осадок в виде листочек, под микроскопом представляющихя в виде папоротникообразных агрегатов; с концентрированной бромистоводородной кислотой выделяется белый осадок из агрегатов в форме спонов и метелок, очень сходных с теми, в виде которых хлорид осаждается при помощи винного спирта; иодистый калий вызывает образование бесцветных зубчатых игл, которые, при кипячении с покрывающей их жидкостью, превращаются в желтый порошок, причем чувствуется запах пиридина; вероятно (сравни ниже), одновременно выделяется также аммиак, запах которого, однако, перекрывается запахом пиридина. Наконец, раствор иода в иодистом калии, прилитый в не слишком большом количестве, вызывает выпадение коричневого осадка, вскоре собирающегося в объемистую массу мелких коричневых игл. При рассмотрении под микроскопом иглы эти не обнаружили заметного дихроизма.

Когда полученная по 1-му способу соль или даже просто бесцветный раствор платозопиридинхлорида в водном аммиаке нагревался с большим избытком соляной кислоты в течение нескольких часов на водяной бане, то получился желтый осадок, который, однако, не состоял, как можно было ожидать, из платопиридинхлорида, но содержал 49.53% платины и 18.20% хлора. По составу он очень близко подходил к



(вычисл.: 49.62; 18.07). Полученная по 2-му способу соль или просто бесцветный раствор платозамминхлорида в водном пиридине дала таким же образом совершенно похожий желтый осадок, который содержал 50.06% платины и 18.32% хлора, т. е. по составу очень близкий к продукту, полученному в первом случае. Что обе соли представляют собой на самом деле смесь платозопиридин- и платозамминхлорида видно из того, что обе они, будучи растворены в горячем разведенном аммиаке, после самопроиз-

вольного испарения избыточного аммиака и слабого подкисления соляной кислотой, дают с хлороплатинитом калия смешанный осадок зеленой соли Магнуса и матовозовой соли Pt:  $\text{Pt} \cdot \frac{\text{p.a.Cl}}{\text{a.p.Cl}}$ ,  $\text{PtCl}_2$  (см. стр. 184). Эта последняя соль может быть извлечена из смеси путем нагревания с разведенной соляной кислотой. При охлаждении она выделяется из фильтрата в кристаллическом состоянии. Соль же Магнуса при этом остается нерастворенной.<sup>1</sup>

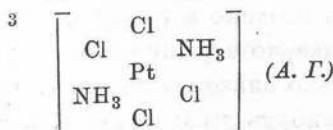
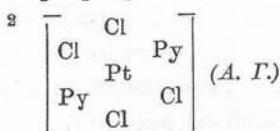
Точно так же соли Pt:  $\frac{\text{p.a.Cl}}{\text{a.p.Cl}}$ , полученные как 1-м, так и 2-м способом, будучи хлорированы смесью перманганата калия и соляной кислоты (см. стр. 178), а затем прокипячены с большим избытком соляной кислоты, дали желтую, очень трудно растворимую соль, форму которой даже при сильном увеличении трудно различить, но которая, судя по анализу, представляет собой  $\text{Cl}_2(\text{Pt}, \text{Pyr})\text{Cl}_2$ <sup>2</sup> (найдено для соли приготовленной по 1-му способу, 39.6% Pt, 28.84 Cl; для соли, приготовленной по 2-му способу, 39.41 Pt, 28.60 Cl; вычислено 39.39 и 28.69). Однако, наряду с этой солью (особенно если раствору дать некоторое время постоять и остывть) образуются довольно крупные желтые октаэдрические кристаллы, которые легко могут быть отделены от только что описанной порошковатой соли путем взбалтывания с водой, подкисленной соляной кислотой. Кристаллы эти, как показывает анализ (найдено 52.58% Pt, 38.05% Cl; вычислено 52.56 и 38.28), а также судя по всему их поведению, оказались платинамминхлоридом  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \frac{\text{a.Cl}}{\text{a.Cl}}$ <sup>3</sup>.

Соединение β платопиридинамминхлорида с хлористой платиной  
 $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$ .

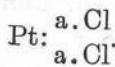
И эта очень характерная соль получается совершенно одинаково из

Pt:  $\frac{\text{p.a.Cl}}{\text{a.p.Cl}}$ ,

<sup>1</sup> Соль Магнуса при нагревании тоже растворяется как в разбавленной HCl, так и в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При охлаждении растворов выделяется в неизмененном состоянии (A. Г.).



изготовленного 1-м или 2-м способом. Осажденная из холодных нейтральных или слабо кислых растворов при посредстве хлороплатинита калия, она образует очень объемистый осадок бледнорозового цвета, состоящий из длинных, тонких свалившихся игл. Если же эту соль осадить из горячего, сильно кислого раствора или перекристаллизовать свалившиеся иглы из горячей разведенной соляной кислоты, то она получается в виде красивого желтокрасного, довольно крупно-кристаллического осадка, состоящего, при рассмотрении под микроскопом, из резко очерченных, но неправильно образованных косо-срезанных призм, часто с искривленными гранями. Оба вида соли до того различны, что я, получив в первый раз случайно один из них из Pt: <sup>p.a.Cl</sup><sub>a.p.Cl'</sub>, изготовленного 1-м способом, а второй из него же, изготовленного 2-м способом, почти что не сомневался, что я имею дело с двумя различными солями. В согласии с вышесказанным, наличие этой изомерии служило бы непосредственным доказательством того, что платозамминхлориду принадлежит строение



Однако, при повторном получении этого продукта было установлено, что здесь не может быть речи о двух различных солях. В холодной воде и в винном спирту эта соль не растворяется. При 100° она не подвергается изменению.

0.4139 г вещества (высушенного при 100°; полученного из изготовлен. по 1-му способу

Pt: <sup>p.a.Cl</sup><sub>a.p.Cl</sub>) дали 0.2231 г Pt и 0.3273 г AgCl

0.3402 г того же вещества (полученного из изготовлен. по 2-му способу Pt: <sup>p.a.Cl</sup><sub>a.p.Cl</sub>)

дали 0.1884 г Pt и 0.2813 г AgCl

Вычислено:

2Pt	390	53.87
4Cl	142	19.61

Найдено:

	53.90	53.79
	19.56	19.86

После всего вышеизложенного не подлежит сомнению, что платосемидиамминхлорид с пиридином и платосемидипиридинхлорид с аммиаком дают одно и то же соединение, а также что платозамминхлорид с пиридином и соответствующая пиридиновая соль с аммиаком дают также одну и ту же соль платодиаммина, совершенно, однако, отличную от первой. Так как, однако, в согласии с тем, что было мною высказано во введении, наличие в данном случае изомерии могло бы быть сводимо к резкому различию химического характера пиридина и аммиака, то я решил повторить эти опыты также с этиламином, который настолько близок к аммиаку, что их разница вряд ли может сыграть сколько-нибудь важную роль. В самом

деле уже известны данные, которые как-будто говорят в пользу предположения, что с этиламином дело обстоит так же, как с пиридином. Клеве<sup>1</sup> изготовил из платосемидиамминхлорида и этиламина платодиамминхлорид, который он смог получить только в виде медоподобной желтоватой кристаллической массы. С другой стороны, Гордон<sup>2</sup> нашел, что соль платодиаммина, получающаяся при взаимодействии с аммиаком продукта, образовавшегося при непосредственном действии этиламина на хлористую платину (и которую по способу получения следовало бы считать аналогом платосемидиамминхлорида) выделяется в виде красивых бесцветных призм. Сопоставление данных Клеве и Гордона как-будто говорит в пользу взгляда, что платосемидиамминхлорид с этиламином и соответствующее этиламиновое соединение с аммиаком дают две различные соли платодиаммина. Но если бы это оказалось действительно так, то согласно соображениям, развитым на стр. 163 и далее, из этого следовало бы, что формулы, приписанные Клеве и Бломстрандом платодиамминхлориду и всем их производным надлежало бы изменить. Между тем, вывод этот настолько важен, что я счел необходимым вовлечь в круг моих исследований и этиламин. Соответствующие результаты приводятся ниже. Однако, я уже сейчас их вкратце резюмирую: этиламин ведет себя в рассматриваемом отношении совершенно аналогично пиридину.

#### IV. СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ЭТИЛАМИНОМ

Относительно взаимодействия этиламина с хлористой платиной имеются лишь немногочисленные наблюдения. Правда, Вюрц<sup>3</sup> получил в чистом виде этиламиновые соединения, соответствующие платодиамминхлориду и сульфату, однако этиламиновые аналоги платозамминхлорида, платосемидиамминхлорида или соли Магнуса пока неизвестны. Надо, все же, отметить, что как Вюрц, так и Гордон считают образующийся в результате действия этиламина на хлористую платину осадок этиламиновым аналогом зеленої соли Магнуса (осадок этот, согласно Вюрцу, матово-розового цвета и нерастворим в воде, а согласно Гордону, коричневый, аморфный). Но они приходят к этому заключению исключительно на основании анализа, а этого здесь недостаточно, так как соль Магнуса изомерна как с платосемидиамминхлоридом, так и с платозамминхлоридом, а также и с рядом других солей. На самом деле из последующего выяснится, что они оба несомненно анализировали смеси, а именно смесь платосемидиэтиламинхлорида = Pt:  $\begin{matrix} \text{e.e. Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  (бледно-желтого цвета) и этила-

<sup>1</sup> Oefvers of K. Vet. Akad. Förhandl., 1870, 889; K. Vet. Akad. Handl., 10, № 9, 79, 1871.

<sup>2</sup> Ber., 3, 174, 1870.

<sup>3</sup> Ann. Chim. Phys., [3] 30, 1850, 485 f.

миновой соли Магнуса = Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{e.e.Cl}}$ , PtCl<sub>2</sub>, которая кристаллизуется в виде розовокрасных игл.

Для получения платиноэтиламиновых солей целесообразно растворить 10 г чистого хлороплатинита калия в 100 куб. см холодной воды и добавить 30 куб. см водного 33% этиламина. Вскоре из прозрачной жидкости начинает выделяться бледно-желтый осадок, который при рассмотрении под микроскопом оказывается состоящим из трудноописуемых агрегатов своеобразных бородавок. По мере стояния, количество осадка понемногу увеличивается, но одновременно цвет его становится скорее серожелтым и, наконец, начинает краснеть. В это же время, при рассмотрении под микроскопом, кроме бородавок, становятся видны многочисленные тонкие иглы. На этой стадии опыта соль фильтруют и несколько раз промывают холодной водой. Из фильтрата осаждаются почти исключительно красные тонкие иглы и притом в значительном количестве. Бородавки представляют собою платосемидиэтиламинхлорид, а иглы — этиламиновую соль Магнуса. Осадок на фильтре, который, следовательно, состоит из смеси того и другого, главным образом, из Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{Cl}}$  обрабатывается кипящей, очень сильно разбавленной соляной кислотой (100 куб. см полуразведенной соляной кислоты и 500 куб. см воды). При этом красная соль растворяется и вновь выделяется при охлаждении и стоянии, в то время, как бледно-желтая соль остается на фильтре. При длительной обработке горячей разбавленной соляной кислотой, может раствориться и небольшая часть желтой соли; но последняя почти немедленно осаждается из фильтрата в виде кристаллов. Таким образом, если жидкость фильтровать еще в чуть теплом состоянии, то таким путем можно отделить желтую соль от еще оставшейся в растворе красной. Бледно-желтая соль в конце-концов промывается винным спиртом до исчезновения кислотной реакции и просушивается на воздухе. Осевшая через 24 часа из различных фильтратов красная соль, к которой все же примешано еще небольшое количество бледно-желтой, промывалась холодной водой, а затем винным спиртом. Исходный щелочной раствор, отфильтрованный от последней порции выделившейся красной соли (см. выше), еще содержит часть платины в виде платодиэтиламинхлорида Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{e.e.Cl}}$ . После слабого подкисления соляной кислотой и добавления небольшого количества хлороплатинита калия, он дает осадок красной соли в чистом состоянии. Однако, половина содержащейся в этом соединении платины ведет свое происхождение от платины, первоначально бывшей в растворе. Из оставшегося маточного раствора после упаривания примененный в избытке этиламин может быть добыт путем перегонки с едким натром, а из остатка после перегонки может быть выделена еще остававшаяся в растворе платина. В среднем, из ряда многочисленных опытов из 10 г хлороплатинита калия (4.7 г мет. Pt) было получено:

3.85 г чист. Pt:	$\frac{e.e.Cl}{Cl}$	,
0.20 "	$\frac{e.e.Cl}{Cl}$	в кристаллах
2.85 "	Pt: $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ , PtCl <sub>2</sub> с примесью Pt: $\frac{e.e.Cl}{Cl}$ ,	
0.60 "	$\left(\frac{1}{2} \cdot 1.2\right)$ чист. Pt: $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ , PtCl <sub>2</sub> ,	
<hr/>		7.50 " (4.1 г Pt, или 87% вычисленного количества)

Платосемидиэтиламинхлорид, Pt:  $\frac{e.e.Cl}{Cl}$ , получается, как выше

указано, в виде бледно-желтого порошка, состоящего из своеобразных бородавчатых агрегатов. Цвет его гораздо бледнее, чем цвет платосемидиамминхлорида, и, пожалуй, не темнее, чем у платозамминхлорида. Переクリсталлизованный из горячей сильно разведенной соляной кислоты он имеет вид кристаллического порошка несколько более темного цвета, состоящего из микроскопических игл, срезанных под углом приблизительно в 65°.

При 100° высушеннная на воздухе соль теряет только следы гигроскопической воды. В холодной воде она почти нерастворима, в горячей же растворяется, хотя и довольно трудно, и при охлаждении почти напело выкристаллизовывается обратно. В винном спирту она растворяется еще труднее, чем в воде, в подкисленной же воде хуже, чем в чистой. В водном этиламине она растворяется при нагревании, не осаждая черного взрывчатого порошка (сравни ниже), причем получается платодиэтиламинхлорид Pt:  $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ . Если прибавить к ее кипящему водному раствору бромистоводородной кислоты, то из него при стоянии выделяются довольно большие темножелтые агрегаты, состоящие из плохо образованных, со склоненными углами, волнистых и полосатых пластинок соответствующего бромида. Если этот последний перекристаллизовать из горячего винного спирта, то при рассмотрении под микроскопом он оказывается состоящим из своеобразных двойниковых кристаллов, явно совершенно отличных от вышеописанного изомерного платозоэтиламинбромида. Анализ платосемидиэтиламинхлорида дал следующее:

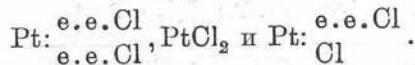
0.3040 г вещества (высшенного при 100°) дали 0.1663 г Pt и 0.2455 г AgCl  
0.4178 г (того же вещества, изготовлен. 2-м способом) дали 0.2288 г Pt и 0.3875 г AgCl

Вычислено:		Найдено:	
Pt	195	54.78	54.74
2Cl	71	19.95	19.98

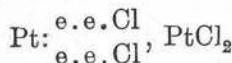
Соединение платодиэтиламинхлорида с хлористой платиной  
Pt:  $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ , PtCl<sub>2</sub>

Так как Вюрц уже описал платодиэтиламинхлорид, то я его не анализировал, хотя я его неоднократно изготавлял, чтобы из него получить

как этиламиновое соединение, соответствующее соли Магнуса, так и платовоэтиламинбромид. В чистом виде он легко может быть получен в виде красивых бесцветных призм при нагревании платосемидиэтиламинахлорида с водным этиламином и последующем испарении раствора. Целесообразно использовать для его получения вышеупомянутую смесь



При длительном нагревании этой смеси, а также чистой соли



с водным этиламином тоже получается платодиэтиламинахлорид, но для этого потребно весьма длительное нагревание, причем в конце-концов из раствора всегда осаждается черный порошок, о котором упоминает уже и сам Вюрц. Этот порошок содержит 94% платины и взрывается уже при температуре ниже 100°. Возможно, он представляет собою азотистую платину. Этот черный порошок образуется только из этиламиновой соли Магнуса, но не из Pt:  $\begin{matrix} \text{e.e.Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  или Pt:  $\begin{matrix} \text{e.Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$ . Из фильтрата от отделения черного порошка при выпаривании и перекристаллизации получается платодиэтиламинахлорид в чистом состоянии. Если смешать разбавленный, подкисленный соляной кислотой раствор этого последнего с хлороплатинитом калия, то очень скоро осаждается соответствующее соли Магнуса этиламиновое соединение в виде объемистой массы тонких розовокрасных игл, нерастворяющихся в винном спирту и в холодной воде. Из горячей разведенной соляной кислоты его можно перекристаллизовать, и тогда оно имеет вид длинных, красных игл, цветом слегка потемнее, которые показывают легкий дихроизм (|| зеленожелтый, почти бесцветный, — розовокрасный). Не изменяется при 100°.

0.3610 г вещества (высушенного при 100°) дали 0.1974 г Pt и 0.2911 г AgCl

Вычислено:	Найдено:
2Pt 390	54.78
4Cl 142	19.95

Платовоэтиламинбромид, Pt:  $\begin{matrix} \text{e.Br} \\ \text{e.Br} \end{matrix}$

Если платодиэтиламинахлорид (см. выше) повторно выпаривать с бромистоводородной кислотой, то выделяется обильная, желтая кристаллическая масса.<sup>1</sup> Кристаллы эти нерастворимы в холодной воде; в горяч-

<sup>1</sup> Маточный раствор, повторно выпаренный с бромистоводородной кислотой, образует красное кристаллическое соединение, возможно, представляющее собой производное высшего бромида (ср. стр. 193).

чей они, хотя и не легко, все же растворяются и при охлаждении почти нацело выкристаллизовываются обратно. Полученное таким образом вещество представляется в виде грубокристаллического порошка лимонно-желтого цвета, состоящего исключительно из прямоугольных пластинок, иногда со срезанными углами. Вещество это трудно растворимо в кипящем спирту. При охлаждении спиртового раствора оно выкристаллизовывается в неизмененном виде. Легко растворяется при нагревании с водным этиламином, переходя в платодиэтиламинбромид, и ведет себя аналогично также по отношению к аммиаку, метиламину и пропиламину (см. ниже). Высушенная на воздухе соль почти не теряет в весе при 100°.

0.3451 г вещества дали 0.1509 г Pt и 0.2831 г AgBr

Вычислено:

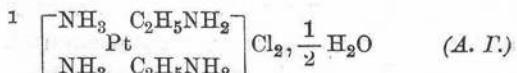
Pt	195	43.82
2Br	160	35.96

Найдено:

	43.78
	36.00



Эта соль одинаково хорошо получается путем растворения платосемиамминхлорида в водном этиламине и платосемидиэтиламинхлорида в разведенном аммиаке. В обоих случаях нагревание производится в закрытой часовом стеклом колбе на водяной бане при частом помешивании; и в том и в другом случае, при испарении фильтрата в быстром токе воздуха, соль выделяется в виде массы оседающих на стенках сосуда слабожелтоватых кристаллов типа кристаллических бородавок.<sup>2</sup> Дно сосуда при этом покрывается жирными чешуйками, иногда обладающими перламутровым блеском. Как та, так и другая соль чрезвычайно легко растворяются в воде. Из концентрированных водных растворов, к которым была прибавлена одна капля разведенной соляной кислоты для взаимодействия с имеющимися в растворе следами углекислого этиламина или аммиака, в обоих случаях не удалось соль осадить абсолютным спиртом, даже при приливании нескольких объемов этого последнего.<sup>3</sup>



<sup>2</sup> Наружный вид этой соли вполне совпадает с описанием ее Клеве.

<sup>3</sup> В то время как вышеуказанная соль не осаждается абсолютным винным спиртом, а в чистом виде совершенно растворяется даже в холодном винном спирте 95° Траллеса, она была выделена Гордоном при помощи винного спирта (Ber., 3, 177). Сжатая форма статьи Гордона не дает возможности установить точно, каким образом он из хлористой платины и этиламина получил описанный им в качестве этилированной соли Магнуса коричневый осадок. Согласно моим вышеуказанным опытам (стр. 185), он несомненно имел под рукою смесь Pt:  $\frac{e.e.Cl}{Cl}$  и Pt:  $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ , PtCl<sub>2</sub>.

При растворении в аммиаке первая соль дала бы не осаждающуюся при помощи

Если же прибавить сверх того эфира до неисчезающего помутнения, то из обоих растворов получается одна и та же обильно выделяющаяся кристаллическая соль. Если дать раствору постоять на холodu в течение нескольких часов, то можно, путем дальнейшего добавления эфира, получить еще немного соли. Вес промытой эфиром и высушеннной на воздухе соли составляет в обоих случаях немного более 70% количества, которое должно было бы получиться согласно теории. Соль очень слабо желтовата (почти бесцветна) и состоит из легких чешуек, обладающих жирным или перламутровым блеском. Под микроскопом — тонкие, часто разорванные резко полосатые пластинки, заостряющиеся под углом в 79—80°. Полученная как тем, так и другим способом соль чрезвычайно легко растворима в воде, а также растворяется, хотя и не очень легко, при встряхивании с холодным винным спиртом крепостью в 95° Траллеса. При сушении над серной кислотой кристаллы соли лишь незначительно теряют в весе. Однако, высушенная таким способом соль при 100° теряет, хотя и очень медленно,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \text{NH}_3$  (вычислено 17.79, найдено 17.82 и 17.93%); дальнейшей потери не происходит. В результате остаются желтые псевдоморфозы вещества состава Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$  (найдено 59.45% Pt и 21.71% Cl; вычислено 59.45 и 21.63).

0.8067 г вещества (высшенного над серной кислотой, полученного из платосемидиамминхлорида) потеряли при 100° 0.0547 г и дали 0.1493 г Pt и 0.2211 г AgCl  
0.8056 г того же вещества (полученного из платосемидиэтиламминхлорида) потеряли при 100° 0.0548 г

Вычислено:			Найдено:	
Pt	195	48.87	48.77	—
2Cl	71	17.79	17.88	—
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	71	17.79	17.82	17.93

Обе соли дают с хлороплатинитом калия одну и ту же зеленую двойную соль (полученная из платосемидиамминхлорида соль была анализирована Клеве), которая, образовавшись в теплом, довольно сильно солянокислом растворе, при охлаждении осаждается в виде розеток, состоящих из очень длинных (до нескольких сантиметров), тонких синезеленых игл, показывающих отчетливый диахроизм (|| слабо зеленоватожелтый цвет — синезеленый). Удивительно, что эта же двойная соль хлористой платины

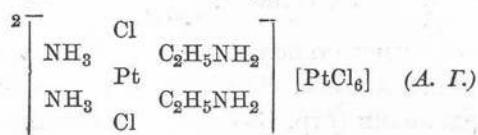
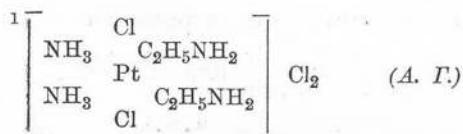
винного спирта Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$ . Напротив того, этилированная соль Магнуса дает смесь Pt:  $\frac{\text{e.e.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$  и Pt:  $\frac{\text{a.a.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$ .

Обе эти соли осаждаются абсолютным винным спиртом и, вероятно, то, что анализировал Гордон, и было смесью равных количеств этих солей. Более точных указаний относительно свойств своей соли Гордон не дает.

получается также при прибавлении по каплям к концентрированному раствору соли Pt:  $\begin{matrix} \text{a.a.Cl} \\ \text{e.e.Cl} \end{matrix}$  раствора чистой платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , причем безразлично, приготовлена ли соль из Pt:  $\begin{matrix} \text{a.a.Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  или из Pt:  $\begin{matrix} \text{e.e.Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ .

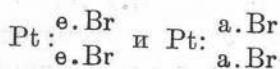
Это, повидимому, объясняется тем, что одновременно образуются соль  $\text{Cl}_2\text{Pt:} \begin{matrix} \text{a.a.Cl}^1 \\ \text{e.e.Cl} \end{matrix}$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ ; последнее соединение дает с избыточной исходной солью Pt:  $\begin{matrix} \text{a.a.Cl} \\ \text{e.e.Cl} \end{matrix}$  зеленую двойную соль хлористой платины. Если прибавить большее количество платинохлористоводородной кислоты, то зеленая соль постепенно превращается в краснокоричневые блестящие чешуйки, которые под микроскопом имеют вид тонких пластинок, сломанных под прямым углом или срезанных под углом в  $45^\circ$ . Вероятно, эти кристаллы принадлежат соли  $\text{Cl}_2\text{Pt:} \begin{matrix} \text{a.a.Cl} \\ \text{e.e.Cl} \end{matrix}, \text{PtCl}_4$ .<sup>2</sup>

Что касается полученной из платосемидиамминхлорида соли, то уже Клеве нашел, что она, при кипячении с иодистым калием, разлагается аналогично хлориду первого основания Рейзе, выделяя этиламин и аммиак, причем осаждается иодид Pt:  $\begin{matrix} \text{e.I} \\ \text{a.I} \end{matrix}$ . Я нашел, что полученная из платосемидиэтиламминхлорида соль разлагается совершенно так же, но я предпочел, во избежание возможных побочных реакций выделяющихся аминов с осаждающимся иодидом, разложить обе соли бромистоводородной кислотой. При кипячении с нею обе соли растворяются с образованием желтой жидкости, из которой, при дальнейшем нагревании на водяной бане, постепенно осаждается смесь желтой и краснокоричневой солей (последней меньше), трудно растворимых в разбавленной бромистоводородной кислоте. Если нагревать эту смесь с содержащей бромистоводородную кислоту водой, то краснокоричневая соль остается совершенно неизмененной, в то время как желтая растворяется и при охлаждении (что должно производиться, по возможности, без доступа воздуха) опять осаждается в виде папоротникообразных матовожелтого цвета агрегатов



почти прямоугольных пластинок, могущих достигать полусантиметра ширины. Немедленно после осаждения, эту соль надлежит отфильтровать и промыть сперва холодной водой, а затем винным спиртом, так как, подвергаясь действию кислой жидкости при доступе воздуха, она частично превращается в краснокоричневую соль (см. ниже). Воздушно-сухая желтая соль представляет собою платозобромид Pt:  $\frac{a \cdot Br}{e \cdot Br}$ . При 100° она либо совсем не теряет в весе, либо теряет ничтожные следы.

Она содержит 46.54% платины и 38.48% брома (вычислено 46.76 и 38.37). Что это соединение, а не смесь Pt:  $\frac{a \cdot Br}{a \cdot Br}$  и Pt:  $\frac{e \cdot Br}{e \cdot Br}$ , каковую дает изомерная ей соль Pt:  $\frac{a \cdot e \cdot Cl}{e \cdot a \cdot Cl}$  (как будет показано ниже), я доказал следующим образом: соль была растворена в водном этиламине, избыточный этиламин удалялся путем испарения в сильном токе воздуха. Полученная твердая бесцветная кристаллическая соль была растворена в воде, подкислена одной каплей разведенной соляной кислоты и затем обработана, при встряхивании, хлористым серебром. Фильтрат, будучи смешан с хлороплатинитом калия, дал однородную, бледнокрасную двойную соль хлористой платины, очевидно, Pt:  $\frac{a \cdot e \cdot Cl}{e \cdot e \cdot Cl}$ ,  $PtCl_2$ , в то время как смесь



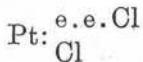
должна была бы здесь дать смесь красной соли Pt:  $\frac{e \cdot e \cdot Cl}{e \cdot e \cdot Cl}$ ,  $PtCl_2$  и зеленой соли Pt:  $\frac{a \cdot e \cdot Cl}{e \cdot a \cdot Cl}$ ,  $PtCl_2$  (ср. ниже).

Совершенно идентичной с полученной красной солью Магнуса оказалась соль, полученная мною из вышеописанного (см. стр. 190) желтого продукта нагревания платоэтилаинамминхлорида при 100°, а именно Pt:  $\frac{a \cdot Cl}{e \cdot Cl}$  путем растворения в этиламине и т. п.

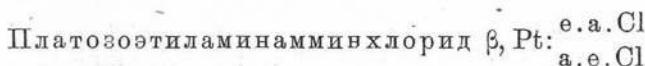
Вышеупомянутая коричневокрасная соль легко получается в больших количествах при повторном упаривании и новом разбавлении бромистоводородного маточного раствора соли Pt:  $\frac{a \cdot Br}{e \cdot Br}$  или попросту раствора безразлично каким способом полученной соли Pt:  $\frac{a \cdot a \cdot Cl}{e \cdot e \cdot Cl}$  в разведенной бромистоводородной кислоте при возможно большем доступе воздуха. Под влиянием действия кислорода воздуха здесь, совершенно так же, как при аналогичном пиридиновом соединении (стр. 180), образуется дипла-

тинаэтиламинамминбромид  $\text{Br}_3 \cdot (\text{Pt}_2 \cdot \text{e}_2 \cdot \text{a}_2) \cdot \text{Br}_4$ .<sup>1</sup> Последний при рассмотрении под микроскопом имеет обыкновенно вид ромбоидальных пластинок под углом приблизительно в  $81^\circ$ , которые сильно дихроичны (|| длинной диагонали оранжевого цвета, — темнокрасного). Анализ показал, что эта соль содержала 39.41% платины и 47.75% брома (вычислено 39.24 и 48.30). Повидимому, в ней в виде примеси содержалось небольшое количество желтой соли. Все же состав ее не может подлежать сомнению. В холодной воде эта соль нерастворима, в холодном же винном спирту слегка растворяется. Нужно исследовать, можно ли, исходя из подобных хлоридов и бромидов трехвалентной платины, получать соединения, соответствующие аммиакатам кобальта, хрома и родия.

Из этих опытов вытекает, что полученная из  $\text{Pt}:$   $\begin{array}{c} \text{a.a.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$  с этиламином соль идентична (а не изомерна) с солью, полученной из



с аммиаком.



1) Это соединение было уже получено Клеве из платозамминхлорида и этиламина, и я могу подтвердить его наблюдения во всех отношениях. Я получил это соединение путем растворения перекристаллизованного платозамминхлорида в водном этиламине и испарения фильтрата в условиях, описанных выше (стр. 189), причем соль уже при охлаждении выделяется в виде белых довольно трудно растворимых игл. После нейтрализации одной каплей разведенной соляной кислоты, тепловатый раствор был осажден абсолютным винным спиртом, причем соль после некоторого стояния, получилась в виде объемистой массы снежнобелых блестящих, как шелк, игл, длиною в несколько сантиметров, но очень тонких. Из маточного раствора может быть осаждено еще немнога соли того же вида с помощью эфира. В общем выход составляет более 90% вычисленного количества.

2) Соль точно такого же вида и примерно с таким же выходом получается из платозоэтиламинбромида путем растворения в горячем разбавленном аммиаке, испарения фильтрата досуха (причем бромид  $\text{Pt:} \begin{array}{c} \text{e.a.Br} \\ \text{a.e.Br} \end{array}$  постепенно выделяется в виде бесцветных призм), растворения в теплой воде, прибавления одной капли разведенной соляной кислоты, обменного

<sup>1</sup>  $\text{PtNH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}_3$ : представляет ли эта соль действительно соединение трехвалентной платины или продукт сочетания бромидов двух- и четырехвалентной платины — без дополнительных опытов сказать трудно (A. Г.).

разложения с хлористым серебром, упаривания освобожденного от брома фильтрата и осаждения еще теплой жидкости абсолютным винным спиртом. Полученные и тем и другим способом соли оказались абсолютно идентичными. Они обе безводны и не изменяются при 100°. С хлороплатинитом калия обе они дают ту же соль Магнуса (анализированную Клеве).

0.3273 г вещества (полученного 2-м способом и высушенного при 100°) дали 0.1638 г Pt и 0.2425 г AgCl

Вычислено:			Найдено:	
Pt	195	50.00		50.03
2Cl	71	18.21		18.22

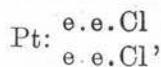
Последняя получается из горячего солянокислого раствора при остывании в виде длинных зеленых блестящих игл, оказывающихся при рассмотрении под микроскопом сильно исчерченными параллельно продольной оси и отчетливо дихроитичными (|| красноватожелтые, почти бесцветные, - темнозеленые). Прибавление по каплям платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$  к тепловатому раствору тотчас же вызывает образование той же двойной соли хлористой платины; повидимому, при этом происходит процесс, подобный вышеописанному (стр. 191). При прибавлении большего количества платинохлористоводородной кислоты, зеленые кристаллы постепенно превращаются в большие не совсем правильно образованные оранжевокрасные кристаллические зерна, которые, очевидно, идентичны, независимо от того, получена ли соль из Pt: a. Cl

или из Pt: e.Br .  
e.Br

При кипячении полученной из Pt: a. Cl соли с иодистым калием Клеве, против ожидания, получил иодид, содержащий много этиламина и 37.65% платины; он считал, что главной составной частью полученного продукта была таким образом соль Pt: e.I .  
e.I

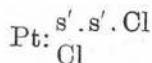
По соображениям, приведенным на стр. 191 внизу, я предпочел подвергнуть полученную из Pt: e.Br соль повторному выпариванию с бромистоводородной кислотой. При этом осаждается желтая трудно растворимая соль, которая все же может быть перекристаллизована из кипящей воды. Очищенная таким образом соль при рассмотрении под микроскопом оказывается состоящей отчасти из прямоугольных табличек, характерных для платозэтиламинбромида, отчасти же из других кристаллов, характерных для платозамминбромида. На самом деле, с одной стороны, анализ показал, что налицо имелась смесь (найдено 45.94% платины, 37.85 брома; в то время как для  $Pt(C_2H_7N)^{5/4}(H_3N)^{3/4}Br_2$  вычислено 46.01 и 37.74); с другой стороны, соль, после растворения в водном

этиламине, выпаривания досуха, прибавления одной капли разведенной соляной кислоты и настаивания с хлористым серебром, дала фильтрат, который содержал как

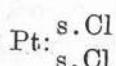


так и  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{e.a.Cl} \\ \text{a.e.Cl} \end{matrix}$  и соответственно этому дал две двойные соли хлористой платины, красную  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{e.e.Cl} \\ \text{e.e.Cl'} \end{matrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$  и зеленую  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{e.a.Cl} \\ \text{a.e.Cl} \end{matrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$ ; соли эти при нагревании с разведенной соляной кислотой могут быть (до некоторой степени) разъединены, так как зеленая соль растворяется первой, а при остывании фильтрата осаждается последней. Следует отметить, что иодид, полученный Клеве при кипячении с иодистым калием платодиаминхлорида, изготовленного из платозамминхлорида и этиламина, также по составу был близок к  $\text{Pt e}^{5/4} \text{ a}^{3/4} \text{ I}_2$  (найдено, по Клеве, 37.65% платины; вычислено 37.64).

Из всего сказанного с полной несомненностью следует, что и при применении столь родственных друг другу аминов, как этиламин и аммиак, получаются такие же результаты, как и при комбинации пиридин-аммиак. Чтобы установить это еще более твердо, я изучил свойства целого ряда полученных различными путями смешанных платодиаминовых солей, содержащих родственные друг другу амины. При этом я, однако, ограничился получением соответствующих солей Магнуса, ибо эти последние настолько характерны по своей окраске, способу выделения из раствора, кристаллической форме и другим свойствам, распознаваемым под микроскопом, что при сравнении солей, особенно полученных одновременно в один и тех же условиях, можно без всякого сомнения решить вопрос, идентичны ли они, а следовательно и те платодиаминовые соли, от которых они производятся, или нет. Хотя я изготавлял целый ряд смешанных платодиаминов, содержащих аммиак, метиламин, этиламин и нормальный пропиламин, мне ни разу не встречалось необходимости выделять соответствующие платодиаминхлориды, настолько определенные и несомненные результаты получались с солями Магнуса. Я думаю, что тем самым я с полной достоверностью доказал, что соединение типа  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{s.s.Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  с другим замещенным аммиаком  $s'$  и соединение



с амином  $s$  дает всегда один и тот же продукт  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{s.s.Cl} \\ \text{s'.s'.Cl} \end{matrix}$  и, что точно так же



$\text{c s'}$  и  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{s'.Cl} \\ \text{s'.Cl} \end{matrix}$  с  $s$  всегда дает одно и то же соединение  $\text{Pt: } \begin{matrix} \text{s.s'.Cl} \\ \text{s'.s.Cl} \end{matrix}$ , из ко-

торых последнее, однако, совершенно отлично от предыдущего. Результаты соответствующих опытов я здесь же приведу вкратце.

### Платопиридинэтиламинхлориды

1) Pt:  $\text{P.e.Cl}_{\text{e.e.Cl}}$ . Платосемидипиридинхлорид растворяется довольно-

легко при кипячении с водным этиламином; точно так же платосемидипиридинхлорид легко растворяется при кипячении с водным пиридином. В обоих случаях получается, очевидно, одно и то же соединение, так как при подкислении обеих жидкостей соляной кислотой и при прибавлении хлороплатината калия из обеих выделяются одинаковым образом блестящие розетки одной и той же коричневокрасной соли Магнуса, имеющие под микроскопом вид длинных, тонких пластинок, обычно сильно исчерченных параллельно продольной оси.

2) Pt:  $\text{P.e.Cl}_{\text{e.p.Cl}}$ . Платозопиридинхлорид растворяется хотя с некоторым трудом, но без остатка при кипячении с водным этиламином. Слегка подкисленный соляной кислотой раствор его с хлороплатинитом калия вскоре дает соль Магнуса краснокоричневого цвета, совершенно отличную от вышеупомянутой. Под микроскопом она имеет вид довольно больших, коротких и толстых прямоугольных табличек, обычно сильно исчерченных параллельно двум прилегающим друг к другу сторонам. Точно в том же виде получается соединение при легко происходящем растворении платозоэтиламина бромида в водном пиридине. Получающийся раствор фильтруют, подкисляют разбавленной соляной кислотой до явственно-кислой реакции (при этом еще сохраняется запах пиридина), встряхивают с хлористым серебром, фильтруют, затем добавляют соляной кислоты до исчезновения запаха пиридина и, наконец, приливают хлороплатинита калия.

### V. СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С МЕТИЛАМИНОМ

С метиламином опыты, к сожалению, не могут быть поставлены, как в предыдущих случаях, так как платосемидиметиламинхлорид, повидимому, не может быть приготовлен. Соответствующее аммиачное соединение получается только путем непосредственного соединения хлористой платины с аммиаком. Но в случае метиламина, в этих условиях, как показал уже Вюрц, получается только зеленая двойная соль, аналогичная соли Магнуса. Опыты с хлороплатинитом калия (лучше всего твердым) и водным метиламином дали мне тот же результат. Обильно осаждающаяся зеленая соль, промытая холодной водою, растворяется в горячей, сильно разведенной соляной кислоте (ср. стр. 186), не оставляя остатка платосемидиметиламинхлорида; при охлаждении раствора она почти количественно выкристаллизовывается обратно в виде серозеленых тонких игл,

длиною около сантиметра; которые явно дихроичны (|| красновато-желтые, почти бесцветные, - темнозеленые). Совсем такой же дихроизм показывает соль Магнуса в тонких иглах. Щелочной фильтрат от получения Pt:  $\text{m.m.Cl}^1$ ,  $\text{PtCl}_2$ , сильно подкисленный соляной кислотой, при долгом стоянии понемногу выделяет желтый осадок, состоящий, как видно невооруженным глазом, из ромбоидальных табличек; но и этот осадок не является искомым семидиамминхлоридом, так как его раствор в кипящей воде дает с иодистым калием черный кристаллический осадок. Несомненно, этот осадок представляет собой соединение четырех-, а не двухвалентной платины. Действительно, анализ показал, что желтый осадок соответствует хлориду Гро и таким образом является хлороплатиндиметиламинхлоридом,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt: m.m.Cl}^1$  (найдено 42.35% Pt, 30.70% Cl; вычислено 42.30 и 30.80), который получается путем окисления на воздухе солянокислого раствора Pt:  $\text{m.m.Cl}$ .

Наоборот, платозометиламинбромид Pt:  $\text{m.Br}$  и производящиеся от него смешанные соли Магнуса могут быть получены легко. С этой целью растворяют только-что описанную зеленую соль Pt:  $\text{m.m.Cl}^1$ ,  $\text{PtCl}_2$ , нагревая ее с водным метиламином. Выделения черного порошка при этом не наблюдается (ср. стр. 188). Бесцветный фильтрат сгущается на водяной бане и тут же повторно выпаривается с концентрированной бромистоводородной кислотой, причем платозометиламинбромид осаждается в виде желтого кристаллического порошка, подлежащего промывке водой, подкисленной бромистоводородной кислотой, и затем винным спиртом до полного удаления кислоты. Винный спирт слегка растворяет этот порошок. Будучи перекристаллизован из кипящей воды, в которой он растворяется с трудом, платозометиламинбромид образует желтые розетки из коротких прямоугольных призм, которые, однако, обычно образованы довольно неправильно.

При 100° соль почти не теряет в весе.

0.3608 г вещества (высушенного при 100°) дали 0.1680 г Pt и 0.8265 г AgBr

Вычислено: Найдено:

Pt	195	46.76	46.59
Br	160	38.37	38.50

### Платозометиламинамминхлориды

1) Pt:  $\text{a.a.Cl}$ . Платосемидиамминхлорид легко растворяется при нагревании в водном метиламине. Слегка подкисленный соляной кислотой

<sup>1</sup>  $[\text{Pt4mCl}_2] \text{Cl}_2$  (A. Г.)

подогретый фильтрат дает с хлороплатинитом калия при стоянии великолепный блестящий матовокрасный осадок из игл, длиною до нескольких сантиметров, которые при рассмотрении под микроскопом оказываются довольно широкими, но очень тонкими; обычно они косо срезаны или ограничены почти прямоугольной призмой. Они дихроичны (|| одной стороне призмы синефиолетовые, + коричневожелтые).

2) Pt:  $\frac{m.a.Cl}{a.m.Cl}$ . Приготовленная таким же способом, исходя из плато-замминхлорида, двойная соль хлористой платины образует матовый розовокоричневый осадок, состоящий из папоротникоподобных агрегатов или зубчатых игл, образованных срастанием маленьких ромбических табличек. Дихроизм незаметен, хотя кристаллы сравнительно велики. В таком же точно виде получается эта соль из платозометиламинбромида и аммиака с последующей обработкой хлористым серебром и т. д.

#### Платометиламинаэтиламиинхлорид

1) Pt:  $\frac{e.e.Cl}{m.m.Cl}$ . Получается из платосемидиэтиламиинхлорида и метиламина. Двойная соль хлористой платины представляется в виде бледно-красных, чрезвычайно тонких игл; даже после перекристаллизации из горячей, очень разбавленной соляной кислоты они так тонки, что цвет их под микроскопом различается лишь с трудом.

2) Pt:  $\frac{e.m.Cl}{m.e.Cl}$ . Однаково легко получается из Pt:  $\frac{e.Br}{e.Br}$  и метила-мина и из Pt:  $\frac{m.Br}{m.Br}$  и этиламина.

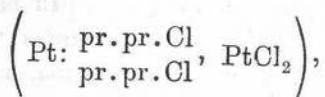
Оба способа изготовления дают совершенно одинаковую двойную соль хлористой платины в виде розовокрасных игл, цвет которых немного темнее, чем в случае Pt:  $\frac{e.e.Cl}{e.e.Cl}$ ,  $PtCl_2$ . Перекристаллизованная из горячей разведенной соляной кислоты, она образует розетки из блестящих игл, длиною до нескольких сантиметров, темного розовокрасного цвета с фиолетовым оттенком. При рассмотрении под микроскопом они оказываются плоскими, сильно исчерченными параллельно продольной оси. Им присущ очень слабо выраженный, еле заметный дихроизм.

#### VI. СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С НОРМАЛЬНЫМ ПРОПИЛАМИНОМ

Действие метиламина на хлористую платину приводит, главным образом, к возникновению соответствующей соли Магнуса; при этом не получается сколько-нибудь заметных количеств соли типа семидиаминхлорида. При действии на хлористую платину этиламина образуются в значительных количествах как соль Магнуса, так и семидиаминхлорид. Наконец, в случае пропиламина получается, главным образом, семидиамин-

хлорид, сопровождаемый лишь небольшим количеством соли типа Магнуса.

Если прибавить на холodu к раствору 10 г чистого хлороплатината калия в 100 куб. см воды 25 куб. см 33% водного раствора пропиламина, то спустя некоторое время выделяется желтый осадок, который сильно напоминает платосемидиэтиламинхлорид, но отличается от последнего более интенсивной желтой окраской. Под микроскопом этот осадок также представляется в виде кристаллических бородавок, но в этом случае они образованы лучше, так что их скорее всего можно обозначить как розетки состоящие из коротких неотчетливо-образованных призм. Через 24 часа осаждение — количественное, причем желтый семидипропиламинхлорид очень слабо загрязнен небольшой примесью красной соли



которая может быть удалена совершенно так же, как в случае этиламиновой соли (стр. 186). Выход чистого платосемидипропиламинхлорида составляет около 6.5 г. Эта соль представляет собой бледно-желтый кристаллический порошок, довольно трудно растворимый в кипящей воде и еще труднее растворяющийся в кипящей разбавленной соляной кислоте. При охлаждении он выделяется из раствора в виде бледно-желтых блестящих игл, под микроскопом оказывающихся плоскими, кососрезанными или заканчивающимися плоской горизонтальной призмой (Doma). При 100° воздушно-сухая соль почти не теряет в весе.

0.4046 г вещества (высушенного при 100°) дали 0.2059 г Pt и 0.3023 г AgCl

Вычислено:

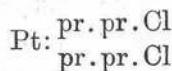
Найдено:

Pt	195	50.78	50.67
2Cl	71	18.49	18.48

Хотя продукты, заключавшиеся в фильтрате и в промывной жидкости, и не подвергались дальнейшему изучению, все же я приведу здесь результаты некоторых своих наблюдений, ибо они могут оказаться полезными для позднейших исследований. Щелочной фильтрат от приготовления Pt: pr.pr.Cl окрашен в желтый цвет. При слабом подкислении соляной кислотой он выделил небольшое количество желтого осадка, который, однако, не представляет собой платосемидипропиламинхлорида, ибо он совсем не растворяется в кипящей подкисленной HCl воде. Отфильтрованный от этого осадка раствор дал с хлороплатинитом калия красный осадок Pt: pr.pr.Cl, PtCl<sub>2</sub>, однако, в небольшом количестве (всего получено 0.8 г). Содержащая HCl промывная жидкость от промывания семидипропиламинхлорида выделила при охлаждении темножелтые иглы

весившие около 0.5 г и во всяком случае отчасти представлявшие собой семидиаминхлорид.

При кипячении с водным пропиламином платосемидипропиламинхлорид растворяется с образованием бесцветного раствора. При охлаждении этого раствора почти весь платодипропиламинхлорид



осаждается в виде прекрасно-образованных бесцветных четырех- или шестигранных призм, обычно заканчивающихся плоской горизонтальной призмой (Doma). Соответствующая двойная соль Pt:  $\text{pr.pr.Cl}_2$ , легче  $\text{pr.pr.Cl}$  получается, если профильтровать еще теплый раствор чистого платодипропиламинхлорида в раствор хлороплатината калия. Она выпадает в виде бледнокрасного кристаллического осадка, под микроскопом имеющего вид неважно образованных срастанием тонких игл розеток. Будучи перекристаллизована из горячей разбавленной соляной кислоты, эта соль имеет вид розовокрасных блестящих игл, отражающих свет с матово-розовым оттенком и обладающих отчетливым дихроизмом (|| очень слабый зеленоватожелтый цвет, -+ матовокрасный цвет). Соль содержит 50.65% Pt и 18.41% Cl (теория: 58.78 и 18.49).

Платодипропиламинхлорид при  $110^\circ$  медленно теряет пропиламин и становится желтым. Однако, как кажется, реакция протекает не гладко. При перекристаллизации очень трудно-растворимого продукта нагревания из кипящей воды, выделяется желтый осадок платозопропиламина (плохо-образованные, микроскопические, короткие прямоугольные таблички). Получить соответствующий бромид при кипячении платодипропиламина с юнистоводородной кислотой мне не удалось. Вероятно, это соединение очень быстро окисляется в кислой среде кислородом воздуха (ср. стр. 180 и 193), ибо выделяющаяся из раствора соль быстро принимает сначала окраску цвета ржавчины, затем чернокоричневую и в этом состоянии обнаруживает сильный дихроизм (|| почти бесцветно, -+ цвета гаванской сигары). Наоборот, платозопропиламиноид Pt:  $\text{pr.I}$  может быть легко получен по реакции Рейзе. Тепловатый раствор платодипропиламина тотчас же дает с иодистым калием почти бесцветный осадок косо-срезанных игл, обладающих алмазным блеском и, повидимому, представляющих собою платодипропиламиноид. Если же кипятить разбавленный раствор хлорида с избытком иодистого калия, то происходит выделение пропиламина и образуется зернистый кристаллический осадок платозопропиламиноида. Осадок этот совершенно нерастворим даже в кипящей воде и поэтому может быть ѿ промываем. В горячем спирту соль растворяется с желтым цветом. Добавление воды к этому раствору вызывает выпадение соли в виде светложелтых чешуек, под микроскопом

имеющих вид широких зубчатых папоротникообразных агрегатов. Выход — почти теоретический. При  $100^{\circ}$  соль почти не теряет в весе. Определение платины дало цифру  $34.34\%$  Pt (теория  $34.44\%$ ).

### Платопропиламинамминхлориды

1) Pt: a.a.Cl pr.pr.Cl. Это соединение может быть получено как взаимодействием платосемидиамминхлорида с пропиламином, так и платосемидипропиламина с аммиаком.

Солянокислый раствор соли дает с хлороплатинитом калия зеленого цвета осадок, состоящий из тонких игл. Приготовленное как одним, так и другим способом вещество при перекристаллизации из горячего подкисленного соляной кислотой раствора может быть получено в виде больших розеток из тонких, но по длине могущих достигать сантиметра, игл, которые, несмотря на тонкость, обнаруживают явственный дихроизм (|| красноватый цвет, почти бесцветный, -+ синекрасный). Соль очень похожа на соответствующую этиламиновую соль.

2) Pt: a.pr.Cl pr.a.Cl приготавлялась совершенно аналогично соответствующей этиламиновой соли (см. выше), а именно, либо из платозамминхлорида и пропиламина, либо из платозопропиламиноида и аммиака (с последующей обработкой хлористым серебром и т. д.). Приготовленная из полученных обоими методами препаратов двойная соль с хлористой платиной кристаллизуется в темнозеленых блестящих иглах, которые, в особенности если их выделять из горячих довольно сильно подкисленных соляной кислотой растворов, очень напоминают этиламиновый аналог. Так же, как и это последнее соединение, данная соль образует плоские, характеризующиеся полосатостью параллельно продольной оси кристаллы с заметным дихроизмом (|| красноватожелтый цвет, -+ темнозеленый).

### Платопропиламинметиламинхлориды

1) pr.pr.Cl m.m.Cl. Получается из платосемидипропиламина и метиламина.

Двойная соль с хлористой платиной осаждается на холodu в виде очень объемистого розовокрасного осадка, который под микроскопом имеет вид скученных агрегатов, состоящих из мельчайших иголочек, различимых только при большом увеличении. При увеличении в 500 раз соль представляется еще вполне аморфной. При перекристаллизации из горячей, сильно разбавленной соляной кислоты получаются бородавки цвета Erythraea Centaurium, под микроскопом столь же неясно кристаллические, как и неперекристаллизованная соль.

2)  $\text{Pt: pr.m.Cl}$ . Исходить ли из платозометиламинбромида и пропиламина, из платозопропиламиноиода и метиламина (с последующей обработкой хлористым серебром) или, наконец, из платозопропиламинхлорида и метиламина, всегда получается одно и то же соединение. Двойная соль этого соединения с хлористой платиной, будучи осаждена на хололу, состоит из бледнокрасных иголок, толщиной в волос; будучи же перекристаллизована из разбавленной соляной кислоты, представляется в виде карминовокрасного осадка, кристаллическая структура которого может быть различаема невооруженным глазом. Под микроскопом перекристаллизованная соль имеет вид хорошо образованных, повидимому, квадратных призм, заканчивающихся заостренной пирамидой. Иногда, однако, кристаллы представляются несколько искаженными, срастающимися в веретенообразные зубчатые агрегаты. Обнаруживает дихроизм:

- а) более толстые экземпляры: || темнокарминовокрасный цвет, + светлосероватокрасный цвет;
- б) более тонкие экземпляры: || слабокрасный цвет, + слабозеленый цвет.

### Платопропиламинэтиламинхлориды

1)  $\text{Pt: pr.pr.Cl}$ . Однаково хорошо получается из платосемидиэтиламинхлорида и пропиламинахлорида, а также из платосемидипропиламинхлорида и этиламина. Двойная соль с хлористой платиной представляет собой бледнокрасный кристаллический осадок; под микроскопом различны очень тонкие, часто срастающиеся в форме метелок иглы. При перекристаллизации из горячей, сильно разбавленной соляной кислоты, соль при охлаждении выделяется в виде очень объемистого розовокрасного осадка состоящего из пучков игл.

2)  $\text{Pt: pr.e.Cl}$ . Эта соль может быть получена из платозоэтиламинбромида и пропиламина (с последующей обработкой хлористым серебром) или из платозопропиламинахлорида и этиламина. Соединение представляет собой очень трудно-растворимую в холодной воде кристаллизующуюся в коротких четырех- или шестигранных призмах соль. Двойная соль с хлористой платиной имеет вид розовокрасных игл, с трудом растворяющихся в горячей подкисленной соляной кислотой воде и выделяющихся при охлаждении в форме несколько более темных розовокрасных игл. Иглы могут достигать значительной длины, но, вообще говоря, весьма тонки и часто бывают искривлены и разветвлены. Более толстые экземпляры обнаруживают заметный дихроизм (|| зеленоватожелтоваты, почти бесцветны, + светлофиолетового цвета).

Иногда зеленая, иногда красная окраска всех этих двойных солей с хлористой платиной (содей Магнуса), повидимому, не стоит в сколько-нибудь простом соотношении с их составом. Скорее, она должна быть связана с дихроизмом, который характерен для соединений этого типа. В частности, зеленые соли Магнуса всегда обнаруживают такой дихроизм: || красноватый цвет, -+ зеленоватый цвет, между тем как красные почти всегда показывают противоположное, а именно: || зеленоватый цвет, -+ красноватый.

Копенгаген.

Лаборатория Политехнической школы.

15 февраля 1886 г.