

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИРИДИНА С СОЛЯМИ КЛЕВЕ
И ЖЕРАРА

Исследование процесса замещения пиридином хлора во внутренней сфере комплексного соединения EnCl_4Pt , описанное нами в предыдущем выпуске Известий,¹ привело нас к мысли подробнее исследовать действие пиридина на хлористые соединения четырехвалентной платины. В качестве первых объектов мы взяли два геометрически изомерных неэлектролита: соль Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и соль Жерара $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$. Строение этих солей нужно считать установленным с достаточной степенью точности, а поэтому можно было заранее сделать предположения о ходе реакции с пиридином, исходя из предположения, что внедрение пиридина во внутреннюю сферу подчиняется правилу транс-влияния.

В соли Клеве молекула имеет три уязвимых пункта, а именно в ней в транс- положении к хлору находятся оба аммиака, а кроме того имеется еще и возможность замещения одного из транс-хлоров. Осуществление последней возможности было показано для неэлектролита $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ для процесса замещения хлора аммиаком и жирными аминами. На большую вероятность замещения пиридином хлора, а не аммиаков указывало также то обстоятельство, что в двухвалентной платине всегда идет преимущественное замещение в неэлектролитах типа $(\text{A})_2\text{PtCl}_8$ хлоров, а не аммиаков, независимо от геометрического строения этих неэлектролитов. На опыте, однако, получилось замещение в соли Клеве не хлора, но обоих аммиаков, т. е. было показано, что лабилизация аммиаков противодействующими хлорами идет так далеко, что получается несколько необычное направление реакции.

Сначала мы исследовали взаимодействие соли Клеве с пиридином на холода. Один грамм соли Клеве обливался 4 куб. см пиридина и раствор с осадком оставлялся на ночь. Уже сразу по прибавлении пиридина можно было заметить растворение соли Клеве в пиридине, так как количество соли уменьшалось и жидкость приобретала желтую окраску. Через ночь вся соль Клеве напело растворялась в пиридине. При разбавлении

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 11, 63.

водой пиридинового раствора выпал желтый осадок, предстательющий неизменную соль Клеве. Контрольный анализ на платину дал следующее:

0.0880 г соли дали 0.0458 г Pt; Pt = 52.04%, теория = 52.60%.

Следовательно на холода никакого взаимодействия соли Клеве с пиридином не происходит.

Для того, чтобы произошло внедрение пиридина оказалось достаточным нагревание на водяной бане, причем оказалось совершенно безразличным, производить ли сначала растворение соли в пиридине, а потом нагреть раствор или прилив пиридин сразу же нагреть смесь на водяной бане. В обоих случаях выпадает неэлектролит $(PyCl)_2Cl_2Pt$, нерастворимый в воде, пиридине и минеральных кислотах, благодаря чему явились возможность очень полно отмыть этот комплекс от всяких примесей. Кроме этой соли мы ничего не смогли выделить из маточного раствора. Приводим результат анализов:

| | | | | |
|----------|---------------|-------------------|--------------|-----------------|
| 0.1031 г | дали 0.0424 г | Pt; | Pt = 39.59% | теория = 39.39% |
| 0.0602 " | 0.0239 " | Pt; | Pt = 39.67 " | " = 39.39 " |
| 0.1008 " | 0.1142 " | AgCl; | Cl = 28.17 " | " = 28.69 " |
| 0.1642 " | 0.1496 " | CO ₂ ; | C = 24.80 " | " = 24.24 " |

0.2244 г дали 10.55 куб см N₂ при t° = 12.0°; H = 765 мм; N = 5.59% теория — 5.65%.

Направление реакции в сторону замещения аммиаков пиридинами имеет особый интерес из-за следующих стереохимических соображений: обычно в четырехвалентной платине реакция замещения происходит на координате возникшей вследствие окисления двухвалентной платины. Примером может служить хотя бы реакция перехода тетрамина Гро в пентамин: $(NH_3)_4Cl_2PtCl_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow (NH_3)_5ClPtCl_3$. Координата, на которой находятся оба хлора и на которой произошла реакция, возникла при окислении первого основания Рейзе по следующей схеме:

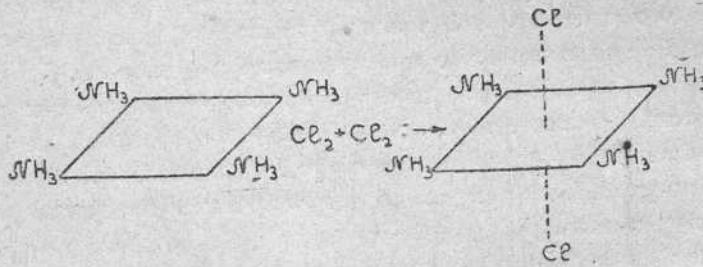


Схема 1.

Соль Клеве, получающаяся путем окисления соли Пейроне $(NH_3Cl)_2Pt$, имеет одну особенную координату (возникшую при окислении), которую на рисунке мы обозначаем пунктиром (см. схему 2).

Легкое реагирование заместителей этой координаты можно было бы приписать тому, что эта координата имеет большую длину по сравнению с двумя другими. Реакция же соли Клеве с пиридином, идущая на основ-

ных координатах, заставляет отвергнуть это предположение (сделанное между прочим Дрю) и принять правильность классических представлений А. Вернера, допускающих полную равнозначность всех координат во внутренней сфере.

Подтверждением такой полной симметричности внутренней сферы является действие пиридина на соль Жерара, имеющую строение

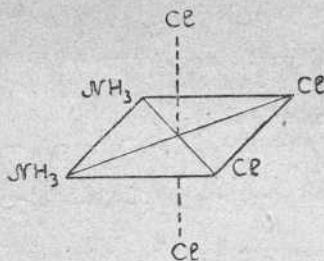
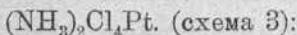


Схема 2.

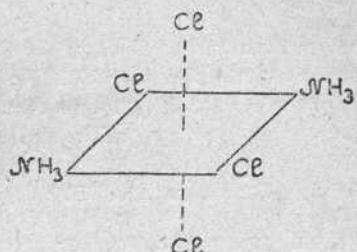


Схема 3.

Теория транс-влияния требует, для этой соли однозначного направления реакции, а именно замещения двух хлоров пиридинами, с переходом в цис-тетрамин, строение которого нужно принять следующим $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{PtCl}_2$ или в развернутом виде см. схему 4.

В этом случае должна прореагировать как координата, существовавшая до окисления в двухвалентной платине, так и новая возникшая после окисления (пунктирная), причем разница между ними оказаться не должно. На опыте окисления теории подтвердилось целиком, причем мы ни разу не могли заметить никаких признаков образования $\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$, т. е. замещения аммиаков пиридином. Если бы получалась эта пиридиновая соль, мы легко смогли бы ее обнаружить, так как она обладает еще меньшей растворимостью в воде, чем цис-изомер, получающийся из соли Клеве. Как и с солью Клеве на холода с безводным пиридином не происходит никакой реакции, но в отличие от соли Клеве, соль Жерара плохо растворяется в пиридине. При нагревании с пиридином на водяной бане в тех же пропорциях, какие мы применяли для реакции с солью Клеве, происходит полное растворение соли Жерара, причем разбавление водой пиридинового раствора не дает никакого осадка. Желтоватый осадок, получающийся при испарении пиридина, содержит вместо теоретических 36.90% Pt, от 36.49% до 35.40%. Следовательно, он в главной массе состоит из тетрамина, к которому подменяются какие-то продукты осмоления пиридина. Ввиду высокой растворимости

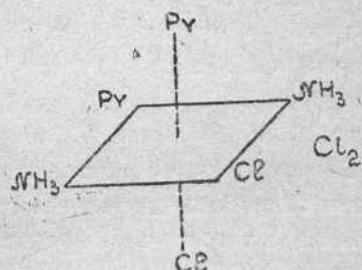


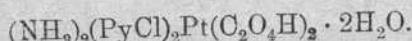
Схема 4.

римости эту соль неудобно перекристаллизовывать из воды. Для ее очистки мы растворяли в 50% водном спирте, а затем испаряли растворитель при комнатной температуре, так как при выпаривании на водяной бане происходит частичная редукция этой соли до двухвалентной пластины. Признаком такой редукции служит покраснение соли, обычно начинающееся на краях раствора. Тетрамин представляет собой бесцветные, хорошо образованные ромбические призмы, кристаллизующиеся с четырьмя молекулами воды, которая легко теряется при 110°. На открытом воздухе вода поглощается обратно, хотя не полностью.

0.0987 г потеряли в весе 0.0190 г; дали Pt — 0.0322 г; Pt на водную соль = 32.62%; Pt на безводную соль = 37.10%; H₂O = 12.06%; теория H₂O = 11.99%; Pt на водную соль = 32.48%; Pt на безводную соль = 36.90%;
 0.1148 г безводной соли дали 10.5 куб. см N₂ при t° = 18° и H = 772 мм; N = 10.90%; теория = 10.59%;
 0.096 г безводной соли дали 0.0511 г AgCl; Cl (свободн.) = 13.17%; теория = 13.40%.

При действии щелочей на холду на растворы тетрамина появляется пожелтение раствора, но не удается получить никаких осадков соответственных амидо-триаминов. Они не выпадают также и в присутствии анионов SO₄, NO₃, CH₃CO₂. Во всяком случае появление окраски указывает на наличие амидо-реакции.

Прибавление щавелевой кислоты к раствору тетрамина (не через чур слабому) сразу же дает осадок кислого оксалата состава



Оксалат довольно трудно растворим в воде, бесцветен и кристаллизуется в виде иголочек. При нагревании всего до 103° в течение 2 часов потеря в весе доходит до 7.15%, причем ощущается явственный запах пиридина. После 12 часов нагрева до 120—125° потеря в весе доходит до 30.75%, и после 20 часов при той же температуре достигает 31.51%. Следовательно теряется не только вода, но и пиридин, причем одновременно происходит еще и дальнейшее частичное разрушение комплекса, так как теоретическая сумма воды и пиридина равняется всего 29.0%.

0.1174 г дали 0.0340 г Pt; Pt = 28.96%; теория (для двухводной соли) = 29.05%.

Одна молекула щавелевой кислоты довольно точно оттитровывается едким натром (с фенолфталеином в качестве индикатора).

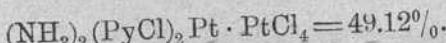
0.0853 г соли потребовали 1.85 куб. см NaOH; титра 0.005612; H₂C₂O₄ = 13.47%; теория = 13.39%.

Другим подтверждением наличия именно двух оксалато-групп в нашем комплексе могли бы оказаться данные титрования соли перманганатом, но, к сожалению, оказалось, что одновременно с оксалато-группой титруется и пиридин. На навеску 0.0813 г потребовалось 7.87 куб. см KMnO₄ титра 0.000821 г кислорода в 1 куб. см, откуда C₂O₄ = 43.60%, в то время

как теория $2\text{C}_2\text{O}_4 = 26.19\%$. А. Гринберг и Б. В. Птицын тоже отметили тот факт, что, при наличии пиридина в комплексах, визуальное титрование перманганатом делается невозможным из-за окисления последнего. Чтобы показать, что повышенная цифра на оксалат получилась из-за наличия пиридина, мы исследовали отношение к перманганату тетраминхлорида, причем оказалось, что и этот последний тоже титруется перманганатом. Оба эти обстоятельства, — титрование пиридина и его способность улетать из комплекса при нагревании до 120° , доказывают наличие большой подвижности пиридинов тетрамина, зависящей очевидно от особенности координаты $\text{Py} - \text{Cl}$.

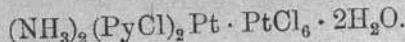
Определение щавелевой кислоты путем осаждения хлористым кальцием дало значительно сниженные цифры против теории, но во всяком случае дало уверенность в присутствии двух оксалато-групп в комплексе. 0.0925 г дали 0.0123 г CaO ; $\text{C}_2\text{O}_4 = 20.12\%$; теория = 26.19% .

Хлороплатинит калия с растворами тетраминхлорида дает телесного цвета осадок, содержащий 53.78% платины, тогда как теория для



Очевидно происходит восстановление тетрамина и осадок хлороплатинита представляет собой смесь.

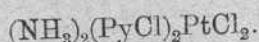
Хлороплатинат натрия Na_2PtCl_6 дает желтый кристаллический осадок мало растворимый в воде и спирте, имеющий состав



0.1025 г потеряли в весе при 120° за 2 часа 0.043 г и дали $\text{Pt} = 0.0441$ г; $\text{H}_2\text{O} = 4.19\%$; Pt на безводную соль = 44.91% ; Pt на водную соль = 43.03% ; теория $\text{H}_2\text{O} = 3.99\%$; Pt (безводная соль) = 45.08% ; Pt (водная соль) = 43.28% .

Для установления геометрического строения тетрамина нужно было доказать транс-положение аммиаков и цис-положение хлоров. Если первая задача могла быть нами выполнена легко, то вторая задача оказалась более сложной, так как теоретически возможно пять геометрически изомерных тетраминов состава (см. схему 5).

Из этих тетраминов только II и III имеют аммиаки в транс-положении; мы думаем, что нам удалось однозначно определить строение нашего тетрамина и доказать, что он имеет конфигурацию III таблицы 5 или



Оказалось, что при действии гидразинхлорида на наш тетрамин происходит с выделением газообразного азота восстановление до двухвалентной платины, причем получается желтый осадок, оказавшийся хлоридом второго основания Рейзе, давший следующий анализ:

0.0678 г дали 0.0443 г Pt ; $\text{Pt} = 65.33\%$; теория = 65.05% .

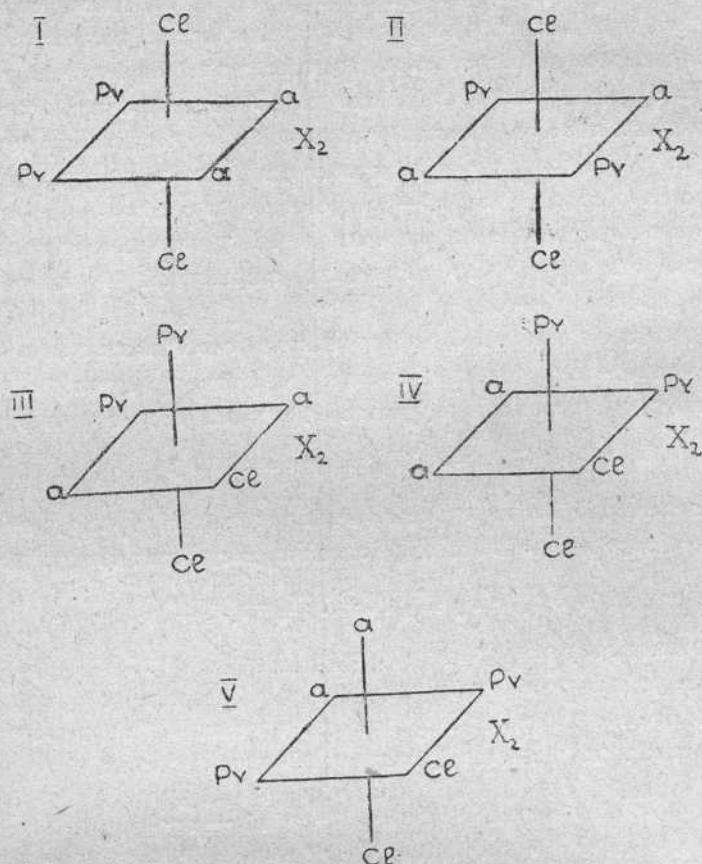


Схема 5.

Получение соли второго основания Рейзе, имеющей как известно аммиаки в транс-положении друг к другу, дает нам право сказать, что наш тетрамин имеет либо II или III конфигурацию. Очевидно соль второго основания Рейзе получилась по реакции:

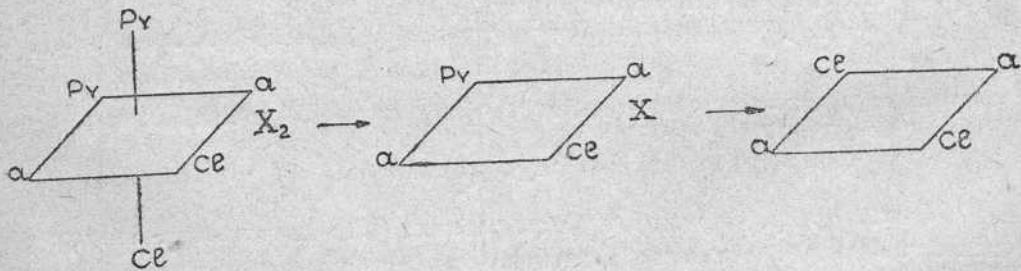


Схема 6.

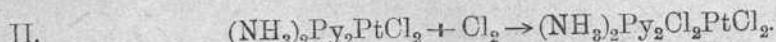
так как промежуточный триамин легко переходит во второе основание Рейзе. Чтобы сделать этот выбор мы синтезировали оба тетрамина, имею-

щие транс-дихлор-координату, т. е. I и II, оба эти тетрамина оказались отличными по свойствам от нашего, чем было доказано, что наш тетрамин действительно имеет конфигурацию III.

Тетрамин изомерный нашему, имеющий строение II, мы получили из соли второго основания Рейзе путем внедрения в нее пиридина по реакции:



с дальнейшим окислением двухвалентного тетрамина хлором по уравнению:



При осуществлении первой реакции мы не встретили никаких затруднений. Водный раствор пиридина взятого в полуторном избытке против теории нагревался на водяной бане до растворения соли второго основания Рейзе. Раствор отфильтровывался от незначительных примесей и упаривался до начала кристаллизации. По охлаждении выпавшая соль отфильтровывалась и промывалась спиртом. Выхода очень хорошие. Контрольный анализ дал следующее:

0.2786 г дали 0.1177 г Pt; Pt = 42.25%; теория = 42.33%.

При осторожном окисления газообразным хлором только до появления красной окраски раствора удается гладко получить и четырехвалентный тетрамин, кристаллизующийся как и изомер с четырьмя молекулами воды, хорошо кристаллизуется и менее растворим в воде, чем предыдущий изомер. Цвет его слегка желтоватый.

0.1078 г потеряли в весе 0.127 г и дали Pt = 0.0350; H₂O = 11.78%; Pt на гидрат = 32.47%; Pt на безводную соль = 36.80%; теория H₂O = 11.98%; Pt на гидрат = 32.48%; Pt на безводную соль = 36.90%

0.1202 г дали 0.0577 г Ag Cl; Cl активн. = 11.87%; теория = 11.80%

0.1817 " 0.1247 " Ag Cl; Cl = 23.42%; теория = 23.60%

0.1049 " 8.7 куб. см N₂ при t = 19° и H = 774 мм; N = 9.67%; теория = 9.31%

Если при окислении тетрамина пропустить избыток хлора, то независимо от того был ли взят для обработки хлором двухвалентный тетрамин или четырехвалентный — происходит сильное покраснение раствора, а затем при нагревании раствора выпадает красный осадок, дающий колеблющиеся результаты при анализе на платину: от 34.6% до 35.9%, содержание хлора тоже колеблется в нем около 33.00%. Отношение хлора к платине равно пяти, следовательно красный осадок является каким-то нестойким продуктом присоединения атома хлора к тетрамину. При просушке красного осадка происходит потеря хлора и пожелтение осадка. Природа этого соединения осталась для нас неясной. Легкость, с которой теряется хлор, заставляет предполагать, что лишний против теории хлор присоединяется „кристаллизационно“ и во всяком случае во внутреннюю сферу ком-

плекса не входит. Так же как и предыдущий тетрамин, тетрамин полученный из соли второго основания Рейзе со щавелевой кислотой дает осадок кислого оксалата состава $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{H}_2\text{O}$. Но этот оксалат отличается от оксалата из соли Жерара тем, что он несколько менее растворим в воде, а кроме того при нагревании до 110° не теряет пиридина, а только воду, и кристаллизуется не в иголочках, а в виде ромбических табличек.

0.0995 г потеряли в весе 0.0056 г и дали Pt = 0.0288; $\text{H}_2\text{O} = 5.60\%$; теория = 5.35%
 $\text{Pt} = 28.95\%$; теория = 29.04% .

При титровании едким натром, если титрование вести быстро, то получается почти количественно одна молекула щавелевой кислоты:

0.1914 г потребовали 4.25 куб. см NaOH титра 0.005612; $(\text{COOH})_2 = 13.96\%$; теория = $= 13.35\%$.

Если титрование вести медленно, то вследствие гидролиза внутрисферного хлора едкого натра идет заметно больше теоретического количества:

0.1868 г потребовали 4.9 куб. см NaOH; $(\text{COOH})_2 = 16.56\%$; теория = 13.89% .

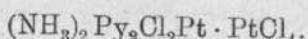
Титрование перманганатом дало тоже повышенное содержание щавелевой кислоты, но гораздо менее высокое, чем для изомерного тетрамина (из соли Жерара), а именно 33.40% против 26.19% теории. Следовательно и в этом случае происходит окисление пиридина перманганатом, но оно идет гораздо туже, чем окисление пиридина в изомерной соли, что указывает на меньшую подвижность пиридина в тетрамине из соли Рейзе совершенно согласующуюся с термической стойкостью соли.

Осаждение щавелевой кислоты идет далеко не полностью, но дает полную уверенность в наличии двух оксалато-групп:

0.24822 дали 0.0847 г CaO; $\text{C}_2\text{O}_4 = 21.98\%$; теория = 26.19% .

Взаимодействие со щелочью дает сначала переход в средний оксалат, растворимый в воде, а далее получается пожелтение раствора, видимо из-за амидо-реакции, но осадка амидотриамина не получается.

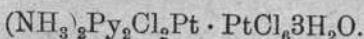
Хлороплатинит калия дает шоколадный кристаллический осадок, отвечающий составу:



0.1396 г дали 0.0688 г Pt; Pt = 49.28% ; теория = 49.12% (воды нет).

В этом сказывается резкое отличие тетрамина из второго основания Рейзе от тетрамина из соли Жерара, дающего смесь своим составом, указывающую на восстановление тетрамина.

Хлороплатинат натрия с растворами тетрамина дает желтый мелкокристаллический осадок трехводного гидрата, отвечающий составу



0.1164 г потеряли в весе 0.0068 г и дали платины 0.0493 г; $\text{H}_2\text{O} = 5.84\%$; $\text{Pt} = 42.36\%$; теория $\text{H}_2\text{O} = 5.87\%$; теория $\text{Pt} = 42.36\%$.

Обладая сравнительно небольшими отличиями от своего изомера в ионных реакциях, тетрамин из соли Рейзе имеет достаточно резкие отличия в смысле внутрисферных реакций: не только платинит и оксалат ведут себя резко-отлично от изомера, но и процесс восстановления гидразин-хлоргидратом течет совершенно иначе. Первым продуктом восстановления получается двухвалентный тетрамин $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2$, который

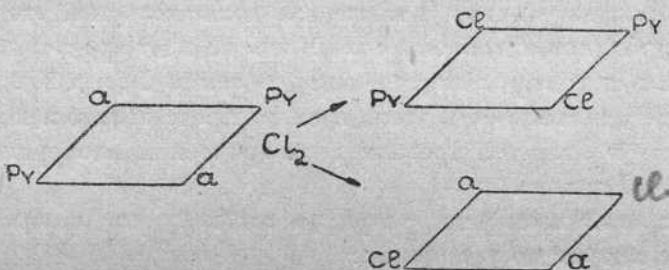


Схема 7.

далее с избытком соляной кислоты расщепляется по двум направлениям оба эти неэлектролита мало растворимые в воде выпадают вместе при кипячении четырехвалентного тетрамина с гидразинхлоргидратом, причем в смеси содержится примерно 84.00% $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и 16% $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ соответственно анализу, давшему 62.4% Pt.

Иергенсен, расщепляя этот же тетрамин соляной кислотой получил другие пропорции для смеси неэлектролитов, а именно 81% $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и 19% $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Расхождение с результатами Иергенсена, объясняется попросту разной концентрацией кислоты, употребленной для расщепления нами и Иергенсеном. В растворе после осаждения смеси неэлектролитов остается тетрамин $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2$, дающий с хлороплатинатом матово-розовый осадок хлороплатината $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Pt} \cdot \text{PtCl}_4$, отвечающий в точности написанной формуле, что видно из анализа:

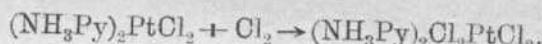
0.1404 г дали Pt — 0.0755 г; Pt = 53.80%; теория = 53.91%.

Чтобы показать, что наш хлороплатинат действительно имеет транс-строение, а вместе с тем доказать, что при обратном восстановлении не получается перемены места аминов, мы синтезировали заведомый хлороплатинат транс-тетрамина, действуя хлороплатинатом калия на двухвалентный тетрамин $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2$. Осадок хлороплатината получился совершенно сходный по внешнему виду с хлороплатинатом, полученным

путем восстановления четырехвалентного тетрамина и вполне отвечающий описанию Нергенсена. Чтобы доказать их тождество, мы произвели определение растворимости обоих тетраминов при 25°. Растворимость платинита, полученного непосредственно из второго основания Рейзе оказалась равной 0.012%, растворимость платинита, полученного восстановлением из четырехвалентного тетрамина — 0.014%.

Все три продукта восстановления доказывают с несомненностью принадлежность этого тетрамина к классу транс-дихлортетраминов и одновременно отличают его от тетрамина, полученного нами из соли Жерара. Так как теоретически возможны только два тетрамина, имеющие амиаки в транс-положении, то мы можем считать геометрическое строение обоих тетраминов доказанным однозначно. Для большей уверенности в пригодности метода восстановления для определения геометрической конфигурации дипиридиновых тетраминов, а также для доказательства, что реакция замещения пиридином амиаков в соли Клеве не идет предварительно через тетрамин, мы синтезировали тетрамин строения I (стр. 10). Кроме того, наличие в действительности этого изомера представляло некоторый интерес, так как он является третьим геометрическим изомером возможным по теории А. Вернера.

Этот третий изомерный тетрамин мы получили окисляя тетрамин Нергенсена хлором по уравнению:



При этом при избытке хлора получаются какие-то малорастворимые в воде продукты, имеющие цвета от красного до желтого. В этих продуктах азота меньше, чем полагается для тетрамина, а хлора больше четырех атомов, т. е. происходит то же самое, что и при окислении транс-тетрамина. Процентное содержание платины в этих осадках колеблется от 46.40% до 39.11%. Окисляя двухвалентный тетрамин хлором по возможности избегая избытка последнего, нам удалось свести осадок, выпадающий сразу до минимума. Затем упаривши раствор до густоты сиропа, мы получили кристаллический четырехвалентный тетрамин через 25 дней стояния этого раствора. Из-за сильной растворимости этого тетрамина получить его в совершенно чистом состоянии затруднительно, но у нас не осталось сомнения, что мы его получили, правда с небольшой примесью каких-то продуктов восстановления.

0.1016 г дали 0.0370 г Pt; Pt = 37.40%; теория = 36.90%

0.0845 г „ 0.0518 „ AgCl; Cl = 15.20%; теория Cl (свободного) = 13.40%

(Определение свободного хлора дает несколько повышенный результат из-за адсорбции комплекса на хлористом серебре, вместо белого осадка хлористого серебра получается осадок желтого цвета).

Ионные реакции этого третьего изомерного тетрамина сильно отличаются от реакций обоих тетраминов. Щавелевая кислота не дает осадка

даже в концентрированных растворах. Хлороплатинит калия дает розово-оранжевый осадок, соответствующий по составу и свойствам двухвалентной соли Магнуса $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Pt} \cdot \text{PtCl}_4$ следовательно происходит редукция до двухвалентной платины. Хлороплатинит натрия Na_2PtCl_6 никакого осадка не дает.

Продукты восстановления тетрамина хлористо-водородным гидразином указывают на правильность принятой нами геометрической конфигурации. При нагревании раствора тетрамина с гидразином получается желтый осадок смешанный транс-соли Иергенсена состава $\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}$; контрольное определение платины дало следующий результат:

0.0799 г дали 0.0822 г Pt; Pt = 42.99%; теория Pt = 42.88%.

Этот диамин, очевидно, получился путем действия соляной кислоты на двухвалентный тетрамин по реакции

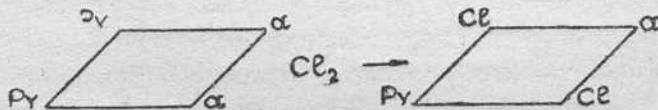


Схема 8.

Наличие диамина Иергенсена с несомненностью доказывает, что в четырехвалентном тетрамине имеется группировка $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Pt}$, что подтверждается нахождением в растворе двухвалентного тетрамина розовинкшего по уравнению

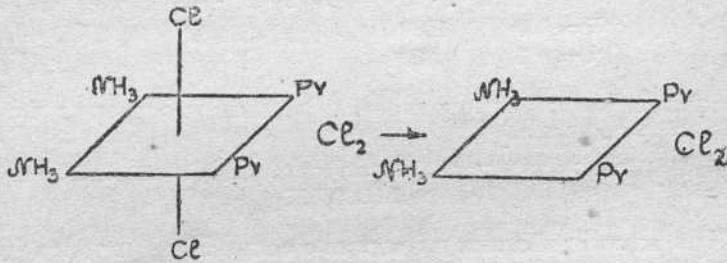


Схема 9.

Прибавление раствора хлороплатинита калия к маточному раствору после отделения диамина сразу же вызывает осадок оранжево-розовой соли Магнуса, состава $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Pt} \cdot \text{PtCl}_4$.

0.1272 г дали 0.0684 г Pt; Pt = 53.77%; теория = 53.91%.

Чтобы доказать тождество этого хлороплатинита с солью Магнуса, полученной из заведомых ионов $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Pt}^{++}$ и PtCl_4^- , мы воспользовались методом растворимости. Для получения хлорида $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{PtCl}_2$, мы обрабатывали 1 г соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ водным раствором пиридина,

взятого в количестве 2 г. После подкисления соляной кислотой мы осаждали соль Магнуса раствором хлороплатинита калия. Контрольное определение платины дало:

0.1695 г дали 0.0915 г Pt; Pt = 58.91%, теория Pt = 58.91%.

Определение растворимости показало полное тождество обоих хлороплатинитов: растворимость хлороплатинита из соли Пейроне оказалось равной 0.144%, в то время как растворимость хлороплатинита из тетрамина — 0.146%.

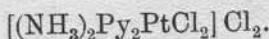
В заключение проводим величины электропроводностей некоторых полученных нами соединений, определение которых любезно выполнено С. И. Хорунженковым:

| | | | |
|--|-------|-------|-------|
| $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| V = 500 | 1000 | 2000 | 4000 |
| μ = 232.0 | 237.0 | 242.0 | 245.0 |
| $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| V = 4000 | 8000 | | |
| μ = 225 | 228 | | |
| $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| V = 500 | 1000 | 2000 | 4000 |
| μ = 315.5 | 353.5 | 369.6 | 408.7 |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt} \cdot \text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| V = 2000 | 4000 | | |
| μ = 210 | 213 | | |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| V = 500 | 1000 | | |
| μ = 301 | 310 | | |

Величины электропроводностей вполне подтверждают принятые нами формулы строения.

ВЫВОДЫ

- При взаимодействии пиридина с солью К здесь происходит замещение амиаков, с образованием $(\text{PyCl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.
- При тех же самых условиях пиридин, при действии на соль Жепара, замещает два хлора с образованием $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{PtCl}_2$.
- Взаимодействие с пиридином может служить качественной реакцией на эти соли.
- Получены три геометрических изомера тетрамина состава



(Поступило в редакцию 25 марта 1984 г.)