

Анализ. 0.0987 г потеряли в весе 0.0190 г; дали Pt 0.0322 г; Pt на водную соль — 32.62%, на безводную соль — 37.1; $H_2O = 12.06\%$, теор. $H_2O = 11.99\%$; Pt на водную соль — 32.48%, на безводную соль — 36.9%.

0.1148 г безводной соли дали 10.5 см³ азота при температуре 13° и давлении 772 мм; азота — 10.9%; теор. азота — 10.59%.

0.0960 г безводной соли дали 0.0511 г хлористого серебра; свободного хлора — 13.17%; теор. — 13.4%.

Таким образом, полученное вещество точно совпадает по анализу с тетрамином $(NH_3)_2(PtCl_2)_2$.

При действии щелочей на раствор тетрамина выделить амидотриамин не удается; при этом происходит только пожелтение раствора. Появление окраски указывает на наличие у этого тетрамина амидо-реакции. При действии щавелевой кислоты на растворы тетрамина выделяется осадок кислого оксалата состава: $(NH_3)_2(PtCl_2)_2Pt(C_2O_4H)_22H_2O$; оксалат кристаллизуется в виде иголочек. При нагревании до 103° в течение 2 часов потеря в весе доходит до 7.45%, причем ощущается запах пиридина. После 12 часов нагревания при 120° потеря в весе доходит до 30.75%. Следовательно, теряется не только вода, но и пиридин, причем одновременно идет частичное разрушение комплекса, так как сумма воды и пиридина составляет всего 29%. Избыток щавелевой кислоты против средней соли легко оттитровывается едким натром. 0.0853 г соли потребовали 1.85 см³ NaOH титра 0.005612 ($H_2C_2O_4$) = 13.47; теоретич. — 13.39. Другим подтверждением наличия двух оксалато-групп могло быть титрование перманганатом. К сожалению, оказалось, что одновременно с титрованием оксалато-группы происходит окисление перманганатом пиридина; поэтому получаются повышенные против теории числа. Навеска 0.0813 г потребовала для своего титрования 7.87 см³ KMnO₄ титра 0.000821 г кислорода в 1 см³, откуда $C_2O_4 = 43.6\%$, в то время как теория $2C_2O_4 = 26.19\%$. В своих работах по титрованию перманганатом комплексных соединений платины А. А. Гринберг и Б. В. Птицын (16) тоже отмечают, что при наличии пиридина в комплексе титрование перманганатом этого комплекса делается невозможным из-за окисления пиридина.

Для доказательства того, что в оксалате титруется и пиридин, было исследовано титрование перманганатом не оксалата, а самого тетраминхлорида, причем оказалось, что и он титруется перманганатом. Это может произойти только благодаря тому, что титруется пиридин. Легкая окисляемость пиридина и его способность улетать при нагревании до 120° доказывает наличие подвижности пиридинов в тетрамине.

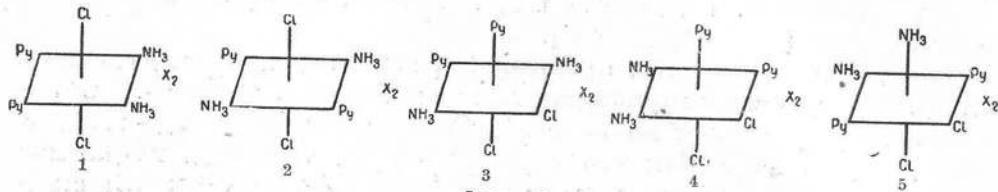
При взаимодействии тетраминхлорида с хлорплатинатом натрия выпадает желтый кристаллический осадок, имеющий состав $[(NH_3)_2(PtCl_2)_2Pt] [PtCl_3]2H_2O$.

Анализ. 0.1025 г потеряли в весе при 120° за 2 часа 0.0430 г и дали Pt 0.0441 г; $H_2O = 4.19\%$; Pt на безводную соль — 44.91%, Pt на водную соль — 43.03%. Теор. $H_2O = 3.99\%$; Pt на безводную соль — 45.08%; Pt на водную соль — 43.28%.

При действии хлорплатинита калия на раствор тетраминхлорида получается осадок телесного цвета. Результаты анализа показывают, что при этом получается смесь хлорплатинитов, так как при этом, возможно,

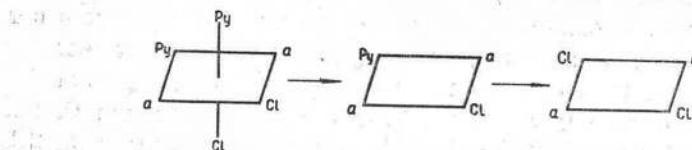
происходит восстановление до двухвалентного тетрамина. Процент платины в полученном хлорплатините составляет 53.78, в то время как теоретически для $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4] = 49.42\%$.

Для установления геометрического строения тетрамина нужно было доказать транс-положение аммиаков и цис-положение хлора. Теоретически возможны пять геометрических изомерных тетраминов, тождественных с нашим по составу:



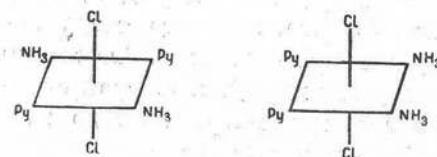
Фиг. 12.

Из всех пяти возможных геометрических изомеров только второй и третий имеют аммиаки в транс-положении. При действии гидразин-хлорида на наш тетрамин происходит восстановление до двухвалентной платины и выделяется желтый осадок хлорида второго основания Рейзе. Полученная при восстановлении соль 2-го основания Рейзе, имеющая аммиак в транс-положении, указывает, что наш тетрамин имеет конфигурацию 2 или 3. Соль 2-го основания Рейзе получилась при восстановлении по следующей схеме:



Фиг. 13.

Для доказательства наличия в нашем тетрамине цис-положения хлоров нами были синтезированы оба возможные по теории транс-дихлортетрамина (фиг. 14). Оба эти тетрамина оказались отличными по своим



Фиг. 14.

свойствам от нашего тетрамина, чем было доказано, что в нашем тетрамине хлор находится в цис-положении.

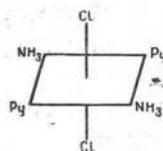
Второй, изомерный нашему тетрамин строения транс-диамин, трансдипиридин, транс-дихлор, имеющий координационную формулу, показанную

на фиг. 15, был получен из соли 2-го Рейзе путем внедрения в него пиридина с образованием тетрамина и с последующим окислением этого тетрамина хлором до четырехвалентного:

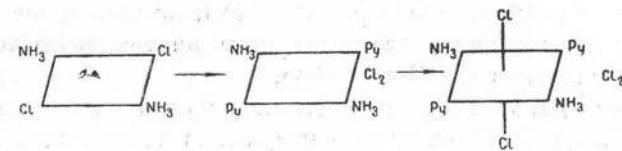
- 1) $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{Py} \rightleftharpoons (\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2;$
- 2) $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2.$

Водный раствор пиридина, взятый в избытке, нагревался на водяной бане с солью 2-го Рейзе до полного ее растворения. Раствор упаривался и по охлаждении выделялся двухвалентный тетрамин. При осторожном

окислении хлором этого тетрамина легко получить четырехвалентный тетрамин, который кристаллизуется с четырьмя молекулами воды. Цвет тетрамина желтоватый.



Фиг. 15.



Фиг. 16.

Анализ. 0.1078 г потеряли в весе 0.0127 г и дали Pt 0.0350 г; H_2O — 11.78%; Pt на водную соль — 32.47%, на безводную соль — 36.80%. Теор.: H_2O — 11.98%, Pt на водную соль — 32.48%, на безводную — 36.9%.

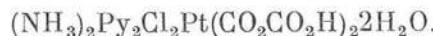
0.1202 г дали 0.0577 г хлористого серебра; хлора свободного — 11.87%; теор. — 11.80%.

0.1370 г дали 0.1247 г хлористого серебра; хлора общего — 23.42%; теор. — 23.6%.

0.1049 г дали 8.7 см³ азота при температуре 19° и давлении 774 мм; азота — 9.65%; теор. — 9.31%.

Если при окислении двухвалентного тетрамина пропустить избыток хлора, то происходит покраснение раствора; при нагревании раствора получается красный осадок, дающий колеблющийся результат при анализе на платину от 34.6 до 35.9%. Отношение хлора к платине в этом соединении равно 5 : 1. Следовательно, при избытке хлора происходит какое-то нестойкое присоединение хлора к тетрамину. При высушивании этого соединения происходит потеря хлора. Легкость потери хлора при просушивании указывает, что пятый хлор здесь присоединился кристаллизационно, т. е. во внешней сфере.

При действии щавелевой кислоты на этот тетрамин получается осадок кислого оксалата состава



В отличие от оксалата, полученного из предыдущего тетрамина соли Жерара, этот оксалат при нагревании до 110° не теряет пиридина, а теряет только воду. Этот оксалат кристаллизуется в виде ромбических табличек в отличие от предыдущего оксалата, который кристаллизуется в виде иголочек.

Анализ. 0.0995 г потеряли в весе при нагревании 0.0056 г и дали Pt 0.0288 г; H_2O — 5.6%; теор. — 5.35%. Pt — 28.95%, теор. — 29.04%.

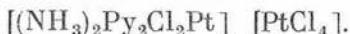
При титровании едким натром титруется количественно одна молекула щавелевой кислоты.

Анализ. 0.0944 г потребовали 4.25 см³ NaOH титра 0.005612 (COOH) — 13.96%; теор. — 13.39%.

Если титрование вести медленно, то благодаря гидролизу внутрисферного хлора получаются повышенные цифры.

Титрование перманганатом дало повышенное содержание щавелевой кислоты, но гораздо меньшее, чем для изомерного тетрамина, именно 33.4% против теор. 26.19%. Это указывает, что и в данном случае идет окисление пиридина перманганатом, но окисление пиридина в изомерной соли идет лучше, что указывает на меньшую подвижность пиридина в тетрамине соли 2-го Рейзе.

При действии хлороплатинита калия на хлорид-тетрамин получается в отличие от изомерного тетрамина хлороплатинит состава:

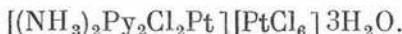


Хлороплатинит шоколадного цвета.

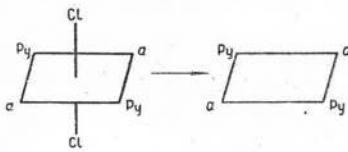
Анализ. 0.1396 г дали 0.0698 г Pt; Pt 49.28%; теор. — 49.12%.

Получение хлороплатинита такого состава резко отличает тетрамин, полученный из 2-го Рейзе, от тетрамина, полученного из соли Жерара и дающего смесь хлороплатинита двухвалентной и четырехвалентной платины.

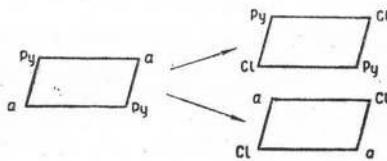
С Na_2PtCl_6 дает желтый кристаллический осадок состава



Еще более резко оба изомера различаются по реакции восстановления хлористоводородным гидразином. Сначала идет восстановление до двухвалентного тетрамина, а затем часть тетрамина расщепляется избытком соляной кислоты, образуя смесь двух солей, выпадающих в осадок. В смеси содержится примерно 84% $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и 16% $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ соответственно анализу, давшему 62.4% платины (фиг. 17 и 17а).

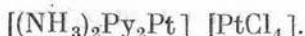


Фиг. 17.



Фиг. 17а.

Иёргенсен (17), расщепляя этот же тетрамин соляной кислотой, получил другие пропорции, 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 Иёргенсена в относительном количестве продуктов реакции объясняется разной концентрацией кислот, употребленных для расщепления. После восстановления хлороплатинит калия осаждает из раствора розовый осадок соли типа Магнуса состава:



Чтобы показать, что наш хлороплатинит действительно имеет транс-строение и при восстановлении не происходит обмена местами у аминов, был синтезирован хлороплатинит транс-тетрамина действием хлороплатинита калия на $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2$. По внешнему виду оба хлороплатинита совершенно сходны. Для доказательства тождества этих хлоро-

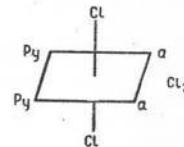
платинитов было произведено определение растворимости обоих при 25°. Растворимость платинита, полученного при восстановлении из четырехвалентного тетрамина, равна 0.014, а платинита, полученного непосредственно из 2-го Рейзе, — 0.012.

Процесс восстановления показывает, что этот тетрамин относится к транс-дихлор-тетрамину, так как только два тетрамина могут иметь амиаки в транс-положении. Таким образом, строение этих тетраминов можно считать доказанным.

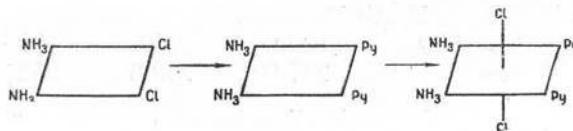
Для доказательства, что реакция замещения пиридином амиаков в соли Клеве не идет предварительно через тетрамин, был синтезирован тетрамин такого строения (фиг. 18). Получение этого тетрамина представляло также интерес, так как он является третьим изомером, возможным по теории Вернера.

Третий изомер строения $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{PtX}_2$ был получен, исходя из соли Пейроне, в которую вначале были введены два пиридина, а затем полученный тетрамин был окислен хлором (фиг. 19).

Окисляя двухвалентный тетрамин без избытка хлора, можно получить четырехвалентный тетрамин без побочных продуктов. Раствор тетрамина выделяет твердую фазу только через 25 дней стояния после упаривания до густоты сиропа. Большая растворимость этого тетрамина не дает возможности вести



Фиг. 18.



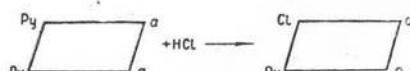
Фиг. 19.

перекристаллизацию этого тетрамина, и поэтому получение его в совершенно чистом виде затруднительно.

Анализ. 0.1016 г дали 0.0370 г Pt; Pt 37.4%; теор. — 36.9%.

0.0845 г дали 0.0518 г хлористого серебра; хлор свободный — 15.2%; теор. хлор свободный — 13.4% (повышенный результат на хлор происходит благодаря абсорбции комплекса на хлористом серебре).

Ионные реакции этого тетрамина резко отличают его от двух предыдущих изомерных тетраминов. Щавелевая кислота не дает осадка. Хлороплатинат не дает осадка. Хлороплатинит калия дает соль Магнуса состава $[(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.



Фиг. 20.

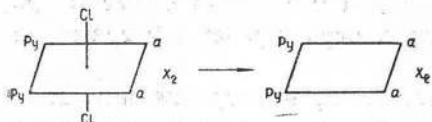
Следовательно, здесь происходит восстановление до тетрамина двухвалентной платины.

Восстановление хлористоводородным гидразином дает в качестве вторичного продукта смешанную соль Иёргенсена состава $\text{PyNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Анализ. 0.0799 г дали 0.0322 г Pt; Pt — 42.99%; теор. — 42.83%.

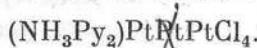
Получение в качестве вторичного продукта смешанной соли Иёргенсена указывает, что она получается действием соляной кислоты на первичный продукт восстановления — тетрамин двухвалентной платины.

Получение смешанного соединения Иёргенсена показывает, что при восстановлении сначала получается тетрамин по реакции, изображенной на фиг. 21.



Фиг. 21.

При действии хлороплатинита калия на маточный раствор после восстановления получается оранжевый осадок соли типа Магнуса, состава:



Анализ. 0,1272 г дали 0,0684 г Pt; Pt — 53,77%.

Для доказательства тождества этого хлороплатинита с хлороплатинитом, полученным из ионов $(NH_3Py)_2Pt^{++}$ и $PtCl_4$, был использован метод растворимости. Тетрамин, полученный непосредственно из соли Пейроне, и наш тетрамин, полученный после восстановления, показали одинаковую растворимость.

Для того, чтобы еще больше подтвердить строение наших изомеров, были определены величины электропроводности целого ряда их солей, которые показали полную приемлемость принятых нами координационных формул для этих соединений.

1)	$[(NH_3)_2Py_2Cl_2Pt]Cl_2 \cdot 4H_2O$			
	V = 500	1000	2000	4000
	M = 232,0	237,0	242,0	242,0
2)	$[(NH_3)_2Py_2Cl_2Pt][PtCl_6] \cdot 3H_2O$			
	V = 4000	8000		
	M = 225	228		
3)	$[(NH_3)_2Py_2Cl_2Pt][CO_2CO_2H] \cdot 2H_2O$			
	V = 500	1000	2000	4000
	M = 315,5	353,5	369,6	403,7
4)	$[(NH_3)_2(PyCl)_2Pt][PtCl_6] \cdot 2H_2O$			
	V = 2000	4000		
	M = 210	213		
5)	$[(NH_3)_2(PyCl)_2Pt][CO_2CO_2H] \cdot 2H_2O$			
	V = 500	1000		
	M = 301	310		

О ДЕЙСТВИИ ПИРИДИНА НА ЭТИЛЕНДИАМИН-ПЛАТОХЛОРИД

Значительный интерес представляла реакция взаимодействия пиридина с этилендиамин-платохлоридом, имеющим ту же конфигурацию, что и соль Клеве (фиг. 22). Нужно было выяснить, скажется ли при действии пиридина на эту соль присутствие цикла во внутренней сфере, т. е. будет ли иметь отступление от правила транс-влияния реакция внедрения пиридина в эту соль.

Результаты действия пиридина на EnCl_4Pt показывают, что внедрение пиридина на холода не происходит. Иергенсен, изучая действие пиридина на EnCl_4Pt , показал, что и с этим не-электролитом на холода не происходит никакой заметной реакции. многими другими исследователями было показано, что взаимодействие пиридина с четырехвалентной платиной происходит гораздо труднее, чем с двухвалентной. Поэтому было бы странно, если бы пиридин легко внедрялся на холода в EnCl_4Pt , как это было описано Шлейхером (18) с сотрудниками.

Навеска EnCl_4Pt смешивалась с десятикратным избытком пиридина и оставлялась стоять в течение 24 часов. Тотчас после взбалтывания с пиридином можно было заметить, что происходит перекристаллизация соли.

Получившаяся соль имеет такой же желтый цвет, как и EnCl_4Pt . Соль в воде очень плохо растворима, сильно пахнет пиридином, нерастворима в азотной и соляной кислоте, даже при нагревании. Анализ на содержание хлора и платины производится с высушенней солью.

Анализ. Навеска 0.0669 дала уменьшение в весе при просушивании на 0.0184 г (при просушивании энергично выделяется пиридин); потери — 27.5%. Теор. количество пиридина в $\text{EnCl}_4\text{PtPy}_2$ — 28.47%. Навеска 0.0485 г дала Pt 0.0239 г; Pt — 49.28%. Теор. — 49.17%.

Навеска (высушеннная от пиридина), равная 0.0480 г, дала хлористого серебра 0.0693 г; хлора — 35.7%; теор. общего хлора в EnCl_4Pt 35.72%.

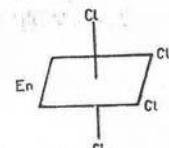
Результаты многократно повторенного анализа показывают, что при просушивании улетает весь пиридин и получается исходный продукт этилендиамин-платохлорид. Результаты анализа указывают также, что присоединение пиридина происходит только во внешней сфере. Получается соединение с кристаллизационным пиридином, имеющее координационную формулу: $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$. Для большей уверенности в этом выводе: 1) было произведено количественное определение пиридина титрованием, 2) был получен тетрамин с внутрисферным пиридином, свойства которого сравнивались со свойством соли, имеющей два пиридина во внешней сфере, 3) была определена сравнительная растворимость EnCl_4Pt и $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$.

Титрование пиридина производилось 0.1 N раствором серной кислоты с индикатором «тропеолин О0».

Аналisis. Навеска $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$ = 1.3204 г потребовала 23.8 см³ 0.1 N серной кислоты; пиридина — 26.2%; теор. пиридина в $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$ — 28.47%.

Получение более низкой цифры объясняется неточным переходом индикатора и адсорбцией пиридина оставшимся осадком. Возможность титрования пиридина показывает, что он находится в виде кристаллизационного, так как внутрисферный пиридин четырехвалентной платины кислотами не титруется.

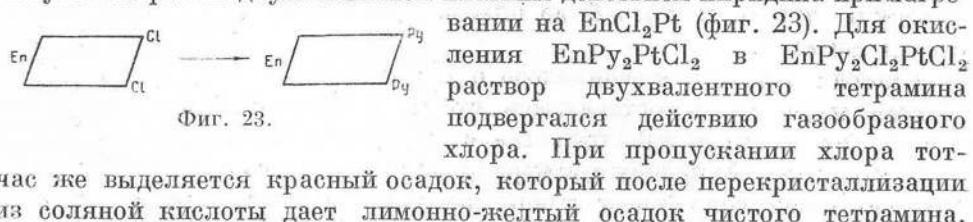
Определение растворимости EnCl_4Pt и $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$ производилось в термостате при 25° после 24-часового перемешивания. Количество твердой фазы определялось обычным путем, т. е. выпариванием. Результаты



Фиг. 22.

определения: растворимость $\text{EnCl}_4\text{Pt} = 0.0445\%$, а растворимость $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2 = 0.0462\%$. Сравнение величин растворимости показывает, что в том и другом случае мы имеем одно и то же вещество и внешнесферный пиридин в водном растворе отходит уже при самом процессе растворения.

Для получения изомера с внутрисферным пиридином сначала был получен тетрамин двухвалентной платины действием пиридина при нагревании на EnCl_2Pt (фиг. 23). Для окисления $\text{EnPy}_2\text{PtCl}_2$ в $\text{EnPy}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ раствор двухвалентного тетрамина подвергался действию газообразного хлора. При пропускании хлора тот-



вания на EnCl_2Pt (фиг. 23). Для окисления $\text{EnPy}_2\text{PtCl}_2$ в $\text{EnPy}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ раствор двухвалентного тетрамина подвергался действию газообразного хлора. При пропускании хлора тот-

час же выделяется красный осадок, который после перекристаллизации из соляной кислоты дает лимонно-желтый осадок чистого тетрамина.

Анализ: 0.0375 г дали 0.0133 г Pt; процент Pt — 35.47; теор. платины в $\text{EnCl}_2\text{Py}_2\text{PtCl}_2$ — 35.4 %. **Общий хлор.** Навеска 0.0782 г; вес хлористого серебра — 0.0814 г; процент хлора — 25.75; теор. хлора в $\text{EnPy}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 25.55 %.

При просушивании до 110° улетает всего 0.53%, т. е. соль содержит небольшое количество влаги. Различие между свойствами этого изомера и соединения с кристаллизационным пиридином приводится в таблице:

	$[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$	$[\text{EnPy}_2\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$
Свободн. хлора	нет	25.75 %
Теряется при 110°C	27.5 %	0.5 %
Растворимость в ще-		
лочи	не раствор.	раств.
в HNO_3	не раствор.	раств.
в HCl	не раствор.	раств.

Сравнение свойств этих соединений показывает, что никакого сходства между ними нет. Здесь мы имеем в одном изомере пиридин в виде кристаллизационного, а в другом — во внутренней сфере, т. е. здесь имеется случай аналогичный гидратной изомерии А. Вернера (19) (ср. изомерию гидратов хлорного хрома).

Получение солей с кристаллизационным пиридином наблюдается впервые.

Измерение электропроводности, произведенное С. И. Хорунженковым (20), показало, что формула $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$, принятая для соли, получающейся при действии пиридина на этилен-диамин-плато-хлорид на холоду, правильна. Измерение молекулярной электропроводности производилось им при 25° . Для ускорения растворения соль первоначально истиралась в агатовой ступке. Вода перед растворением нагревалась до 25° .

С. И. Хорунженковым получены следующие величины молекулярной электропроводности для $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$ (см. таблицу на след. стр.).

Проводимость чистого пиридина $\mu_{10} = 0.5 \cdot 10^{-7}$ в обратных единицах Сименса при $d_t = 0.9854 - 0.001$ ($t = 16.6^\circ$). В литературе величина электропроводности пиридина не указывается.

Разбавление (см ³)	4 000	5 000	8 000	10 000	20 000
Пока- затели					
Время от начала растворения	—	1 ч. 36 м.	—	2 ч. 47 м.	53 м.
μ в MnO	—	17.8	—	18.4	17.8
Время	3 ч. 48 м.	1 ч. 46 м.	—	2 ч. 51 м.	58 м.
μ в MnO	41.3	21.2	—	26.2	25
Время	3 ч. 58 м.	20 ч. 16 м.	4 ч. 40 м.	3 ч. 23 м.	60 м.
μ в MnO	44.0	50.5	56.3	41.7	31.6
Время	20 ч. 16 м.	36 ч. 6 м.	73 ч. 15 м.	23 ч. 15 м.	26 ч. 25 м.
μ в MnO	50.5	61.6—65	61.5—65	42.8	50.8
Время	—	—	10 ⁴ ч.	73 ч.	27 ч. 31 м.
μ в MnO	—	—	136 ч.	92.83	52.6
Изменение Δμ в начале за 10 мин.	—	3.4	—	21—19.5	23.6
C ₅ H ₅ NHOH	0.57	0.73	1.18	1.48	2.96
2C ₅ H ₅ NHOH	1.14	1.48	2.36	2.96	5.92

$$\mu = 238.3; \quad K = 2.6 \cdot 10^{-9}$$

Коэффициент определяет электропроводность C₆H₂(NO₂)₃OHNC₅H₅ в воде

V	128	256	512	∞
μ	64.04	66.32	68.21	72.4

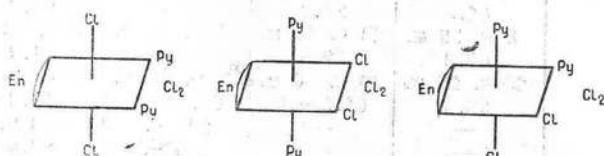
Отсюда для подвижности катиона РуН для V = ∞ при 25° получается $\mu = 46.4$; Бредиг дает для $\mu = 44.1$, а Гольдшмидт — 44.4. Отсюда среднее — 44.6.

Для аниона OH указанные авторы берут 174; пересчитывая на 25° для C₅H₅NHOH, они дают для $\mu_{\infty} = 230.4$. Если принять подвижность OH = 194, тогда для μ_{∞} получим 44.6 + 194 = 238.6. Приняв для среднего K = 2.6 · 10⁻⁹ по формуле $K = \frac{\mu_{\infty}}{V \mu(\mu_{\infty} - \mu_V)}$, определяем для наших разведений, которые помещены в таблице для РуНОН и для 2РуНОН.

Сравнивая эти числа молекулярных проводимостей с полученными С. И. Хорунженковым, можно видеть, что для соли [EnCl₄Pt]Ru₂ проводимость лежит значительно выше 2РуНОН для соответствующих разведений, но ниже подвижности иона Ru, равной 44.1.

Исходя из этого и принимая во внимание медленное растворение соли в течение часов, значительную изменяемость проводимости соли со временем до 2 обратных омов в минуту, неизвестные условия диссоциации самой соли, константа которой, повидимому, лежит значительно выше, так как соль пахнет пиридином, можно признать величину найденной проводимости соответствующей ионному составу этого комплекса, т. е. [EnCl₄Pt]Ru₂.

Результаты изучения действия пиридина на EnCl_4Pt на холода подвергли большому сомнению результаты работы трех немецких химиков — Шлейхера, Генкеля и Шписа (21), в которой они утверждают, что при действии пиридина на EnCl_4Pt на холода пиридин внедряется во внутреннюю сферу и образует соединение, состава $[\text{EnCl}_2\text{Py}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$. При этом из трех возможных изомеров они придают своему соединению строение первое (фиг. 24):



Фиг. 24.

Это утверждение они обосновывают тем, что по их данным при действии этилендиамина на это соединение происходит вытеснение пиридина и образуется $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$, по своим свойствам тождественная с солью, полученной путем хлорирования тетрамина En_2PtCl_2 .

Если представить себе, что внедрение пиридина на холода шло во внутреннюю сферу, то они должны были согласно принципу транс-влияния

получить не 1-й изомер, а смесь 2-го и 3-го с преобладанием 2-го.

После того как изучение реакции действия пиридина на холода на EnCl_4Pt показало, что пиридин во внутреннюю сферу не внедряется, реакция действия

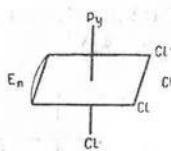
пиридина на эту соль была проведена при нагревании. Навеска EnCl_4Pt обрабатывалась избытком пиридина при нагревании. После растворения всей соли получалась соль грязного цвета (повидимому, от частичного осмоляния пиридина). Анализ этой соли дал разноречивые результаты и не мог указать, какой продукт при внедрении пиридина получается — тетрамин или триамин. В результате 30 анализов установлено, что соль неоднородна и во всяком случае не представляет чистого тетрамина. Для очистки полученной соли она растворялась в воде. Раствор выпаривался до малого объема и осадок высаживался крепкой соляной кислотой. Полученная соль — светло-желтого цвета, хорошо растворима в воде.

Анализ. Потеря при просушивании — 1.538%. На платину: навеска 0.0260 г, вес Pt = 0.0105 г; процент платины — 41.02; теор. Pt в триамине $[\text{EnPyCl}_3\text{Pt}] \text{Cl} = 41.0\%$. На свободный хлор: навеска — 0.0320 г, хлористого серебра — 0.0102 г, процент хлора — 7.88%; теор. в $[\text{EnPyCl}_3\text{Pt}] \text{Cl} = 7.45\%$.

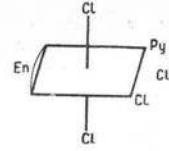
Результаты анализа приводят нас к выводу, что при этом мы получили триамин (фиг. 26).

При определении строения этого триамина он был сравнен по своим свойствам с изомерным триамином, полученным И. И. Черняевым.

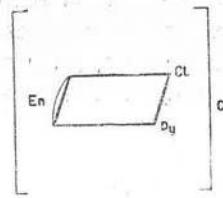
В 1925 г. И. И. Черняевым (22) был получен изомерный триамин $\text{EnCl}_3\text{PyPtCl}$ (фиг. 27) со следующими характерными свойствами: 1) при действии щелочей образует красный осадок $\text{EnPyCl}_3\text{PtOH}$; 2) хлорид кристаллизуется с двумя молекулами воды; 3) при восстановлении дает



Фиг. 26.



Фиг. 27.



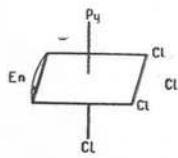
Фиг. 28.

соль Клеве (фиг. 28). Для сравнения свойств нашего триамина с триамином Черняева проделано следующее: при действии на триамин щелочью получается апельсинно-желтый осадок основания триамина.

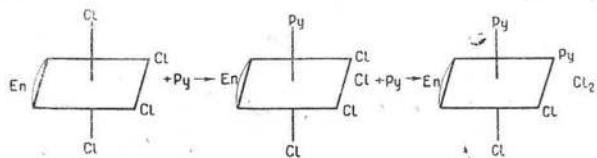
Анализ. Потеря при просушивании 1.57% (это показывает, что соль выделяет половину молекулы воды); $\text{Pt} = 42.27\%$; теор. Pt в триамине — 42.65%; общего хлора — 23.54%; теор. — 23.24%. Свободного хлора нет.

Результаты анализа показывают, что осадок представляет свободное основание триамина $\text{EnPyCl}_3\text{PtOH}$.

Необходимо было показать, является ли это основание новым по сравнению с основанием, полученным И. И. Черняевым. Для решения этого вопроса была использована реакция восстановления этого основания гидразином. Если строение нашего основания отлично от ранее полученного И. И. Черняевым изомера, то он должен был бы восстановиться до EnCl_2Pt . Реакция, проведенная неоднократно, не дала ожидаемого результата. Таким образом возникла возможность, не получился ли



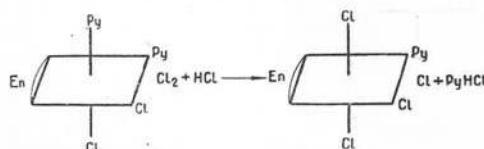
Фиг. 29.



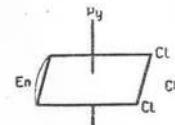
Фиг. 30.

каким-либо образом здесь изомер И. И. Черняева и не является ли реакция получения его побочной, тем более, что при действии на триамин щелочью выход основания очень мал. Для выяснения этого было предпринято следующее: навеска в 5 г EnCl_4Pt обрабатывалась избытком пиридина с прибавлением небольшого количества воды и подвергалась нагреванию до полного растворения. При добавлении гидразин-хлоргидрата производилось восстановление, и продукт реакции исследовался. При восстановлении получился желтый осадок EnCl_2Pt . Получение этого

соединения дает возможность утверждать, что при действии Ру на EnCl_4Pt получился граневой триамин (фиг. 29), так как только триамин такого строения может восстановиться до не-электролита. Образование этого не-электролита указывает, что граневой триамин является, повидимому, первоначальным продуктом действия пиридина на EnCl_4Pt . При дальнейшем более сильном воздействии пиридина (выпаривание раствора) происходит образование тетрамина, имеющего строение 3 (фиг. 30), а этот тетрамин, отщепляя один пиридин при действии соляной кислоты (при перекристаллизации), дает триамин, образующий со щелочью основание, тождественное с основанием И. И. Черняева (фиг. 31).



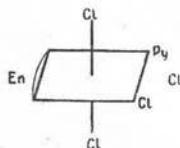
Фиг. 31.



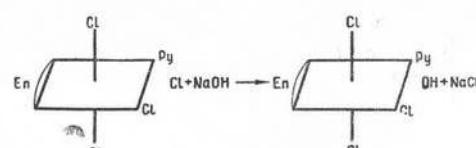
Фиг. 32.

Таким образом при действии пиридина на EnCl_4Pt при нагревании получается смесь граневого триамина (главная масса) и тетрамина, образующегося не всегда в достаточном количестве, так как не всегда удавалось при действии щелочи на раствор перекристаллизированного триамина получить основание. Полученный триамин, следовательно, состоит из двух соединений: 1) граневого триамина (фиг. 32), полученного путем действия пиридина на EnCl_4Pt , и 2) триамина, образовавшегося из тетрамина путем отщепления одного пиридина соляной кислотой при перекристаллизации (фиг. 33).

Получение основания при действии щелочи на раствор триамина происходило за счет триамина, полученного из тетрамина отщеплением одного пиридина соляной кислотой. В виду незначительного количества получаемого тетрамина, а в связи с этим и триамина, выход оснований был очень мал (фиг. 34).



Фиг. 33.



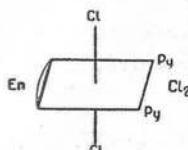
Фиг. 34.

Новый граневой триамин, судя по продукту восстановления, является новым изомером триамина И. И. Черняева. Выделить этот триамин из раствора не удалось. Таким образом можно только утверждать, что при действии пиридина на EnCl_4Pt при нагревании тетрамина Шлейхера, Генкеля и Шпика не получается.

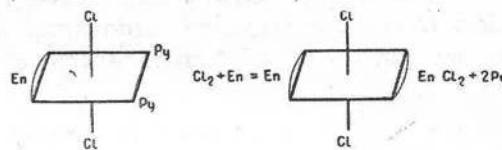
Придавая своему изомеру строение согласно фиг. 35, Шлейхер и др. исходили из того, что при действии на эту соль этилендиамина происхо-

дит замещение пиридина этилендиамином. При этом они утверждали, что образуется соль En_2PtCl_2 по реакции, представленной на фиг. 36.

Исследование этого явления представляло большой интерес с точки зрения правила транс-влияния; согласно этому правилу здесь должен был получиться другой изомер, который должен быть оптически действительным (фиг. 37).



Фиг. 35.



Фиг. 36.

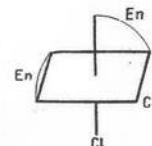
Для выяснения этого вопроса был проделан ряд опытов на замещение хлора этилендиамином в присутствии пиридина. Количество этилендиамина, применявшееся в данной реакции, было лишь достаточно для того, чтобы заместить оба пиридина и получить $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$. На 1 г EnCl_4Pt бралось 0.15 г этилендиамина. Навеска 0.750 г EnCl_4Pt обрабатывалась на холода избытком пиридина, а затем этилендиамином. Осадок отфильтровывался от пиридина, растворялся в воде, упаривался до небольшого объема и из него высаживался хлорид соляной кислотой. При этом получились белые кристаллы. Выход соли очень плохой. Из 0.75 г EnCl_4Pt получено 0.13 г соли.

Анализ. Навеска 0.0443 г дала Pt 0.0166 г; Pt 37.47%; теор. в EnCl_4Pt — 49.17, в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 41.74% и в En_3PtCl_4 — 37.76%. На свободный хлор: навеска — 0.0710 г; вес хлористого серебра — 0.0773 г; хлора — 26.93%; теор. в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 15.51%; в En_3PtCl_4 — 27.43%.

Анализ показывает, что здесь не получается тетрамина, как указывает Шлейхер и др., а получается гексамин. Для определения, не получается ли при этой реакции $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ и не является ли En_3PtCl_4 побочным продуктом, так как выход его очень мал, было проделано следующее: навеска в 1.25 г EnCl_4Pt обрабатывалась пиридином и этилендиамином в количестве 0.2 г. При прибавлении этилендиамина можно было заметить, что происходит сразу реакция взаимодействия. Полученный осадок промывался спиртом до исчезновения реакции на пиридин. Осадок — светло-желтого цвета.

Анализ. Навеска 0.0488 г; Pt — 0.0210 г; процент Pt — 43.03; теор. Pt в EnCl_4Pt — 49.17%, в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 42.74% и в En_3PtCl_4 — 37.76%.

Как видно, анализ на платину совпадает с процентным содержанием платины в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ и подтверждает данные Шлейхера. Но так как из этого осадка при растворении его в воде, как уже было показано раньше, можно высадить гексамин, то было сделано предположение, что соль неоднородна и не является чистым $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$.



Фиг. 37.

Для доказательства неоднородности этой соли она растворялась в воде и осадок и фильтрат исследовались отдельно.

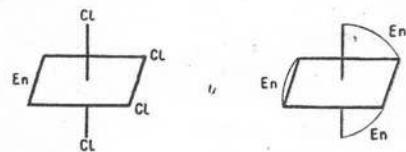
Анализ осадка. Навеска 0.1083 г; вес Pt — 0.0534 г; процент Pt — 49.31%; теор. в EnCl_4Pt — 49.17%, в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 42.74% и в En_3PtCl_4 — 37.76 %.

Анализ показывает, что нерастворившаяся в воде часть полученной соли при действии на EnCl_4Pt пиридином и этилендиамином представляет собою остаток исходного этилендиамина-платохлорида — EnCl_4Pt .

Фильтрат упаривался, прибавляясь соляная кислота; при этом выпал осадок.

Анализ. Навеска 0.0551 г; вес Pt = 0.0206 г; процент Pt — 37.39%; теор. в En_3PtCl_4 — 37.76 %.

Результаты анализа показывают, что фильтрат содержит гексамин. Таким образом можно утверждать, что при действии этилендиамина и пиридина на EnCl_4Pt получается смесь из исходной соли и гексамина.



Фиг. 38.

Первоначально получавшаяся соль, отвечающая по содержанию платины $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$, состояла из строго определенных пропорций EnCl_4Pt и En_3PtCl_4 , которые дали в смеси содержание платины то же, что в $\text{En}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$. Получение EnCl_4Pt и En_3PtCl_4 в строго опре-

деленных пропорциях было вызвано тем, что этилендиамина было взято строго теоретическое количество. Все эти данные говорят о том, что при действии пиридина и этилендиамина на EnCl_4Pt не получается тетрамина с замещением пиридина этилендиамином, как указывают Шлейхер, Генкель и Шипр, а получается смесь, состоящая из непрореагировавшей EnCl_4Pt и гексамина En_3PtCl_4 (фиг. 38). Получение гексамина при действии этилендиамина на EnCl_4Pt происходит в обычных условиях, что было показано также еще раньше и И. И. Черняевым. Таким образом для получения гексамина нет необходимости вести реакцию в запаянных трубках при 120° , как это делал Вернер (22).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА С ХЛОРИДОМ И БРОМИДОМ СОЛИ БЛОМСТРАНДА

Исследование взаимодействия пиридина с хлористыми комплексными соединениями четырехвалентной платины (соль Клеве, соль Жерара и др.) показало нам, что реакция взаимодействия целиком и полностью подчиняется принципу транс-влияния. Необходимо было исследовать и другие комплексные соединения четырехвалентной платины с тем, чтобы показать возможность применения этого принципа транс-влияния к комплексным соединениям других типов, а также получить ряд новых комплексных соединений четырехвалентной платины с пиридином. Выполнение этой задачи мы начали с соли Бломстранда. Соль Бломстранда получалась хлорированием диаминдинитрита с последующей перекристаллизацией (фиг. 39).

Согласно правилу транс-влияния взаимодействие соли Бломстранда с пиридином должно было идти или в сторону замещения амиаков, которые ослаблены транс-влиянием нитро-группы, или должен был заместиться один хлор, стоящий на вновь возникшей координате, благодаря транс-влиянию другого хлора.

При действии пиридина на соль Бломстранда на холода происходит простое растворение ее в пиридине. При нагревании этого раствора осадка не получается в отличие от соли Клеве.

Если раствор соли Бломстранда в пиридине выпарить до небольшого объема, то при этом образуется сиро-пурпурная жидкость, из которой сразу никакого осадка не выкристаллизовывается. Через несколько дней стояния раствор начинает закристаллизовываться. Только после семидневного стояния весь раствор закристаллизовывается. Полученный при кристаллизации осадок промывается спиртом; при этом желтый цвет осадка исчезает (повидимому, часть осмоловшегося пиридина адсорбируется на осадке). Цвет осадка кремово-розовый; осадок очень хорошо растворим в воде.

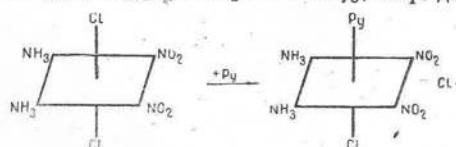
Анализ. Навеска 0.7430 г; вес Pt = 0.0306 г; процент Pt — 41.19. Навеска 0.1047 г; вес Pt = 0.0428 г; процент Pt — 41.2.

Свободный хлор: навеска 0.0910 г; вес хлористого серебра — 0.0270 г, процент хлора — 7.4.

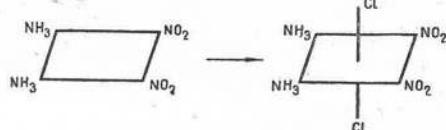
Общий хлор: навеска 0.1363 г, вес хлористого серебра — 0.0830 г; процент хлора — 15.06.

На азот: навеска 0.1092 г; получено азота 14.1 см³ при $t = 18.5^\circ\text{C}$ и $P = 759$ мм. Процент азота — 14.78.

Теор. платины в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyPt}] \text{Cl}$ — 41.4%; теор. одного хлора в $\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2\text{PyClPt} \cdot \text{Cl}$ — 7.52%; теор. двух хлоров в $[(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}] \text{Cl}$ — 15.04%; теор. азота в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClPyPt}] \text{Cl}$ — 14.86%.



Фиг. 40.



Фиг. 39.

Результаты анализа показывают, что при этом получается триамин состава, представленного на фиг. 40.

При действии на водный раствор триамина $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}] \text{Cl}$ оксалатом калия выделяется кристаллический осадок кремового цвета (немного светлее триамина).

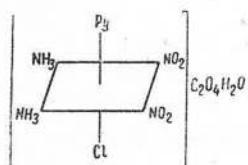
Анализ. Навеска — 0.1028 г. После 5-часового просушивания при 110° навеска 0.0985 г. Вес Pt — 0.0412 г; Pt на водную соль — 40.08%; теор. платины в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ — 39.95%; теор. одной молекулы H₂O в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ — 1.84%. О б щ и й х л о р: навеска — 0.0877 г; вес хлористого серебра — 0.0274 г; теор. хлора в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ — 7.25%. А з о т: навеска — 0.0725 г; количество азота — 9 см³ при $t = 19^\circ$ и $P = 761$ мм. Азота — 14.22%; теор. азота в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ — 14.32%.

Результаты анализа показывают: при действии оксалата K на триамин получается оксалат, кристаллизующийся с одной молекулой воды (фиг. 41).

Результаты измерения молекулярной электропроводности для триамихлорида при 25° показали следующее:

V	500	1000	2000	4000
μ	93.3	94.6	97.4	99.2
μ_{∞}	97.8	98.2	100.4	101.5
μ_r 29 ч. — 100.4	27 ч. — 100	29½ ч. — 105	30 ч. — 108	Среднее 99.4

Изменение электропроводности со временем очень незначительно. Первые измерения взяты на 6—14 минуте и мало отличаются от полученных ранее для изомера: $\text{NH}_3\text{PyNH}_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPtCl}$ при $\mu = 98.3$, но со временем значительно менее изменяются. Через 27—30 часов молекулярная электропроводность увеличивается всего на 1.8—6.5 обратных ома.

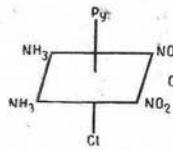


Для оксалата $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$

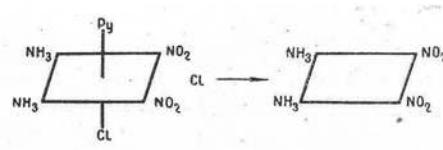
V	2000	4000
μ	177.0	179.5
μ_{∞}	189.4	189.5
μ_r 22 ч. — 202.8	21½ ч. — 204	Среднее 189.4

Фиг. 41.

Соль растворяется медленно, вследствие чего первое измерение взято лишь на 33-й минуте. Для разведений, меньших $V=2000$, определить μ не удалось. Начальное изменение современем незначительное. Через 22 часа μ_{2000} возросло на 25.8, а μ_{4000} — на 24.5 обратных ома больше, чем у хлорида. μ_{∞} определялось для обоих комплексов по формуле Гоша.



Фиг. 42.



Фиг. 43.

Подвижность иона $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyClPtCl}$, если принять подвижность ионов хлора = 76.3 и $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4 = 72.7$ из электропроводности первого комплекса = 99.4 — 76.3 = 23.1, из второго: $189.4 : 2 = 94.7$; $94.7 - 72.7 = 22$; как видно, цифры очень мало различаются по своей величине. Результаты измерения электропроводности доказывают правильность принятых формул для полученных соединений.

Для определения строения триамина $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]Cl$ были исследованы продукты восстановления этого триамина гидразином. Взято 0.4 г $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]Cl$ и к раствору этой соли прибавлено 0.07 г хлористоводородного гидразина (на одну молекулу триамина полмолекулы хлористоводородного гидразина). После нагревания с гидразином выпал белый осадок, кристаллизующийся в тонких иглах.

Анализ. Навеска 0.0928 г; вес Pt = 0.0565 г; процент Pt = 60.82; теор. Pt в $\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt} = 60.77 \%$.

Результат анализа и внешний вид получившегося осадка указывают, что триамин (фиг. 42) восстанавливается до диаминдинитрита по схеме, изображенной на фиг. 43.

На этом основании мы можем утверждать, что геометрическое строение нашего триамина таково, как показано на фиг. 44.

Большой интерес представляет реакция действия хлорида 1-го основания Рейзе на пиридиновый раствор соли Бломстрранда. Если на пиридиновый раствор соли Бломстрранда подействовать раствором хлорида 1-го Рейзе, то образуется молекулярное соединение следующего состава: $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$.

Осадок бесцветный и очень хорошо кристаллизуется.

Анализ. Навеска 0.1203 г; вес Pt = 0.0644 г; процент Pt = 53.53.

На хлор: навеска — 0.1053 г; вес хлористого серебра — 0.0797 г; процент хлора — 18.72.

На азот: Навеска — 0.0873 г, получено азота 12.00 см^3 при $P = 766 \text{ мм}$ и $t = 19.5^\circ$. Процент азота — 15.8. Отношение азота к платине 4:1.

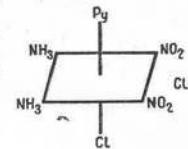
Теор. платины в $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$ — 53.76%; теор. хлора в $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$ — 19.52%; теор. азота в $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$ — 15.42%.

При действии на водный раствор этой соли хлороплатинитом калия выделяется зеленая соль Магнуса, что указывает, что в этой соли хлорид 1-го основания Рейзе сохранил полностью свою самостоятельность.

Результаты анализа, показавшие, что при этом получается молекулярное соединение, не содержащее пиридинина, совершенно не давали ответа на вопрос, какую роль при образовании этого соединения играет пиридин, в котором растворена соль Бломстрранда. Для выяснения этого вопроса было предпринято следующее: соль Бломстрранда растворялась в воде, и к этому раствору, так же как и к пиридиновому раствору, прибавлялся водный раствор хлорида 1-го основания Рейзе. При этом, если при образовании этой молекулярной соли имеет значение присутствие пиридинина, то можно было предположить, что в этом случае мы не должны были бы получить соль, аналогичную получаемой в первом случае. Оказалось, что при действии хлорида 1-го Рейзе на водный раствор соли Бломстрранда выделяется белый кристаллический осадок, по анализам подобный соли, получаемой из пиридинового раствора.

Анализ. Навеска 0.1558 г, вес Pt — 0.8320 г; процент Pt — 53.4. На свободный хлор: навеска — 0.0792 г; вес хлористого серебра — 0.0336 г; процент хлора — 10.5; теор. двух хлоров — 9.77% (увеличенный процент хлора идет, повидимому, за счет гидролиза внутрисферного хлора соли Бломстрранда). На азот: навеска 0.0368 г; азота 13.5 см^3 при $t = 20^\circ \text{ С}$ и $P = 757 \text{ мм}$. Процент азота — 15.8; теор. азота в $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$ — 15.42%.

При действии на раствор этой соли хлороплатинитом калия выпадает осадок зеленой соли Магнуса. Таким образом и в этом соединении



Фиг. 44.

хлорид 1-го основания Рейзе сохранил свою самостоятельность, иначе соль Магнуса не получилась бы.

Чтобы выяснить строение этой молекулярной соли и доказать, что оба комплексных соединения в этой соли сохраняют свое координационное строение, было предпринято следующее: 1) так как согласно нашему предположению соль состоит из двух комплексных соединений — из одного двухвалентного и другого четырехвалентного, то можно было воспользоваться методом А. А. Гринберга (24), т. е. титрованием перманганатом определить процентное содержание двухвалентной платины в этом соединении и затем сравнить полученную величину с теоретическим содержанием двухвалентной платины в этом соединении.

Навеска соли растворялась в воде, прибавлялась серная кислота и титровалась перманганатом. Навеска — 0.0884 г, на титрование ушло 2.45 см³ перманганата, титр которого — 0.01012 г платины; отсюда в навеске этой соли содержится 0.02479 г платины. Теоретическое содержание двухвалентной платины в нашей соли можно вычислить по следующей пропорции:

$$\frac{[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}][(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]}{(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2\text{:Pt}} = 0.894 : x; \quad x = 0.0407;$$

$$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2\text{:Pt} = 0.0407 : x; \quad x = 0.238.$$

Некоторые повышенные цифры на платину, полученные при титровании, объясняются тем, что 1-е Рейзе даже в присутствии большого количества сернокислого марганца дает не совсем точные результаты; это было отмечено в статье А. А. Гринберга и Б. В. Птицына (24). Процент платины в этой соли согласно титрованию составляет 28.05, в то время как теор. платины двухвалентной — 26.89%.

2) Чтобы доказать, что в полученной молекулярной соли сохраняется прежнее координационное строение входящих в нее комплексов, необходимо количественно определить процентное содержание хлорида 1-го Рейзе в этом соединении. Для этого была использована реакция получения соли Магнуса посредством хлороплатинита калия. Навеска соли 0.0953 г растворялась в воде и к раствору прибавлялся раствор хлороплатинита калия. Получившаяся соль Магнуса отфильтровывалась и взвешивалась. Вес соли Магнуса — 0.0788 г. Исходя из веса полученной соли Магнуса, мы можем определить, какому количеству $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ она отвечает, и сравнить с количеством $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$, которое должно было быть по теории этой соли:

$$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4] : (\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 = 0.0788 : x; \quad x = 0.0433;$$

$$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}][(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2] : (\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 = 0.0953 : x; \quad x = 0.0438.$$

Это доказывает, что вся соль хлорида 1-го Рейзе из этого молекулярного соединения высаживается в виде соли Магнуса. Если бы 1-е Рейзе потеряло в этой молекулярной соли свое координационное строение, то тогда бы не могла получиться соль Магнуса, точно отвечающая содержанию соли 1-го Рейзе в этом соединении.

Большой интерес представляло рассмотреть, обладают ли другие галоидопроизводные соли Бломстрранда способностью образовывать та-

кие молекулярные соединения. Результаты действия $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ на бромистую соль Бломстранда показали, что при этом получается такое же молекулярное соединение состава $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}][(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$. Соль представляет желтый кристаллический осадок. Титрование соли перманганатом и осаждение соли Магнуса подтвердили полную аналогию в строении этой бромистой молекулярной соли с хлористой.

Изучение молекулярной электропроводности этих соединений показало правильность принятых для них формул.

Молекулярная электропроводность $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}] [(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$:

V	500	1000	2000	4000
μ	266.3	270.3	274.9	282
μ_∞	296.7	294.1	294.5	297.7 Среднее 295.8 + 0.8

Первое измерение относится к 13—20-й минутам. Изменение электропроводности со временем очень незначительно. Были случаи при больших разведениях полного совпадения первых и последних величин. Увеличение молекулярной электропроводности с разведением довольно близко следует формула Гоша.

Молекулярная электропроводность $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}][(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]$:

V	500	1 000 25—30 ч.	2 000 27—34 ч.	4 000 22—37 ч.
μ		277.2	282	286
μ_∞		301.9	301.8	301.9 средн. 301.8
μ		73—142	157	190
μ		281.3—306	287	290
μ	22 ч.—286	25 $^{1/2}$ ч.—312.1	24 ч.—330	23 $^{1/2}$ ч.—340

Бромид хуже растворим, чем хлорид, и заметно изменяется со временем. Через сутки μ равняется 312—340 в зависимости от разведения. Молекулярная электропроводность бромида несколько выше, чем хлорида (на 6 обратных ом). Увеличение μ с разведением, как и у хлорида, следует формуле Гоша.

Получение соединений типа молекулярных, где два комплексных соединения сохраняют свое координационное строение, согласно нашим представлениям о строении комплексных соединений объяснено полностью быть не может. Не ясно, за счет каких сил два комплексных соединения, могущих самостоятельно существовать, соединяются, образуя комплексные соединения, не изменяя своего координационного строения. Единственным объяснением в данном случае может быть допущение, что соль Бломстранда присоединяется к соли 1-го Рейзе вместо кристаллизационной воды. Некоторые факты из химии комплексных соединений, где вместо кристаллизационной воды становятся целые группы, это подтверждают.

ВЫВОДЫ

1. Систематическое исследование пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины показало полную приложимость принципа транс-влияния к ним.

2. Это исследование дало возможность расширить область известных пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины.

3. Изучение явления изомерии пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины дало возможность обнаружить новые геометрические изомеры для многих соединений.

4. Изучение взаимодействия пиридина с солью Клеве показало, что при этом идет замещение аммиака пиридином и получается соль $(\text{PyCl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Течение реакции в таком направлении, т. е. когда пиридин замещает аммиаки, наблюдается впервые для хлористых комплексных соединений.

5. Изучение взаимодействия пиридина с солью Жерара показало, что реакция идет с образованием тетрамина $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{PtCl}_2$.

6. Получены оба возможных по теории: транс-дихлор, транс-ди пиридин тетрамина, которые по своим свойствам совершенно отличаются от изомерного тетрамина, полученного действием пиридина на соль Жерара.

7. Реакция взаимодействия пиридина с солью Клевэ и Жерара может служить качественной реакцией на эти соли.

8. При взаимодействии пиридина с EnCl_4Pt на холода получается соединение с кристаллизационным пиридином, т. е. с пиридином во внешней сфере $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$.

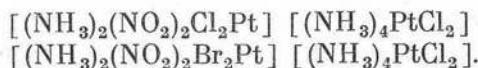
9. Получение соединения с кристаллизационным пиридином $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$ ставит под сомнение работу Шлейхера, Генкеля и Шпира, в которой они утверждают, что взаимодействие пиридина с EnCl_4Pt на холода ведет к образованию тетрамина $[\text{EnCl}_2\text{Py}_2\text{Pt}_2]\text{Cl}_2$.

10. Изучение взаимодействия пиридина с EnCl_4Pt при нагревании показывает, что реакция не ведет к образованию транс-тетрамина.

11. EnCl_4Pt с пиридином дают при внедрении этилен-диамина триэтилен-диамин-плато-хлорид En_3PtCl_4 .

12. Исследование взаимодействия пиридина с солью Бломстранда показывает, что при нагревании реакция ведет к образованию триамина $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClPyPtCl}_2$.

13. Реакция взаимодействия хлорида 1-го Рейзе с пиридином в растворе хлористой и бромистой соли Бломстранда ведет к получению впервые наблюдавшихся молекулярных соединений:



14. Дальнейшее изучение взаимодействия пиридина с триаминами и пентаминами четырехвалентной платины, а также с бромистыми и др. галоидо-производными четырехвалентной платины, дадут еще большую возможность расширить область комплексных соединений четырехвалентной платины и подойти к вопросу о причине и форме возникновения комплексных соединений.

15. Исследование продолжается.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность моему учителю И. И. Черняеву, внимательному и повседневному руко-

водству которого автор много обязан своей научной подготовкой и успешным выполнением настоящей диссертационной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Annalen der Chemie und der Phar., **96**, 199 (1855).
2. Journal für Prak. Chemie, **33**, 489 (1886). Известия Института по изучению платины, выпуск II (1934) 159, перевод Е. М. Гринберг, под редакцией А. А. Гринберг.
3. Elements of Chemistry.
4. Philos. Trans., **2**, 357 (1851).
5. Chemie der Letztzeit, Helderburg, 1869. Oefver of k. svenska vet. akad. Forhände (1870) 791 и далее.
6. Oefver of k. svenska vet. akad. Forhände (1870) 783.
7. a) Werner A. Neuere Anschauungen aus dem Gebiete der Anorganischen Chemie.
- b) Ztschr. anorg. Chemie, 3, 267 (1893). Über die Grundlage der Koordinationslehre.
8. a) Черняев И. И. Мононитриты двухвалентной платины. Известия Инст. по изучению платины, **4**, 243 (1926).
б) Черняев И. И. Нитриты платины, статья 11, Известия Инст. по изучению платины, **5**, 102 (1927).
с) Черняев И. И. К теории строения комплексных соединений, Известия Инст. по изучению платины, **5**, 118 (1927).
9. Чугаев и Григорьева. О гидразиновых соединениях платины, Известия Инст. по изучению платины, **7**, 14 (1920).
10. Чугаев П. и Лебединский В. Comptes Rendus, t. 164, p. 563 (1915).
11. Курнаков Н. С. О сложных металлических основаниях, ЖРФХО, **25**, 565 (1893).
12. Черняев И. И. Нитриты платины. Известия Инст. по изучению платины, **5**, 104 (1927).
13. Черняев И. И. К теории строения комплексн. соедин. Известия Инст. по изучению платины, **8**, 119 (1927).
14. Черняев И. И. а) О нитросоедин. платины, статья IX, Известия Инст. по изучению платины, **5**, 37 (1931). б) Нитриты платины, статья III, Известия Инст. по изучению платины, **6**, 23 (1928).
15. Drew. Journal of the Chemical Society.
16. Гринберг А. А. и Птицын Б. В. О титровании соед. двухвалентной платины перманганатом калия. Известия Инст. по изучению платины, **11**, 77 (1933).
17. Journal für Prakt. Chemie, **33**, 489 (1886).
18. Journal für Prakt. Chemie, **105**, 1922—1923.
19. Werner A. und Grubsteiger, Berichte, **34**, 1594 (1901), Вегум. Berichte **39**, 1599 (1906). Werner Neuere Anschauungen, 1923, S. 335.
20. Известия Инст. платины, **10**, 1933.
21. Journal für Prakt. Chemie, **105**, 1922—1923.
22. Известия Инст. по изучению платины, **6**, 26 (1928).
23. Werner, Neuere Anschauungen, 1923.
24. Известия Инст. платины, **11**, 77 (1933).