

В. И. ГОРЕМЫКИН

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ*(Диссертация на степень кандидата химических наук)*

Первые исследования над комплексными гидроксиламиновыми соединениями двухвалентной платины относятся ко второй половине прошлого столетия. Работами Лоссена (1), Александера (2) и Улентгута (3) было положено начало подробному изучению этих соединений.

К этому времени аммиачные соединения платины и ее спутников, благодаря обширным работам Бломстранда, Клеве, Пейроне, Рейзе, Иергенсена и др., были уже достаточно обследованы: изучены их свойства, реакции обмена и превращения, наблюданы явления изомерии и выявлен ряд закономерностей. Эти факты и твердо установленные экспериментальные данные послужили отправными точками при разработке новых представлений и теорий о строении аммиакатов. Правильности и наблюдения, отмеченные при изучении аммиакатов, могли быть перенесены и на комплексные гидроксиламиновые соединения платины, так как в этих соединениях гидроксиламин в большинстве случаев не проявляет ни кислых, ни основных свойств, ведет себя, как нейтральный заместитель, и в этом отношении совершенно сходен с аммиаком.

Небезынтересно отметить, что вопросы, относящиеся к воззрению на структуру соединений неорганического происхождения, пережили длительную и большую эволюцию. В течение всего XIX в. (они еще и в наше время не нашли своего полного разрешения) имели место научные споры и дебаты, в которых принимали самое близкое участие лучшие мастера экспериментальной и теоретической химии того времени: Берцелиус, Грэм, Гофман, Бломстранд, Клеве, Иергенсен и др. В результате горячих и продолжительных обсуждений на известный отрезок времени восторжествовала точка зрения Бломстранда—Иергенсена, которая исходила из классических представлений о валентности элементов и наподобие органических соединений предлагала теорию цепеобразного построения комплексных соединений. Кроме того, эта теория делала еще некоторые дополнительные допущения: о высшей валентности элемента, о различной валентности в смысле числовом одного и того же элемента в комплексе. Изомерия по этой теории

объяснялась различным характером связи радикалов кислот с металлом. Однако, последующие более полные исследования комплексных соединений никеля, кобальта, платины и др. приносили все новые и новые факты: одни из них находились в явном противоречии, другие не могли быть объяснены теорией Бломстранда — Иергенсена. Так продолжалось до конца прошлого столетия, пока не появилась в свет координационная теория комплексных соединений, предложенная в 1893 г. цюрихским профессором А. Вернером (4). Для создания более широкой и гибкой теории, естественно, потребовалось коренное изменение наших представлений о молекулярных соединениях или о соединениях второго порядка.

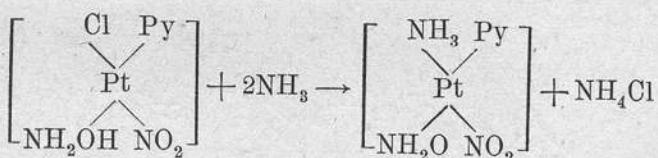
В основе теории Вернера лежат непрерывность и координационное число. По его мнению, комплексное соединение состоит из центрального атома, вокруг которого координируются нейтральные или кислые заместители: молекулы, атомы, группы занимают для двухвалентной платины углы квадрата, для четырехвалентной — углы октаэдра. Они мало активны в силу большого равномерно распределенного пассивного сопротивления и составляют, по Вернеру, внутреннюю сферу комплекса в отличие от внешней сферы, которая по своему характеру является весьма подвижной частью комплексного соединения и по своей реакционной способности мало чем отличается от ионов простых соединений.

Валентность центрального атома способна дробиться на части меньше единицы, причем дробление валентности происходит по-разному в зависимости от типа соединений и, вероятно, от природы центрального атома и входящих в его состав компонентов. В момент образования комплексного соединения возникает дополнительная валентность, которая, с точки зрения Вернера, не получила ясной характеристики, но, повидимому, отлична от обычной атомной валентности, а координационное число не может превышать число 6. По теории Вернера можно предвидеть число изомеров, определить пространственное расположение заместителей в комплексном соединении, но нельзя получить ответ, почему реакция идет так, а не иначе, существует ли какая-нибудь связь между пассивным сопротивлением и числом заместителей, какова роль центрального атома при образовании комплексного соединения. Все эти и многие другие вопросы долгое время оставались невыясненными, и только в самое последнее время, благодаря обширным теоретическим и экспериментальным работам Л. А. Чугаева и его учеников И. И. Черняева, А. А. Гринберга и др., удалось получить ответы на ряд вопросов, но многое — и, пожалуй, главное, основное — остается еще заманчивой загадкой природы комплексных соединений, общие контуры которых вчера уже определены. Из последних научных исследований в этой, пожалуй, самой трудной, области неорганической химии — химии комплексных соединений — особое место занимают работы И. И. Черняева. Изучая мононитриты двухвалентной платины, он обнару-

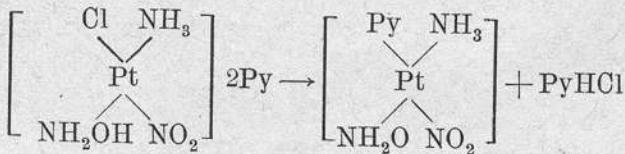
жил на изомерных соединениях $[Pt_2NH_3(NO_2)_2]$ весьма любопытное явление (которому суждено было сыграть выдающуюся роль провозглашения теории «транс-влияния»), что кислотные остатки, которые расположены на одной общей координате, действуют друг на друга лабилизирующим образом: один из них становится более подвижным, чем другой, и проявляет повышенную активность к реакциям, в то время как кислотные остатки, находящиеся в цис-положении, обладают типичными комплексными качествами, не активны и не проявляют особой склонности к реакциям. Дальнейшие исследования показали, что транс-влияние одного кислотного остатка на другой зависит от природы самих кислотных остатков и того сочетания, которое определяется одноименными или разноименными радикалами кислот, входящих в комплексное соединение.

В том случае, когда имеется сочетание двух кислотных остатков, скажем — соляной кислоты Cl—Cl, подвижность одного из них выражена менее ярко, нежели в случае сочетания нитритных групп $NO_2—NO_2$; в свою очередь сочетание $NO_2—Cl$ еще более наглядно характеризуется подвижностью хлора, который по своей химической активности приближается к иону хлора простого соединения. Между прочим, этой замечательной особенностью хлора, находящегося в транс-положении к нитритной группе, И. И. Черняев воспользовался для синтеза весьма большого количества новых комплексных соединений платины. Кроме того, это один из способов доказательства химическим путем подвижности кислотного остатка, которая особенно наглядно проявляется на смешанных аммиачно-гидроксиламиновых и пиридино-гидроксиламиновых нитрохлоридах.

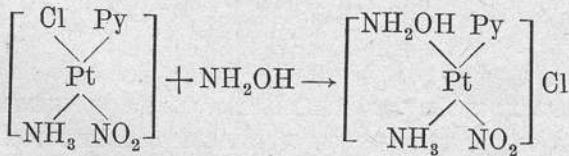
1)



2)



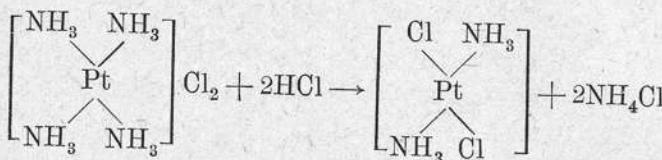
3)



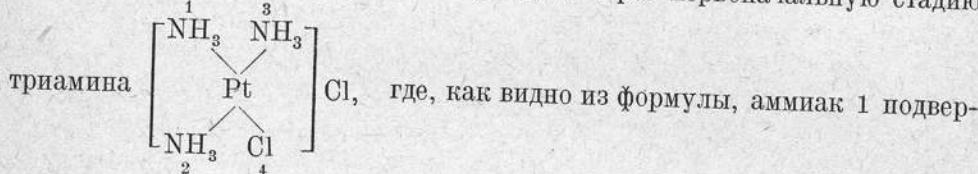
В этих формулах Py — пиридин, NH_2O , Hx или NH_2OH — гидроксиламин.

Реакция протекает без всяких затруднений.

Пользуясь принципом транс-влияния, не представляет особых трудностей вывести цис-закономерность Пейроне из транс-закономерности Иергенсена. Иергенсен установил, что при действии соляной кислоты на одноименный тетрамин всегда получается диамин транс-конфигурации. Например, хлорид первого основания Рейзе $[Pt_4NH_3]Cl_2$ под действием соляной кислоты теряет две молекулы аммиака и переходит в хлорид второго основания Рейзе по уравнению:

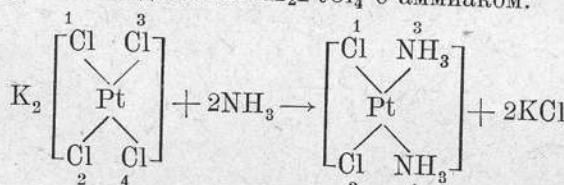


По всей вероятности, реакция проходит через первоначальную стадию

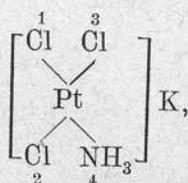


жен действию транс-влияния хлора, вследствие чего наступает отщепление его соляной кислотой с образованием хлорида Рейзе.

Общеизвестно, что действие аминов на растворимые хлороплатиниты при известных условиях ведет к образованию цис-диаминов. Это правило носит имя своего автора Пейроне. Поэтому изомер предыдущего может быть получен при взаимодействии K_2PtCl_4 с аммиаком:

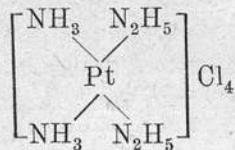


Здесь также совершенно допустимо существование промежуточного соединения — соли Косса

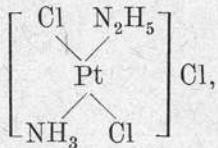


но так как один из хлоров, находящийся в транс-положении, координата 2 : 3, ослаблен, то следующая молекула аммиака может занять координационное место 2 или 3; в результате получается цис-соль Пейроне.

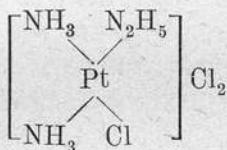
Л. А. Чугаев совместно с М. С. Григорьевой (5) обнаружили, что при действии соляной кислоты на соединение



образуется несмешанная соль

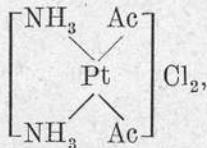


как следовало бы ожидать по правилу Иергенсена, а отщепляются две молекулы гидразина. Если исходить из принципа транс-влияния, это явление находит себе объяснение в существовании промежуточного соединения



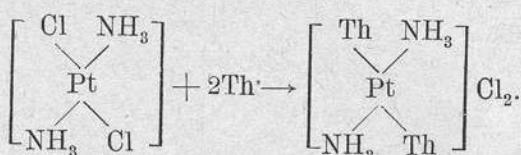
весьма нестойкого, так как аммиак ослабляет и без того непрочную связь гидразина с платиной; по этой причине отщепление гидразина происходит раньше аммиака. Кроме того, сам факт существования такого исключения не может быть противопоставлен закономерности Иергенсена.

Эти же самые рассуждения, очевидно, приложимы и к другому исключению, которое было открыто Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (6) на совершенно ином объекте — ацетонитрильном соединении



где опять-таки благодаря слабой связи ацетонитрил—платина наблюдается отрыв ацетонитрильных групп. Слишком рискованно сделать из этих двух фактов общий вывод, но вероятнее всего, что всякий раз, когда комплексное соединение будет состоять из нейтральных молекул аммиака и другого какого-либо заместителя, прочность связи которого с платиной в несколько раз меньше, чем у аммиака, это явление всегда будет наблюдаться. Принцип транс-влияния также объясняет и закономерность Н. С. Курнакова

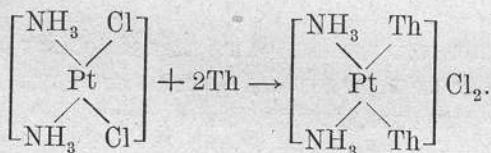
о действии тиомочевины на цис- и транс-комплексные соединения двухвалентной платины. Н. С. Курнаков (7) обнаружил, что при взаимодействии тиомочевины (Th) с цис-комплексными соединениями двухвалентной платины происходит полное вытеснение тиомочевиной всех заместителей внутренней сферы. В транс-соединениях тиомочевиной замещается только половина заместителей. При действии тиомочевины на хлорид второго основания Рейзе образуется транс-тетрамин по реакции:



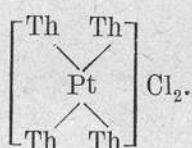
В этом соединении аммиак и тиомочевина находятся на различных координатах и не оказывают действия друг на друга. Кроме того, здесь нет уязвимых мест, подобно тому, как это бывает у хлоров, когда они находятся на одной координате, или имеет место сочетание $\text{Cl}-\text{NH}_3$; казалось бы, что дальнейшее внедрение тиомочевины итти не может; однако, в исследованиях А. А. Гринберга и Б. В. Птицына (8) отмечено образование тетрамина при избытке тиомочевины и значительном нагревании.

Иначе протекает реакция между тиомочевиной и солью Пейроне.

В этом случае также допустимо существование промежуточной реакции, а именно:



Тиомочевина, находясь в транс-положении к аммиаку, оказывает на него транс-влияние, вследствие чего связь аммиака с платиной ослабляется и в конечном счете тиомочевина вытесняет аммиаки и образует



Принцип транс-влияния дает достаточно убедительное объяснение и тому факту, который был открыт И. И. Черняевым и назван им закономерностью — «устойчивость последней нитрогруппы». В самом деле, если в комплексе на одной координате находятся хлор и нитрогруппа, то при наличии свободных ионов хлора на первый взгляд кажется возможным, хотя бы в силу закона действующих масс, вытеснение нитрогруппы; однако на практике это не имеет места. Следовательно, транс-влияние хлора не-

достаточно для того, чтобы лабилизовать нитрогруппу с последующим выталкиванием ее из комплексного соединения; поэтому нитрогруппа чрезвычайно устойчива в соединениях четырехвалентной платины и несколько менее в комплексных соединениях двухвалентной платины.

Принцип транс-влияния находит себе приложение не только к комплексным соединениям платины и платиновых металлов, но и к комплексным соединениям кобальта, никеля, родия, палладия и других металлов. Пользуясь принципом транс-влияния при изучении комплексных соединений, можно определить не только формулу, но и конфигурацию соединений, т. е. все то, что требуется для познания комплексного соединения. С точки зрения принципа транс-влияния пассивное сопротивление, помимо абсолютной величины, имеет еще и направление, т. е. то, что в физике обозначается вектором. Характерные черты его — подвижность и способность под влиянием входящих во внутреннюю сферу групп, атомов, молекул, ионов, обладающих по своей природе различной силой транс-влияния, перераспределяться по вершинам квадрата или октаэдра обратно пропорционально силе транс-влияния заместителей, которые связаны попарно друг с другом, но не с ближайшим с ним заместителем, а наоборот, с наиболее удаленным от него. Транс-влияние с электронной точки зрения не может быть объяснено, так как с этой точки зрения комплексные соединения цис-конфигурации должны быть более активны. Оно не находит себе достаточно убедительного объяснения и из выводов поляризации комплексных соединений. При изучении химизма внутренней сферы автор принципа транс-влияния делает ряд предположений, исходя из динамических представлений, и пользуется элементами волновой механики, которая рассматривает химическую связь как путь движения электронов от одного атома к другому.

По мнению автора транс-влияния, реакции внутри сферы происходят, главным образом, за счет инерции электронов, которые обладают способностью пролетать через центральный атом и создавать электронное облако на противоположной стороне и этим самым вызывают ослабление транс-заместителя, причем кислотные заместители имеют больше шансов на переброску своих электронов благодаря своему заряду, чем нейтральные молекулы. Центральный атом комплексного соединения должен быть проницаем для пролета электронов, и роль его, главным образом, определяется передачей энергии от одного края молекулы к другому. Стало быть, сам автор еще не дает полной формулировки и объяснения принципу транс-влияния.

Хотя, таким образом, принцип транс-влияния еще не имеет физико-химического обоснования, однако он служит весьма важным инструментом в руках исследователя комплексных соединений.

Гидроксиламин, близко стоящий к амиаку и отличающийся от последнего только на один атом кислорода, долгое время не находил себе применения в качестве амина при синтезе комплексных соединений платины по той простой причине, что он сам служил продолжительное время объектом изучения его свойств, синтеза и строения. Введение гидроксиламина в комплексную молекулу двухвалентной платины представляло большой научный интерес как с точки зрения открытия новых комплексных соединений, содержащих в своем составе одновременно платину и гидроксиламин, так и с точки зрения изучения их физико-химических свойств, превращений, явлений изомерии на чисто неорганических объектах и, что особенно важно, для выявления правильностей при синтезе и реакциях. Последние могли бы пролить свет на более близкое познание химизма внутренней сферы комплекса и, возможно, на природу валентной связи. Одно уж то обстоятельство, что гидроксиламин содержит в своей молекуле один атом кислорода и занимает среднее место между амиаком и гидразином в ряде неорганических дериватов $\text{NH}_3-\text{NH}_2\text{OH}-\text{N}_2\text{H}_4$, причем восстановительная способность этого ряда соединений возрастает от амиака к гидразину, который является сильнейшим восстановителем и ближайшим соседом гидроксиламина, несомненно, должно было оказаться, при известных условиях, особенно наглядно на комплексных соединениях платины, в состав которых он входил. Характерные черты, заложенные в качественном и количественном отличии гидроксиламина от амиака и гидразина, впоследствии ясно выявились на его производных. Кстати, необходимо отметить, что в то время, как два первых члена приведенного выше ряда — амиак, а затем, спустя много десятков лет, гидроксиламин — стали все чаще и чаще входить в качестве компонентов в состав комплексных соединений платины, соединений гидразина с платиной и другими металлами платиновой группы еще не было известно. Гидроксиламин и гидразин, обладая в различной мере восстановительными свойствами и образуя малоустойчивые соединения, сильно затрудняли экспериментирование и изучение этих соединений. Они требовали больших предосторожностей и напряженного труда экспериментаторов. Это обстоятельство послужило толчком к изысканию новых методов, оптимальных условий и среды при синтезе комплексных соединений платины с этими аминами и нашло свое разрешение в руках одного из виднейших русских химиков Л. А. Чугаева и его школы.

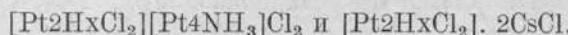
Лоссен, изучая условия получения и свойства гидроксиламина, впервые воспользовался этим веществом для синтеза комплексных соединений платины. Он показал, что при нагревании хлороплатинита с избытком солянокислого гидроксиламина раствор обесцвечивается и наступает выделение газа. Если бесцветную жидкость сконцентрировать до малого объема и охладить, то выпадает белое кристаллическое вещество в форме

длинных иголочек — новое соединение, отвечающее по своему составу формуле $[Pt4Hx]Cl_2$. Тетрамин хорошо растворим в холодной, а особенно в горячей воде и разбавленном спирте, но нерастворим в концентрированной соляной кислоте и абсолютном спирте. И. И. Черняевым (9) было доказано, что гидроксиламин в этом соединении связан с платиной через азот, подобно аммиаку и нитритам, способен восстанавливаться водородом до аммиака и образовывать хлорид 1-го основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$. Тетрамин при нагревании до высокой температуры разлагается. $[Pt4Hx]Cl_2$ — это первое комплексное гидроксиламиновое соединение двухвалентной платины.

Начатое Лоссеном исследование этой новой, интересной области комплексных соединений неорганической химии было продолжено его учеником Александром. Он повторил опыты Лоссена, подтвердил правильность его указаний и аналитических данных и попытался синтезировать новые комплексные гидроксиламиновые соединения платины. Судя по его исследованиям, ему действительно удалось получить около десяти комплексных гидроксиламиновых и смешанных аммиачно-гидроксиламиновых соединений платины, изучить их свойства, наблюдать реакции превращения и обмена и установить для некоторых соединений строение. Однако, не все им открытые соединения не вызывали сомнения в правильности приписанных им формул, произведенных анализов и описаний способов их получения. Больше всего это относилось к тем классам соединений, которые содержали в своем составе меньше четырех молекул гидроксиламина. Отдельные соединения общей формулы $[Pt(NH_3)_nHx_{n-4}]Cl_2$ и молекулярное соединение $[Pt4Hx(OH)_2]$ $[Pt2HxCl_2]$ служили предметом тщательного обследования последующих исследователей (10).

Из всех синтезированных Александром комплексных гидроксиламиновых соединений платины особый интерес представляет основание состава $[Pt4Hx](OH)_2$, полученное им из тетрамина Лоссена $[Pt4Hx]Cl_2$ при обработке едкими щелочами; весьма близкое по составу, превращениям и многим реакциям к первому основанию Рейзе $[Pt4NH_3](OH)_2$, оно все же отличается от последнего своеобразным поведением и свойствами. Накопление молекул гидроксиламина во внутренней сфере комплекса, при наличии двух гидроксидов во внешней сфере, соединения состава $[Pt4Hx](OH)_2$ сильно ослабляет способность его проявлять щелочные свойства, чем оно и отличается от первого основания Рейзе $[Pt4NH_3](OH)_2$, и способность растворяться в воде. Остается и до сих пор невыясненным вопрос, как будет влиять на свойства основания Александра частичная замена гидроксиламина аммиаком и другими аминами. По соображениям теоретического порядка, при осуществлении, хотя бы частичной, замены следует ожидать повышения степени растворимости и новых свойств основания, но экспериментально это пока не подтверждено.

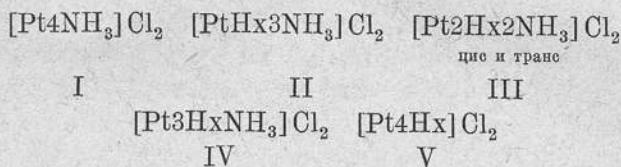
Дигидроксотетрагидроксиламинплатина $[Pt4Hx](OH)_2$ растворима в кислотах и, в частности, в соляной кислоте, с образованием тетрамина Лоссена $[Pt4Hx]Cl_2$. Прибавление K_2PtCl_4 к раствору этого вещества вызывает обильный осадок фиолетовых иголок хлороплатинита Александера $[Pt4Hx][PtCl_4]$, аналогичный соли Магнуса $[Pt4NH_3][PtCl_4]$. Соляная кислота при нагревании отщепляет от тетрамина две молекулы гидроксиламина и образует соединение дихлородигидроксиламинплатину $[Pt2HxCl_2]$ транс-конфигурации; следовательно, реакция между тетрамином и соляной кислотой протекает нормально и согласуется с правилом Иергенсена для подобных случаев (11). Это соединение, с одной стороны, способно присоединять две молекулы амиака и переходить в смешанный транс-тетрамин состава $[Pt2NH_32Hx]Cl_2$, с другой стороны, проявляет аномальные свойства, образуя довольно прочные молекулярные соединения с хлористым цезием и хлоридом первого основания Рейзе (12):



После исследований Лоссена и Александера появилась работа Уленгута, которая также относилась к изучению комплексных гидроксиламиновых соединений платины, но ничего оригинального она не внесла, так как автор (Уленгут), вероятно, не знал о работе Александера и повторял только некоторые его опыты. Несмотря на всю ценность добывшего экспериментального материала и на весьма интересные наблюдения над этими новыми соединениями, сделанные Лоссеном, Александром и Уленгутом, все же содержание их работ носило препаративный характер, и изучение этой области нуждалось в дальнейшем развитии и всестороннем изучении. Долгое время эта область неорганической химии оставалась незамеченной исследователями. Только спустя почти полстолетия со времени опубликования работ Лоссена и Александера, посвященных комплексным гидроксиламиновым соединениям платины, появились в свет подробные исследования Л. А. Чугаева и И. И. Черняева (13), дальше развивающие этот вопрос.

Изучение этой обширной и трудной области минеральной химии имело производилось на основе последних успехов теоретической химии и экспериментальной техники. В практику исследования комплексных гидроксиламиновых и смешанных аммиачно-гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины были введены новые приемы и методы: измерение молекулярной электропроводности, определение растворимости, изучение явлений изомерии, реакций обмена и взаимного перехода комплексов друг в друга. Эти новые методы обогатили арсенал исследователя и вскоре дали богатые положительные результаты. Предположения о возможности существования изомерии среди комплексных смешанных аммиачно-гидроксиламиновых соединений платины, как это допускает координационная тео-

рия Вернера, оправдались. Открытые новые типы комплексных соединений $[\text{PtHx3NH}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt2Hx2NH}_3]\text{Cl}_2$, цис- и транс- $[\text{Pt3HxNH}_3]\text{Cl}_2$ восполнили недостающие члены ряда Вернера-Миолати для гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины:

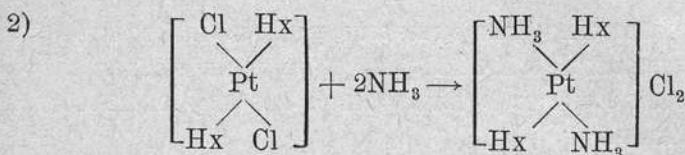
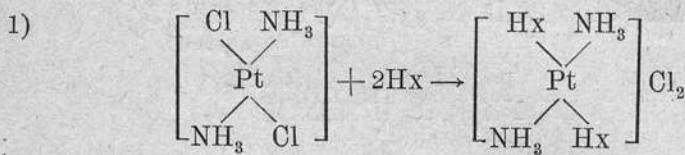


В результате работы новыми методами удалось наблюдать явления изомерии на соединениях $[\text{Pt2Hx2NH}_3]\text{Cl}_2$, и на данном объекте подтвердились представления Вернера о плоскостной конфигурации соединений двухвалентной платины.

Для наших исследований эти соединения служили исходным материалом; поэтому мы позволили себе на них несколько подробнее остановиться, так как нам в сущности пришлось повторить эту работу и в дальнейшем придется возвращаться к описанию свойств этих соединений.

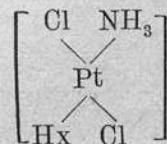
Цис-дигидроксиламинид амин-платохлорид $[\text{Pt2Hx2NH}_3]\text{Cl}_2$. Легко получается из соли Пейроне $[\text{Pt2NH}_3\text{Cl}_2]$ и свободного гидроксиламина при нагревании на водяной бане и частом встряхивании до растворения исходного вещества. Так как приходится пользоваться не свободным гидроксиламином, а солянокислым, то необходимо постепенно вводить в реакцию эквивалентное количество 10%-ного едкого натра и стремиться сохранять нейтральную или слабокислую среду, чтобы избежать побочных реакций и гидролиза. После охлаждения выпадает бесцветное кристаллическое вещество — иголочки, которые хорошо растворимы в холодной и горячей воде, хуже в разбавленном спирте и нерастворимы в абсолютном спирте, эфире и концентрированной соляной кислоте. Этим свойством тетрамина пользуются для полноты его осаждения из растворов. В водном растворе цис- $[\text{Pt2Hx2NH}_3]\text{Cl}_2$ распадается на один положительно двузаряженный комплексный ион и на два простых иона хлора, которые легко осаждаются азотнокислым серебром на холода. Молекулярная электропроводность, измеренная при 25° , отвечает нормам, установленным Вернером-Миолати для такого класса электролитов. Строение устанавливается по способу получения. Если подвергнуть это соединение действию соляной кислоты при нагревании, то она отщепляет один аммиак и один гидроксиламин, а в результате образуется желтое кристаллическое вещество, неэлектролит, транс-дихлорамингидроксиламинплатина $[\text{PtHxNH}_3\text{Cl}_2]$. Следовательно, реакция взаимодействия тетрамина и соляной кислоты протекает нормально и согласуется с указаниями Иергенсена (9), подтверждая правильность приписанной ему формулы.

Изомер этого соединения может быть получен двумя путями: 1) при действии свободного гидроксиламина на соль второго основания Рейзе или же 2) при действии жидкого аммиака (в отсутствие воды) на трансдихлорогидроксиламинплатину:

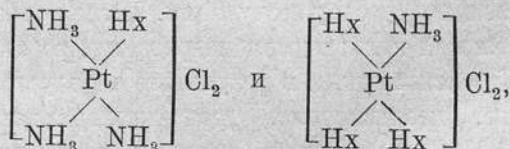


Транс-тетраминиплатохлорид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ впервые был получен Александром (2), но так как последний пользовался водным раствором аммиака, то это обстоятельство затмняло некоторые моменты реакции и вносило ряд затруднений в исследование. По своим свойствам и реакциям он напоминает во многом предыдущий изомер, но несколько труднее растворяется в воде. Строение также устанавливается по способу получения. При расщеплении транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ соляной кислотой получается преимущественно хлорид второго основания Рейзе и только следы транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, между тем как по исследованиям Иергенсена должно получаться два соединения. Это явление находит себе объяснение в неодинаковой прочности связи аммиак — платина и гидроксиламин — платина и поэтому не может считаться отклонением от правила Иергенсена, подобно тому, как это наблюдалось на гидразиновых (5) и ацетонитрильных (6) соединениях платины.

Смешанное гидроксиламиновое соединение платины

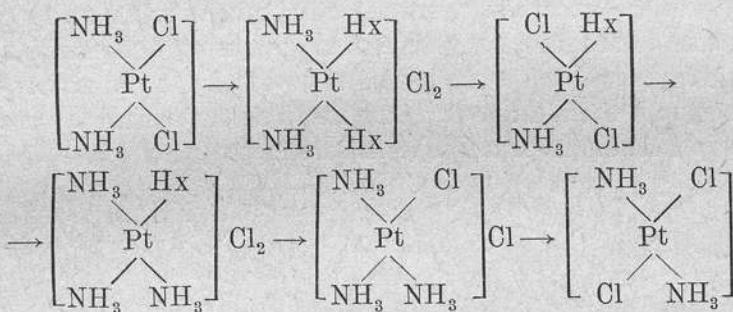


послужило исходным материалом для синтеза недостающих членов соединений II и IV



которые также были объектами наших исследований. Триамингидроксиламинплатохлорид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Hx}] \text{Cl}_2$ образуется при взаимодействии жид-

кого аммиака и смешанного хлорида $[PtHxNH_3]Cl_2$ в запаянной трубке при нормальной температуре в течение суток в виде бесцветных блестящих пластинок, хорошо растворимых в воде. Раствор тетрамина с K_2PtCl_4 дает осадок бледно-зеленого цвета — микроскопические иголочки хлороплатинита $[Pt_3NH_3Hx][PtCl_4]$, который при обработке соляной кислотой при нагревании на водяной бане отщепляет гидроксиламин и переходит в хлороплатинит Клеве $[Pt_3NH_3Cl]_2 [PtCl_4]$. При более продолжительном нагревании реакция идет еще дальше с образованием хлорида второго основания Рейзе $[Pt_2NH_3Cl_2]$. Легкий отрыв гидроксиламина, повидимому, объясняется непрочностью связи платины с гидроксиламином. Миграция аммиака из внутренней сферы является следствием транс-влияния хлора. Эти экспериментальные данные весьма интересны тем, что дают возможность осуществить изомеризацию [подобную изомеризацию Л. А. Чугаев (14) наблюдал на нитросоединениях платины] хлорида Пейроне $[Pt_2NH_3Cl_2]$ — в соответствующий транс-хлорид по схеме



Тетрамин $[Pt_3HxNH_3]Cl_2$ получается, если действовать рассчитанным количеством солянокислого гидроксиламина на смешанный хлорид $[PtHxNH_3Cl_2]$ в присутствии эквивалентного количества 10%-ной едкой щелочи при нагревании на водяной бане. Тригидроксиламин-аминплатохлорид — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Легко высаживается из растворов соляной кислотой и спиртом; с K_2PtCl_4 образует мелкокристаллический сиреневатого цвета осадок хлороплатинита $[Pt_3HxNH_3][PtCl_4]$.

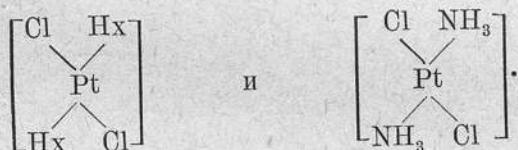
Трансдихлорогидроксиламинплатина $[Pt_2HxCl_2]$ по способу получения, реакциям и многим другим свойствам напоминает хлорид второго основания Рейзе. Воспользовавшись этими качествами, Л. А. Чугаев и И. И. Черняев (10) попытались на чисто неорганических соединениях показать симметричность пар 1 : 4 и 2 : 3 в молекуле. Еще со временем учения Вернера о соединениях второго порядка, в частности для комплексной молекулы двухвалентной платины, принят квадрат, а не тетраэдр, как это принимается для молекулы углерода, например, метана и его производных. Это положение неоднократно подтверж-

ждалось многими авторами, а в самое последнее время трудами И. И. Черняева (15) и А. А. Гринберга (16). Однако степень равноценности каждого координационного места, занимаемого нейтральными и кислыми молекулами, атомами, группами и радикалами в комплексной молекуле, которые координированы центральным атомом платины, к этому времени еще не получила достаточно полной характеристики, и поэтому выполнение такого доказательства не лишено научного интереса.

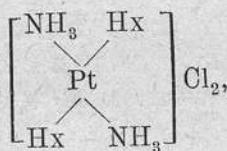
Схематично комплексную молекулу или комплексный радикал можно представить так:



причем по диагоналям квадрата 1 : 4 и 2 : 3 расположены равноценные транс-координаты. Это явление, открытное Иергенсеном (11) на органических заместителях, оставалось непроверенным для неорганических компонентов. Если допустить, что в хлориде Рейзе молекулы аммиаков занимают координационные места 1 : 4, то те же места должны быть заняты и молекулами гидроксиамина в хлориде Александера



Хлорид Александера способен при известных условиях присоединять две молекулы аммиака и переходить в транс-тетрамин



который под влиянием соляной кислоты отдает обе молекулы гидроксиамина с образованием соли второго основания Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, но уже молекулы аммиака на другой координате 2 : 3

