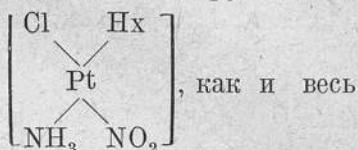


Этими экспериментальными данными устанавливается симметричность или равнозначенность пар 1 : 4 и 2 : 3 и подтверждается воззрение Вернера о плоскостной модели соединений двухвалентной платины.

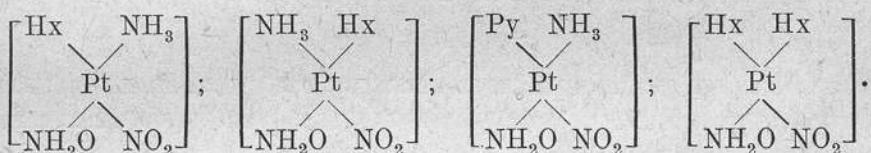
После смерти Л. А. Чугаева это направление успешно развивалось, еще с большим кругом вопросов, И. И. Черняевым и его сотрудниками.

Открытое И. И. Черняевым соединение



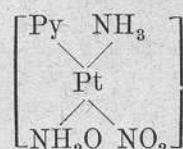
класс нитрохлоридов (цис и транс) с четырьмя различными заместителями, представляет по своему характеру большой научный интерес и может служить весьма удобным исходным материалом для получения производных этого комплекса. Уже неоднократно нами было отмечено, что хлор, находящийся в транс-положении к нитрогруппе, обладает повышенной подвижностью и легко замещается аминами: аммиаком, пиридином, гидроксиламином.

Пользуясь этим свойством нитрохлорида, удается без особых трудностей осуществить синтез многих соединений:



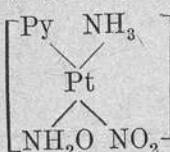
Из формул этих комплексов видно, что здесь имеет место некоторая правильность, которая заключается в том, что гидроксиламин, находящийся по соседству с нитрогруппой, переходит в группу  $\text{NH}_2\text{O}$  и образует аномальные комплексные соединения. По этой же причине повышаются и кислые свойства гидроксиламина и уменьшаются основные свойства

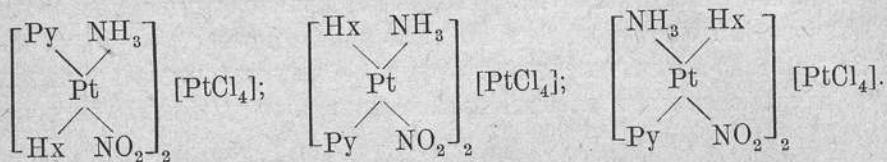
комплексного соединения. Кроме того, соединение III



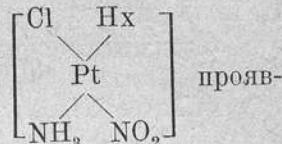
должно существовать в трех изомерных формах. На практике это подтвердилось, и все три изомера были получены. Соединение III интересно еще тем, что в его состав входят четыре различных заместителя и, по аналогии с подобными же соединениями углерода, олова, селена и т. д., должно состоять из смеси двух оптических антиподов. И если бы действительно удалось показать, что это имеет место, то восторглась бы точка зрения Остромысленского (17) и Л. А. Чугаева (18), которые считали, что расположение четырех различных заместителей в комплексе на одной плоскости,

как это указывает Вернер, маловероятно. Проведенные исследования, целью которых было разделение на оптические антиподы этого соединения, не увенчались успехом, так как оно не проявило способности вступать в реакцию с другими соединениями. Этот факт еще раз подтверждает правильность учения Вернера о плоскостной конфигурации атома платины, доказанной на комплексных гидроксиламиновых соединениях. Соедине-

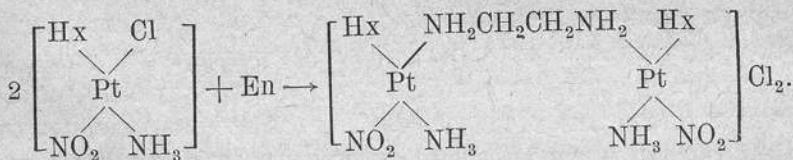
ния  при известных условиях с  $K_2PtCl_4$  образуют геометрические изомерные хлороплатиниты



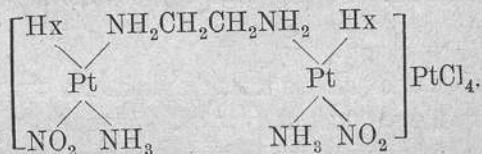
Повышенная активность хлора в соединении



проявляется также при реакциях этого комплекса с этилендиамином; при взаимодействии этилендиамина с нитрохлоридом реакция протекает довольно легко по уравнению:



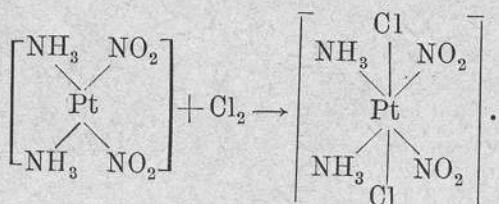
Хлорид пока не выделен; подкисленный маточный раствор с  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  образует хлороплатинит в виде светлорозовых иголочек



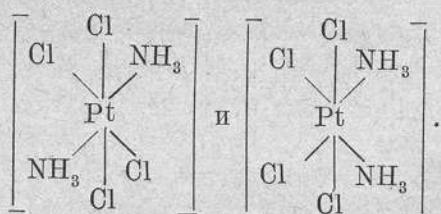
При этом наблюдался ряд интересных явлений: вытеснение этилендиамина гидроксиламинов из цис-динитритов, влияние нитрогруппы на гидроксиламин и переход его в аномальную форму в случае его соседства с последней. В исследованиях, сделанных до нашей работы, изучены самые разнообразные виды изомерии этих соединений, но совершенно незатро-

нутым остается вопрос об окислении гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины. Выполненное нами изучение действия газообразного хлора на различные типы комплексных гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины при различных условиях и в различной среде, возможно, восполнит этот пробел.

Применение реакций окисления хлором и другими окислителями к комплексным соединениям платины, не содержащим гидроксиламин или другой какой-либо нейтральный заместитель, по своей природе обладающий восстановительными свойствами, давно было предметом многих научных исследований. Бломстранд (19), подвергая действию хлора цис-динитритдиамин-платину



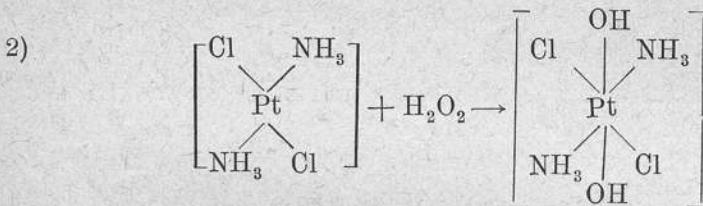
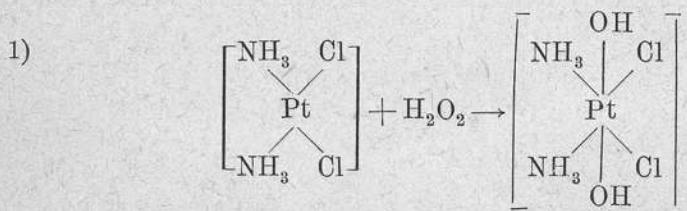
обнаружил, что при этом происходит окисление центрального атома до четырехвалентной платины и присоединяются два атома хлора, как это видно из уравнения. Строение самого соединения  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$  в то время еще не было определено, и этот вопрос был решен спустя много времени Л. А. Чугаевым (20). Отмеченный факт окисления диаминдинитрит-платины послужил большим подспорьем при изучении генетической связи между соединениями двух- и четырехвалентной платины, а в специальных случаях использовался для изготовления препаратов; например, изомерные хлориды  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$  при окислении хлором переходят соответственно в соль Жерара и Клеве.



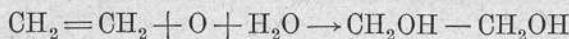
Иергенсен (11) в своих замечательных исследованиях по определению строения комплексных соединений платины воспользовался окислительной способностью перманганата калия в присутствии избытка соляной кислоты. Пользуясь этим методом, он получил весьма ценные результаты, которые и до сих пор не утратили своего значения. Реакции окисления в органической химии сыграли чрезвычайно важную роль не только при расщеплении органической молекулы на ее более простые составные части, но и служили обогащением органических соединений кислородом,

гидроксильными и карбоксильными группами. Чаще всего в качестве окислителей применялись азотная кислота, хромовый ангидрид и др. Эти вещества, обладая в высокой степени окислительной способностью, часто не приводили к желаемым результатам, так как не удавалось останавливать реакцию на нужной стадии. Введение Вагнером  $\text{KMnO}_4$  в качестве окисляющего средства органических веществ было весьма важным открытием. Этот метод сыграл историческую роль.

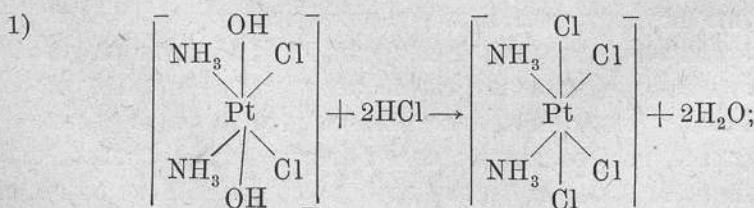
Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин (21), изучая действие разбавленной перекиси водорода на изомерные хлориды общей формулы  $[\text{Pt}_2\text{ACl}_2]$ :

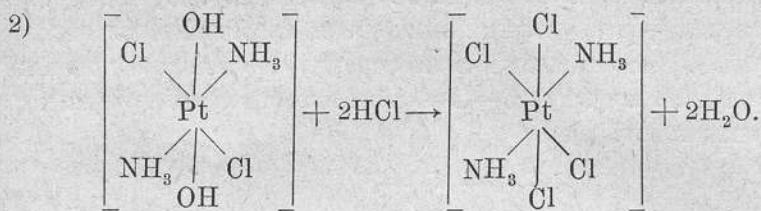


показали, что здесь происходит присоединение двух гидроксильных групп в транс-положении, подобно реакции Вагнера, где также:

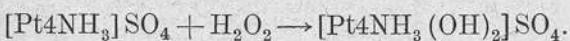


наблюдалось присоединение двух гидроксидов по месту двойной связи; атом платины в данном случае переходит из двухвалентного в четырехвалентный. Изменение положения аминов в продуктах окисления не имеет места и в малой степени зависит от изомерии исходных веществ. Благодаря этой реакции стало возможно обогащение комплексной молекулы гидроксидом и синтез новых соединений. Изомерные соединения — ненеэлектролиты, дигидроксодихлородиаминплатины  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$  в присутствии даже следов иона хлора переходят в хлориды:



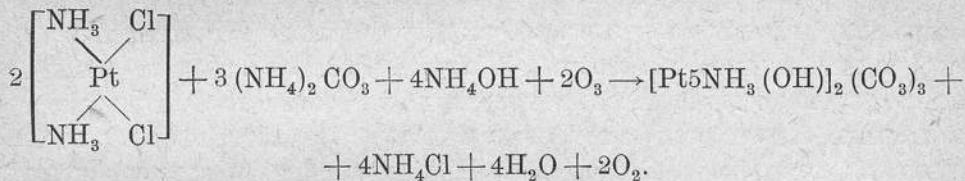


Окисляющее действие перекиси водорода на комплексные соединения впервые было отмечено еще Клеве на сульфате первого основания Рейзе:



Позже этот факт был более изучен Вернером, который подтвердил правильность сообщений Клеве.

Совершенно неожиданные результаты были получены при окислении озоном изомерных хлоридов  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ . Если эту реакцию вести в кислой среде, то она во многом напоминает реакцию этих веществ с перекисью водорода. В щелочной среде, в присутствии избытка углекислого аммония, который принимает участие в образовании новой молекулы четырехвалентной платины и, повидимому, способствует выведению продукта реакции из сферы действия исходных веществ, в результате образуется трудно растворимая соль  $[\text{Pt}_5\text{NH}_3(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_3$  по уравнению:



Под влиянием пяти групп амиака гидроксил приобретает особую устойчивость и трудно обменивается на ион хлора даже при высоких температурах. Соляная кислота отрывает молекулу амиака, находящуюся в транс-положении к гидроксилу, и образует соль Гро:



При тех же условиях хлорид второго основания Рейзе ведет себя совсем отлично от предыдущего: образует пентамин

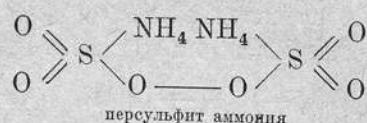


Благодаря этой реакции был открыт путь для получения малодоступного класса соединений пентаминов (22); так был открыт недостающий член  $[\text{Pt}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$  в ряду Вернера-Миолати для четырехвалентной платины. Затем эта реакция послужила началом для разработки более совершенных методов получения комплексных соединений этого типа.

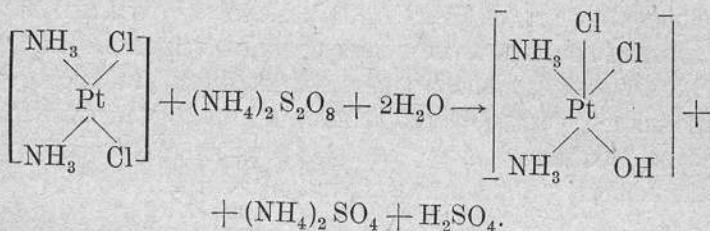
В другой работе Л. А. Чугаев и И. И. Черняев (23) изучали действие других окислителей — персульфата аммония и свободного кислорода — на тех же объектах. Они остановились на персульфате аммония по той причине, что он содержит группу —O—O—. Как известно, эта группа характерна для перекиси водорода



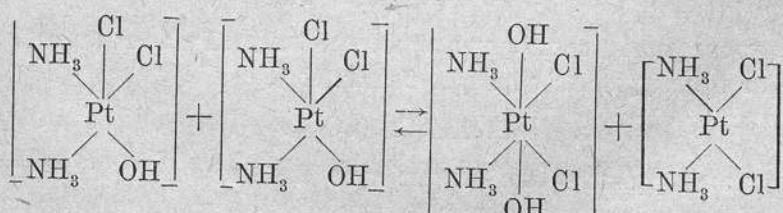
и



Наличие сходных групп в этих веществах указывало на их одинаковые окислительные свойства:



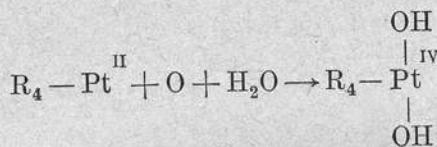
Как видим, действительно здесь имеет место реакция присоединения, но не двух гидроксилов, как это было в случае перекиси водорода, а только одного, причем хлорид Пейроне переходит в трехвалентное комплексное соединение, относящееся к группе до сих пор малоизвестных и почти неизученных комплексов. Это соединение нерастворимо в воде и других растворителях. При кипячении с водою происходит, в зависимости от среды, перегруппировка гидроксилов, и образуются более устойчивые комплексные соединения: соль Пейроне и дигидроксопроизводное. Кроме того, ими был отмечен интересный случай обратимого процесса, направление которого зависит от условий среды и температуры:



Хлорид второго основания Рейзе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  этой реакции не дает. Стало быть, образование соединения трехвалентной платины зависит от

структуры исходного вещества. Л. А. Чугаев, придавая большое значение реакциям окисления, всегда подчеркивал необходимость более глубокого изучения этих реакций, которые могут дать очень многое для познания комплексных соединений: определения их структуры и открытия новых соединений. Интерес к изучению окислительных процессов на комплексных соединениях двухвалентной платины и ее спутников за последнее время заметно возрос. Совсем недавно А. А. Гринберг совместно с Б. В. Птицыным (24) применили реакцию Вагнера к комплексным соединениям платины. Им удалось значительно расширить наши сведения об окислительных процессах и найти практическое приложение этой реакции при аналитических определениях и получении препаратов.

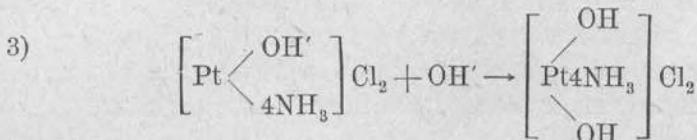
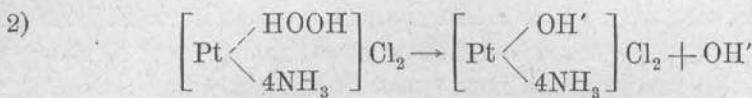
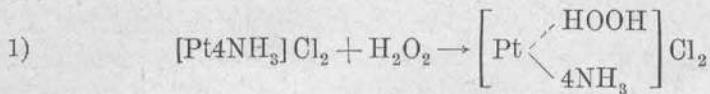
Действие перманганата в кислой среде и продукты окисления идентичны с окислением перекисью водорода и могут быть представлены общей схемой:



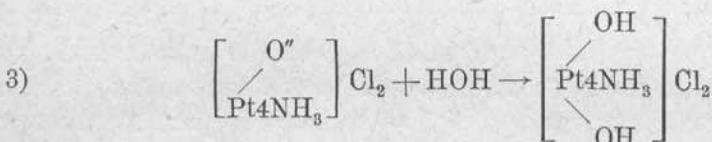
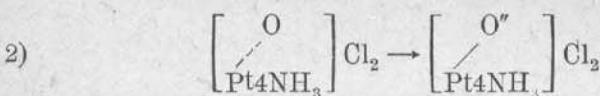
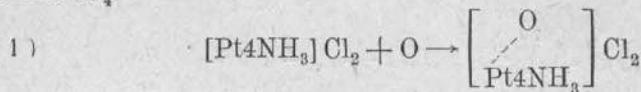
Из реакции видно, что каждый атом платины требует затраты на его окисление одного атома кислорода. Подробные исследования этих авторов показали, какую практическую пользу можно извлечь от применения этой реакции в практике научных изысканий и особенно для аналитических целей. Правда, следует отметить, что не для всех комплексных соединений платины этот метод пригоден, особенно когда подвергающееся анализу вещество содержит пиридин и группы или радикалы, способные окисляться. Однако он вполне пригоден для таких классов и серий комплексных соединений, как, например,  $K_2PtCl_4$ ,  $[Pt_2NH_3Cl_2]$  — цис и транс,  $[Pt_4NH_3]Cl_2$  и др., которые не содержат в своем составе названных компонентов. Метод прост, удобен, дает достаточно точные результаты и сокращает затрату времени на анализы до минимума. Этот метод в такой же мере пригоден и для получения чистых препаратов. В настоящее время некоторые исследователи при изучении окислительных процессов придерживаются точки зрения, что каждому конечному продукту окисления предшествуют промежуточные продукты присоединения. Вопрос о том, должно ли произойти на первых стадиях реакции присоединение окислителя к центральному атому или к одной из групп или радикалов, составляющих внутреннюю сферу комплекса, пока остается открытым ввиду различных точек зрения на этот вопрос.

Если исходить из принципа Monchot'a, который разделяют А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, то весьма просто можно себе представить схему, по которой идет окисление.

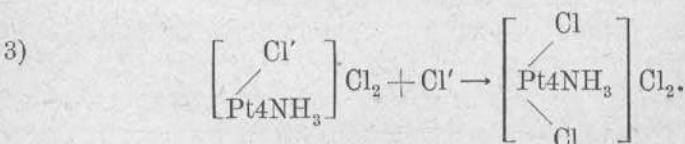
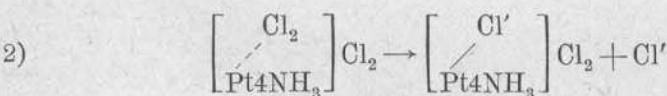
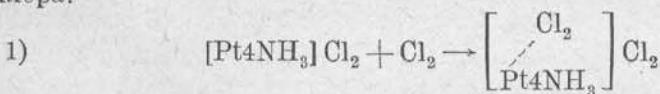
Например, для хлорида первого основания Рейзе  $[Pt_4NH_3]Cl_2$  в тех случаях, когда в качестве окислителей применяются  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $Cl_2$  и т. д. :



для  $KMnO_4$ :



и хлора:



Для всех этих случаев известны только конечные продукты окисления, которые выделены и идентифицированы, но этого нельзя сказать относительно существования промежуточных соединений, так как они никем не наблюдались и до сих пор не изолированы. Но это обстоятельство нисколько

не умаляет достоинства высказанных предположений, которые могут служить отправной точкой для более глубокого познания весьма сложного, покрытого сплошь догадками, механизма окислительного процесса.

На основании всех до сих пор известных исследований над окислением комплексных соединений платины механизм окисления может быть охарактеризован следующим образом.

При взаимодействии хлора с комплексными соединениями двухвалентной платины, очевидно, имеют место промежуточные продукты присоединения поляризованным образом. В этот момент центральный атом комплекса, в данном случае платина, теряет два электрона, т. е. переходит из двухвалентной в четырехвалентную. Хлор, наоборот, приобретает два электрона, возможно, даже поочередно, и присоединяется к комплексной молекуле, образуя новую третью координату; подобным образом в электронном и стереохимическом отношении ведут себя и другие окислители. Другим общим положением при окислении комплексных соединений платины является принцип сохранения числа нейтральных заместителей и их координационного места.

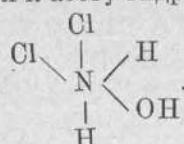
Все эти положения нам хотелось проверить на комплексных гидроксиламиновых соединениях двухвалентной платины, которые до сих пор не были предметом подробного исследования. Кроме того, эти соединения представляют научный интерес с точки зрения возможности выяснения ряда вопросов, относящихся к поведению комплексной молекулы, содержащей в своем составе гидроксиламин и другие нейтральные и кислые заместители во внутренней сфере, при различных условиях среды и природы окислителя. Не исключена возможность, что на этих соединениях удастся получить экспериментальные данные, которые помогут разобраться в некоторых деталях окислительного процесса и дополнят наши сведения о механизме процесса окисления.

Добытые нами экспериментальные данные находятся в явном противоречии с принятым положением о неизменяемости числа нейтральных групп и сохранении ими координационных мест.

Поэтому применить без существенных дополнений хотя бы одну из предложенных схем для объяснения механизма окислительных процессов к комплексным соединениям платины, содержащим гидроксиламин в качестве нейтральных заместителей, с нашей точки зрения невозможно, так как вещества, полученные при окислении хлором, в большинстве случаев отличаются по составу от нормальных продуктов окисления.

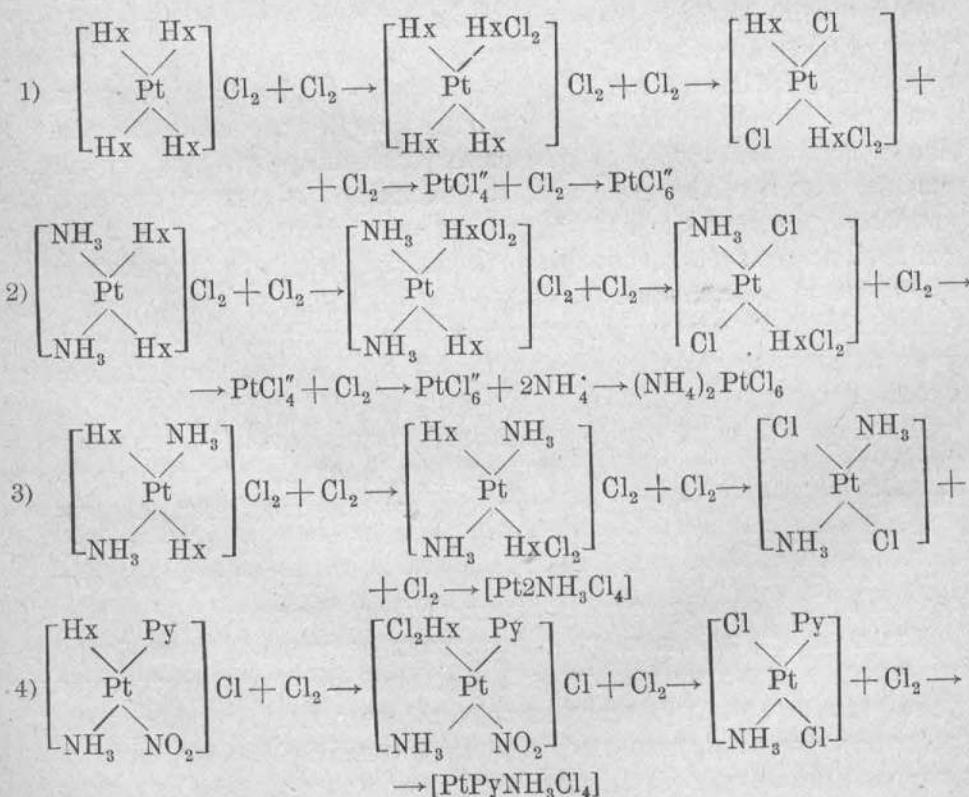
Механизм окисления гидроксиламиновых соединений будет более понятен, если допустить на некоторый, чрезвычайно малый, отрезок времени существование промежуточного нестойкого соединения, составной частью которого является группа хлоргидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}_2$ . Связь хлора с гидроксиламином, повидимому, осуществляется одним из таких путей:

или путем атомной связи  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2$  с образованием гомеополярного соединения, или хлор присоединяется к азоту гидроксиламина и образует соединение с пятивалентным азотом



Как в первом, так и во втором случае мы допускаем, что эта группа (хлоргидроксиламин) обладает весьма большим транс-влиянием, вследствие чего молекулы, атомы, ионы, находящиеся в транс-положении к этой группе, ослабляют свою связь с платиной до такой степени, что происходит миграция их независимо от их химической природы.

Явление миграции было также отмечено И. И. Черняевым и А. М. Рубинштейном (25). При окислении хлором триаминсульфата Стромгольма  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4]$  они установили, что транс-аммиак отщепляется независимо от природы окислителя и концентрации водородных ионов в тот момент, когда  $\text{SO}_3^{''}$  окисляется в  $\text{SO}_4^{''}$ . Поставленные нами опыты подтверждают правильность этого в случае аминов: гидроксиламина, аммиака, пиридин, и кислотных остатков: хлор и нитрогруппа:

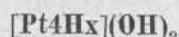


Группа хлоргидроксиламин в данном случае служит еще и «мягким буфером» между хлором и комплексным соединением, в результате чего центральный атом платины не подвергается некоторое время окислению и все удары молекул хлора принимает на себя гидроксиламин, окисляющийся раньше платины.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

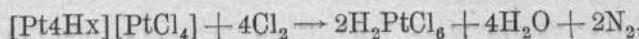
Окисление комплексных гидроксиламиновых, смешанных аммиачно-гидроксиламиновых и пиридиногидроксиламиновых соединений платины производилось газообразным хлором, преимущественно на холоду и только в исключительных случаях при нагревании, чаще всего в нейтральной, иногда в кислой и реже в щелочной среде. Вещество, подвергающееся окислению, растворялось в воде с таким расчетом, чтобы концентрация его не превышала 10—15%, в специальных случаях допускалась до 20%. Если вещество плохо или совсем не растворялось в воде, то к нему прибавлялось столько воды, чтобы концентрация не превышала принятой нами крепости раствора первоначального вещества и служила бы некоторой мерой при изучении реакции окисления. Чаще всего мы пользовались заводским хлором из стальных бомб. Если по каким-либо причинам такой хлор отсутствовал, то мы прибегали к получению его из перекиси марганца и соляной кислоты. Хлор, применяемый нами для окисления комплексных соединений, пропускался через склянку Тищенко с водой; отвшенное количество вещества переносилось в большую пробирку, которая помещалась в эrlenmeyerовскую колбу с целью предохранения. В пробирку вставлялась стеклянная трубка в 2—3 мм диаметра, изогнутая под прямым углом; один конец ее опускался до дна пробирки, а на другой конец надевался каучук, который соединялся с источником хлора. После того, как все эти операции были проделаны, открывался вентиль, хлор поступал в пробирку, и благодаря опущенной до дна пробирки трубке достигалось полное перемешивание и равномерное окисление вещества. Скорость тока хлора не превышала в среднем 70—90 пузырьков в минуту. Хлорирование продолжалось в среднем от 15 до 30 мин., до появления слабожелтой или красной окраски, характерной для хлорплатиновой кислоты. Выход продуктов окисления мы выражали не в стехиометрических отношениях, а в весовых процентах.

#### Окисление тетрагидроксиламинидигидроксиплатины



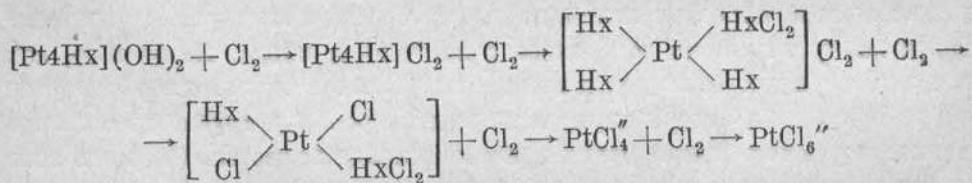
Основание Александера было получено действием солянокислого гидроксиламина на хлорплатинит калия в присутствии избытка 10%-ного раствора едкого натра при слабом нагревании на водяной бане и частом

встряхивании. Выпавшее бесцветное кристаллическое вещество несколько раз промывалось холодной водой и спиртом, высушивалось на воздухе и затем в эксикаторе над серной кислотой. Отвшенное количество  $[Pt_4Hx](OH)_2$  переносилось в пробирку, обливалось отсчитанным количеством воды и подвергалось хлорированию. Первые порции хлора вызывают заметное растворение. Спустя 2—3 мин. основание полностью переходит в раствор, окрашенный в зеленоватый цвет с едва заметным желтоватым оттенком. При этом происходит любопытное явление: из раствора начинает выпадать все больше и больше увеличивающейся осадок кристаллов, сиреневых иголок хлороплатинита Александера  $[Pt_4Hx][PtCl_4]$ . Признаком полноты выпадения кристаллов может служить прекращение увеличения осадка и появление желтой окраски раствора. Дальнейшее окисление хлором усиливает интенсивность окраски раствора от желтого до светлокрасного, характерного для хлороплатиновой кислоты, а сиреневые кристаллы хлороплатинита при этом исчезают. В данном случае между  $[Pt_4Hx][PtCl_4]$  и хлором имеет место реакция, которая может быть выражена следующим уравнением:



что подтверждается почти полным выделением хлороплатиновой кислоты хлористым аммонием, в виде желтого кристаллического осадка хлороплатината аммония.

Сам факт образования хлороплатинита Александера, вероятно, определяется наличием ступенчатой деградации основания:



Одновременное существование иона  $PtCl_4''$ , сполна окисленного, и  $[Pt_4Hx]^{++}$ , совсем неокисленного, кажущееся парадоксальным с первого взгляда, нашло себе объяснение при изучении окисления других гидроксилиминовых соединений. Очевидно, окисление первой молекулы гидроксилимина способствует более легкому окислению остальных, т. е. промежуточные продукты, возникающие при окислении, должны, несомненно, окисляться легче, чем исходные вещества.

Образование иона  $PtCl_4''$  и наличие иона  $[Pt_4Hx]^{++}$  ведет к образованию хлороплатинита Александера  $[Pt_4Hx][PtCl_4]$ .

В кислой среде окисление  $[Pt_4Hx](OH)_2$  происходит без выпадения хлороплатинита  $[Pt_4Hx][PtCl_4]$ . В щелочной среде после растворения

дигидроксилетраминплатины появляется интенсивная красная окраска, очевидно, вызванная образованием гидроксосоединений, исчезающая от подкисления разбавленной соляной кислотой. Раствор, до половины сконцентрированный на водяной бане, от прибавления крепкого раствора хлористого аммония дает осадок хлороплатината аммония.

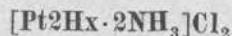
Выход продукта окисления хлороплатината аммония в среднем 70—90% из кислой и нейтральной среды и несколько меньше из щелочной. Осадок отфильтровывался, промывался 2—3 раза холодной водой и спиртом, высушивался при 70—80° и подвергался анализу.

0.1158 г вещества дали 0.0510 г Pt, т. е. 44.04 %; теор.	43.97 %
0.1130 » » 0.0496 » » 43.93 » 43.97	

### Окисление тетрагидроксиламина-платохлорида $[Pt_4Hx]Cl_2$

Окисление тетрамина Лоссена отличается от предыдущего комплексного соединения тем, что в этом случае при самых различных вариациях: с концентрацией исходного вещества в растворе, продолжительностью и скоростью пропускания хлора из кислой и нейтральной среды — вызвать образование промежуточного соединения  $[Pt_4Hx]$   $[PtCl_4]$  не удалось. Такое поведение хлорида можно объяснить большой его растворимостью, в отличие от основания Александера. Процесс окисления хлорида Лоссена, повидимому, протекает сразу до конца благодаря тому, что хлорид весь находится в растворе и все его молекулы одновременно подвержены окисляющему действию хлора, тогда как в первом случае окислению подвергаются лишь те молекулы труднорастворимого основания Александера, которые в данный момент перешли в раствор. Кроме того, нами были поставлены опыты хлорирования тетрамина в присутствии хлористого аммония. При этом наблюдалась следующая картина: в первые 2—3 мин. происходило изменение окраски раствора в том же порядке, как это происходило в предыдущем случае. Затем раствор начинал мутиться, и появлялся все увеличивающийся осадок хлороплатината аммония. Процент выхода и аналитические данные тождественны с результатами продукта окисления предыдущего комплексного соединения. Чтобы проследить процесс окисления хлором на разных по своей природе и строению комплексных соединениях нами были произведены опыты над смешанными аммиачно-гидроксиламиновыми соединениями платины.

### Окисление цис-диамина-дигидроксиламина-платохлорида



Смешанный тетрамин получен по методу Л. А. Чугаева и И. И. Черняева, как это было показано выше. Навеска, внесенная в пробирку, растворялась в воде и окислялась хлором в кислой и нейтральной среде.

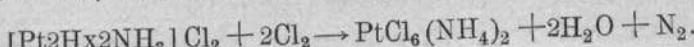
Уже первые порции хлора вызывали все увеличивающийся осадок желтого кристаллического вещества. Выход продукта окисления от 40 до 70%. Осадок отфильтровывался, промывался водой и спиртом и высушивался при 70—80°.

Произведенный нами анализ подтвердил, что главным продуктом окисления здесь получался хлороплатинат аммония, иногда сопровождаемый небольшими количествами нормального продукта окисления соли Клеве. По этой причине процент платины несколько повышается, а хлора уменьшается.

0.1084 г вещества дали 0.0479 г Pt, т. е. 44.18 %;	теор. 43.97 %
0.0914 » » 0.0405 » » 44.28 » 43.97	
0.1073 » » 0.2027 » AgCl » 47.82 % Cl; » 47.91 % Cl	

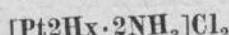
Отношение платины к хлору Pt: Cl = 1:5.95 или 1:5.87

Следовательно, окисление идет по уравнению:



Объяснение этому загадочному явлению можно дать лишь при допущении, как это мы приняли раньше, что при окислении гидроксиламина, протекающем раньше окисления платины, образуются какие-то нестабильные промежуточные соединения с хлором, находящиеся на месте гидроксиламина и обладающие большим транс-влиянием. Поэтому заместители в транс-положении гидроксиламину — амиаки — отходят во внешнюю сферу, вследствие чего, вопреки существующим положениям о неизменности числа амиаков и относительной конфигурации, в данном случае, при наличии гидроксиламина, в комплексной молекуле имеет место отклонение от этих положений. Отщепление амиаков из соли Пейроне, а тем более из соли Клеве (нормальный продукт окисления) в этих условиях совершенно невозможно, так как длительное кипячение соли Клеве с соляной кислотой уд. в. 1.19 не ведет к отщеплению амиака, а соль Пейроне при действии соляной кислоты начинает разрушаться при 50—60°.

### Окисление транс-диамин-дигидроксиламин-платохлорида



Этот транс-смешанный тетрамин был получен также по способу Л. А. Чугаева и И. И. Черняева при тех же условиях, что и предыдущий, и затем был подвергнут окислению хлором. Изучение продуктов окисления данного комплексного соединения должно было показать, в какой мере течение реакции окисления зависит не только от наличия гидроксиламинов в комплексной молекуле, но и от ее конфигурации.

В этом изомере лабилизация амиаков при окислении не должна была происходить. И это подтвердилось на опыте. Опыты окисления хлором

показали, что при этом образуется нормальный продукт окисления — соль Жерара и никакой миграции аммиаков во внешнюю сферу здесь не наблюдается, так как получается очень большой выход этой соли и не образуется хлороплатината аммония. Замечены лишь следы хлороплатиновой кислоты; последние образуются, повидимому, в результате окисления аммиаков, находящихся во внутренней сфере.

Соприкосновение хлора с раствором  $[Pt_2Hx_2NH_3]Cl_2$  почти моментально вызывает светло-желтый осадок соли Жерара. Выход 50—80%. После подготовительных операций вещество было подвергнуто анализу. Уменьшение процента платины объясняется присутствием следов хлороплатината аммония.

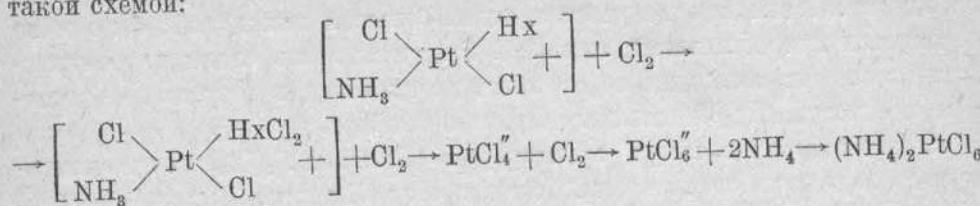
0.1611 г вещества дали	0.0837 г Pt, т. е.	52.32% Pt; теор.	52.60% Pt
0.0817 »	»	0.0427 »	52.27% »
0. 275 »	»	0.4124 »AgCl	37.79% Cl; »

### Окисление транс-амин-гидроксиламин-дихлороплатины



Смешанный транс-хлорид Л. А. Чугаева и И. И. Черняева получен по их способу. Это вещество полностью удовлетворяет формуле, имея свойства неэлектролита, о чем уже упоминалось выше. Хлорирование его несколько затрудняется тем, что он весьма трудно растворим в воде. При пропускании хлора в раствор неэлектролита  $[PtHxNH_3Cl_2]$  в кислой или нейтральной среде растворение его заметно увеличивается, а раствор окрашивается в интенсивный желто-зеленый цвет, характерный для этого комплексного соединения. В этот же момент раствор мутится, и начинает выпадать продукт окисления — желтое кристаллическое вещество, идентичное хлороплатинату аммония. Возможно, что в данных условиях образуется смесь двух твердых веществ — первоначального и продукта окисления, — которая затрудняет окисление неэлектролита вследствие того, что частички окисляющегося вещества покрываются слоем продукта окисления и тем самым защищаются от равномерного окисления действием хлора. В этом случае частое перемешивание крайне необходимо. Сильный ток хлора отражается на выходе  $(NH_4)_2PtCl_6$ . При слабом окислении хлором и без тщательного перемешивания есть опасения недоокисления, которое резко сказывается на чистоте продукта окисления. Даже при самых больших предосторожностях все же, видимо, хлороплатинат аммония сопровождается очень малой (почти следами) примесью неэлектролита, но этого количества достаточно, чтобы процент платины продукта окисления отклонился в сторону его повышения; выход 25—30%. На данном объекте, подобно цис-[ $Pt_2Hx_2NH_3]Cl_2$ , также наблюдается явление миграции аммиака, находящегося в транс-положении к гидроксиламину, во внешнюю

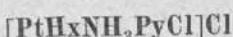
сферу. Реакция окисления неэлектролита хлором может быть представлена такой схемой:



Нормального продукта окисления — соль Косса — мы обнаружить не могли. Таким образом, из приведенного следует, что окисление смешанного соединения транс-амин-гидроксиламин-дихлороплатины происходит в полном согласии со сделанными нами допущениями, вследствие чего и является миграция аммиака во внешнюю сферу. Произведенные анализы продукта окисления  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  дали следующие результаты:

0.0782 г вещества дали 0.0346 г Pt, т. е. 44.24%; теор. 43.97 %

### Окисление гидроксиламин-амин-пиридин-хлор-платохлорида



По мере изучения реакции окисления смешанных аммиачно-гидроксиламиновых комплексных соединений выяснилась необходимость в усложнении комплексной молекулы нейтральным заместителем, отличным от аммиака. Для этой цели подходящим оказался пиридин. Первым представителем такого ряда был триамин  $[\text{PtHxNH}_3\text{PyCl}] \text{Cl}$  И. И. Черняева и А. С. Самсоновой (26). Этот триамин нами получен по их способу. Кстати, необходимо сказать, что ими также были произведены и первые опыты окисления этого соединения. Однако, им не удалось выяснить ход реакции, а аналитические данные не подтверждали их предположения. При близком изучении реакции окисления этого триамина хлором действительно, имеют место явления, описанные вышеупомянутыми авторами. Если в нейтральный или кислый раствор этого соединения пропускать небольшими порциями или равномерный ток хлора, то достаточно только малейшего соприкосновения хлора с раствором, как моментально начинает выпадать обильный аморфный осадок светлосерого вещества, который, как это выяснилось впоследствии, состоит из смеси двух веществ, трудно отделимых друг от друга. Разделить эти продукты окисления обычным методом, раскристаллизацией, не удалось. Попытки наши направить реакцию в сторону образования одного из них путем варьирования концентрацией окисляющего вещества и скоростью тока хлора также ни к чему не привели. Тогда мы попытались заменить хлор хлорной водой, рассчитывая на то, что ее будет легче дозировать, если концентрация ее будет известна, а это обстоятельство вполне выполнимо. Отвшенная павеска триамина вноси-

лась в небольшую банку с притертой пробкой, обливалась стехиометрически рассчитанным количеством хлорной воды, и вся эта реагирующая масса оставлялась на 12—14 час. стоять. Затем жидкость с выпавшим аморфным осадком переносилась в кристаллизатор для свободного испарения раствора. Спустя некоторое время из раствора начинают выкристаллизовываться желтые плотные сферические сростки, которые по анализам соответствуют нормальному продукту окисления, т. е. смешанной аммиачно-пиридиновой соли Клеве  $[PtNH_3PyCl_4]$ .

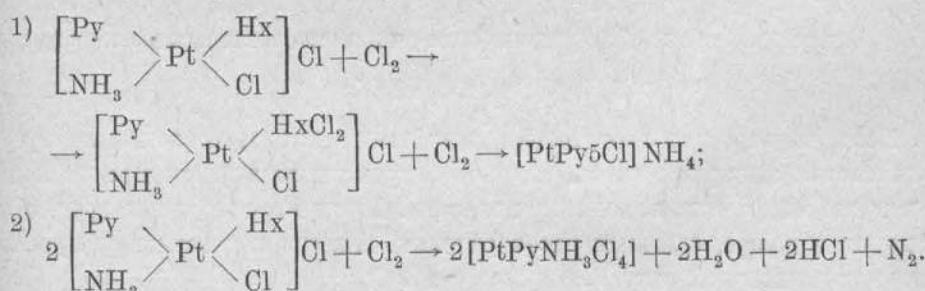
0.1247 г вещества дали 0.0568 г Pt, т. е. 45.05%; теор. 45.08%  
 0.1200 » » » 0.1586 » AgCl » 32.69 » Cl; » 32.75

В другом случае нам приходилось наблюдать следующее явление. Если осадок после хлорирования триамина удалить, а раствор сконцентрировать на водяной бане до малого объема, то иногда удается выделить новое вещество — длинные желто-зеленые иголки, очень хорошо растворимые в воде, спирте, но нерастворимые в эфире. Малые количества этого вещества не позволили нам произвести полного анализа, поэтому мы ограничились только определением содержания в нем платины:

0.1074 г вещества дали 0.0419 г Pt, т. е. 41.80%; теор. 41.53%  
 0.1226 » » » 0.0506 » » » 41.27 » » 41.53

Полный анализ этого вещества был произведен А. С. Самсоновой.

По теоретическим соображениям этому веществу должна быть приписана следующая формула:  $[PtPy_5Cl]NH_4$  или  $[PtNH_3_5Cl]PyH$ , но, вероятнее всего, первая более реальна, чем вторая по тем мотивам, которые выше упоминались. В триамине аммиак находится в транс-положении к гидроксиламину, поэтому вероятность миграции аммиака более реальна, чем пиридина. Реакция взаимодействия хлора с триамином может быть представлена двумя параллельно протекающими реакциями:



#### Синтез транс-дипиридин-амин-гидроксиламин-платохлорида $[Pt_2PyHxNH_3]Cl_2$

Для продолжения изучения смешанных пиридип-амингидроксиламиновых соединений нам необходимо было перейти от триаминов к тетраминам с теми же компонентами. Для этого мы синтезировали неполученный

до сих пор тетрамин состава  $[Pt_2PyHxNH_3]Cl_2$  транс-конфигурации. Это соединение легко получается при действии пиридина на транс-смешанный хлорид  $[PtHxNH_3Cl_2]$  при нагревании на водяной бане. Пиридина берется процентов на 5—10 больше рассчитанного количества. После непродолжительного нагревания (2—3 мин.) появляется белое кристаллическое вещество в форме иголок. Нагревание продолжается до полного растворения исходного соединения и удаления избытка пиридина, затем раствор оставляют стоять до полного выпадения тетрамина. Осадок переносится на фарфоровую воронку, отсасывается, промывается 2—3 раза сначала разбавленным, затем абсолютным спиртом, высушивается в эксикаторе над серной кислотой и подвергается анализу:

0.1057 г дали 0.0435 г Pt, т. е. 41.15 %; теор. 41.17 %
0.1157 » » 0.0689 » AgCl, » 14.75 % Cl; » 14.95 »
0.1048 » » при $p = 765$ мм и $t = 16^\circ$ 11 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> , т. е. 12.14 %; теор. 11.80 %

Тетрамин хорошо растворим как в холодной, так и в горячей воде. В водном растворе он распадается на один комплексный ион с двумя положительными зарядами  $[Pt_2PyHxNH_3]^{++}$  и на два простых иона хлора  $2Cl^-$ ; последние на ходу осаждаются азоткислым серебром. Правильность приписанной формулы и строения выводится из способа его получения и аналитических данных. Измеренная молекулярная электропроводность при температуре 25° вкладывается в пределах Вернера-Миолати для такого типа комплексных соединений и не изменяется от времени

V	500	1000	2000	4000
$\mu$	228.5	231.8	237.0	245.5
$\mu$	253.8	256.6	253.5	253.1
$\infty$				

### Окисление транс-дипиридин-амин-гидроксиламина-платохлорида



Если подвергнуть этот тетрамин действию хлора, то выпадает густая желтоватая аморфная масса, сильно затрудняющая перемешивание и равномерное окисление исходного вещества. Продукт окисления трудно растворим в воде и обычных растворителях. Анализ подтверждает правильность приписанной ему формулы  $[Pt_2PyCl_4]$ :

0.1050 г дали 0.0417 г Pt, т. е. 39.72 %; теор. 39.43 %
0.125 » » 0.1558 » AgCl, » 28.55 % Cl; » 28.64

Определить молекулярную электропроводность не удалось, так как растворимость этого комплексного соединения очень мала. Одна молекула не растворяется при 25° даже в 100 000 л H<sub>2</sub>O.

Для доказательства состава и строения продукта окисления  $[Pt_2PyCl_4]$  было получено и окислено соединение  $[Pt_2PyCl_2]$  транс-конфигурации, которое дало идентичный продукт окисления. Для убедительности была определена еще растворимость обоих этих соединений:

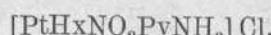
Растворимость  $[Pt_2PyCl_4]$  I 0.019 %

Растворимость продукта окисления (предп.)  $[Pt_2PyCl_4]$  II 0.02 %

Растворимость смеси I и II 0.03 %

### Окисление транс-гидроксиламин-нитропиридин-аммиак-платохлороплатинита $[PtHxNO_2PyNH_3]_2[PtCl_4]$

Окончательное решение вопроса о миграции заместителей во внешнюю сферу при окислении гидроксиламина нуждается в исследовании триаминов типа  $[PtHxNO_2PyNH_3]Cl$  или их хлороплатинитов



что существа дела не изменяет. Пока нами получены результаты окисления триамингидроксиламинтранс-нитрит. Обработка хлором этого триамина в кислой и нейтральной среде дала продукт окисления неэлектролит  $[PtPyNH_3Cl_4]$  трансконфигурации; следовательно, при окислении гидроксиламина наблюдается миграция не только нейтральных заместителей, но и кислотных остатков. Если же производить окисление хлором двухвалентного транс-нитрохлорида  $[PtPyNH_3NO_2Cl]$ , то получается нормальный продукт окисления  $[PtPyNH_3NO_2Cl_3]$ . Таким образом, причиной миграции нитрогруппы во внешнюю сферу в нашем случае явилось окисление гидроксиламина. Отвесенная навеска хлороплатиниттриамина вносилась в пробирку и обливалась отмеренным количеством воды. Крепость раствора не превышала 10—15 %. Затем ровной струей пропускался ток хлора. Сразу же начинал выпадать желтый кристаллический осадок, раствор окрашивался в красный цвет хлороплатиновой кислоты. После 5—6 час. стояния осадок отфильтровывался, промывался несколько раз холодной и горячей водой и спиртом. Осадок высушивался над серной кислотой. Выход 90—98 %. Анализ показывает, что продукт окисления имеет состав  $[PtPyNH_3Cl_4]$ :

0.1154 г дали 0.0520 г Pt, т. е. 45.06 %; теор. 45.06 %

0.1307 » » 0.0589 » » 45.07 » 45.06

0.1140 » » 0.1422 » AgCl, » 31.79 % Cl; » 32.75

Наши опыты показали, что окисление и разрушение комплексного соединения — это разные по своему характеру процессы; они могут происходить не в одном и том же месте; так, например, окисление комплекса может начаться в одном из крайних заместителей во внутренней сфере,

а разрушение той же самой комплексной молекулы может иметь место на противоположной стороне. Здесь нет той правильности, которая наблюдается на органических соединениях. Это видно хотя бы из такого примера: возьмем какое-либо органическое соединение — кетон состава  $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$  — и будем окислять его. Реакция в данном случае пойдет таким образом, что водные остатки или кислород направятся к той части или группе органической молекулы, которая ближе всего расположена к группе CO уже окисленной части молекулы, и в этом месте произойдет разрыв цепи. На комплексных соединениях платины, помимо естественного процесса окисления, наблюдается еще и сопряженное с ним разрушение в другом месте молекулы.

Наши попытки систематического изучения реакций окисления комплексных гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины оказались весьма интересными. Несмотря на то, что нами было обследовано больше десятка различных комплексных соединений и многие еще не служат предметом данного сообщения, однако состав их ограничивался небольшим разнообразием комбинаций вследствие того, что компонентами этих соединений было ограниченное число нейтральных заместителей аминов: гидроксиламин, пиридин, амиак, и особенно мало — кислотных радикалов Cl и  $\text{NO}_2$ . И это не случайно, ибо до сих пор гидроксиламин в сочетании с другими аминами —  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  — и другими кислотными остатками —  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$  и т. д. — или совсем неизвестен, или получены лишь отдельные его соединения. Такое положение, конечно, дальше нетерпимо и требует восполнения этого пробела. Если еще сюда прибавить, что из комплексных гидроксиламиновых соединений спутников платиновой группы также известны лишь отдельные соединения, то станет совершенно ясным, какая еще огромная работа предстоит впереди. Уже те немногие факты, которые изложены в данной работе, говорят о том, что при более близком изучении гидроксиламиновых соединений наши сведения о комплексных соединениях могут быть значительно расширены.

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окисление гидроксиламина происходит раньше окисления платины.
2. Сделанные допущения о существовании нестойкого промежуточного соединения с группой хлоргидроксиламина  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2$ , обладающей большим транс-влиянием, оправдываются на практике.
3. Молекулы амиаков, а также нитрогруппа, находящаяся в транс-положении к гидроксиламину-заместителю, в самый момент окисления гидроксиламина проявляют повышенную миграцию во внешнюю сферу.

4. Предполагаем, что открытое нами явление является общим для тех случаев окисления, когда внутрисферный заместитель окисляется раньше самого атома платины.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность члену-корреспонденту Академии наук И. И. Черняеву за советы и указания, которыми я пользовался при выполнении данной работы.

Поступило в редакцию

2 января 1936 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lossen. Lieb. ann., **160**, 242 (1871).
2. Alexander. Lieb. ann., **246**, 239 (1888).
3. Uhlenhuth. Lieb. ann., **311**, 120 (1900).
4. Ztschr. f. anorg. Chem., **3**, 267; Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie.
5. Л. А. Чугаев и М. С. Григорьева. Изв. Института по изуч. платины и др. благор. металлов, **1**, 14 (1920).
6. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. С. Р., **161**, 563 (1915).
7. Н. С. Курнаков. Ж. РХО, **25**, 565 (1893).
8. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, **9**, 55 (1932).
9. И. И. Черняев, там же, **7**, 52 (1929).
10. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев, там же, **1**, 29 (1920).
11. Иергенсен, Journ. f. pr. Chem., **33**, 489 (1886).
12. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, **1**, 29 (1920).
13. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Там же.
14. Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, **1**, 70 (1921).
15. И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, **4**, 243 (1926); **5**, 102 (1927).
16. А. А. Гринберг. Там же, **6**, 122 (1928); **8**, 93 (1931).
17. Остромысленский. Ж. РХО, **42**, 611—624; Вег., **43**, 2768—2774.
18. Л. А. Чугаев. О химич. строении комплексных соединений, стр. 101 (1910).
19. Blomstrand. Öfvers. af k. Vet. Ak. Forh., **244** (1869).
20. Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, **2**, 70 (1921).
21. Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин. Там же, **5**, 85 (1927).
22. Л. А. Чугаев. Там же, **4**, 3 (1926).
23. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Там же, **7**, 124 (1929).
24. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Там же, **11**, 77 (1933).
25. И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. Там же, **12**, 115 (1935).
26. И. И. Черняев и А. С. Самсонова. Там же, **11**, 39 (1933).