

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

ВЫПУСК 17



INSTITUT DE CHIMIE GÉNÉRALE
ANNALES
DU SECTEUR DU PLATINE
ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)
Redigées par N. S. KURNAKOV et O. E. ZVIAGINCEV

LIVRAISON 17

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ССР
МОСКВА 1940 ЛЕНИНГРАД



Ответственные редакторы акад. *Н. С. Курнаков* и *О. Е. Звягинцев*

Редактор издательства Е. А. Чернов

Технический редактор П. А. Савельев

Корректор О. Ю. Хренникова

Сдано в набор 23/VIII 1940 г. Подписано к печати 26/XI 1940 г. Формат 70×108^{1/16}. Объем 10^{1/2} п. л. и 2 вкл.
13.4 уч.-издат. л. В 1 п. л. 58000 печ. зн. Тираж 800 экз. АЗ0825. РИСО № 1389. АНИ № 550.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста «Полиграфкнига». Москва, Валовая, 28. Заказ № 3387.

Отпечатано с набора в типо-литографии ВА им. М. В. Фрунзе. Москва, пр. Девичьего поля, 4. Зак. 2232

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Анна Гельман. Комплексные соединения платины с бутадиеном	5
Анна Гельман. Об аммиачно-пиридиновом дихлориде платины цис-конфигурации	13
А. В. Бабаева. Об окислении комплексных соединений платины перекисью водорода	19
И. И. Черняев и М. М. Якшин. О скорости реакции гидратации диаминов двухвалентной платины (15 фиг.)	29
В. И. Горемыкин и К. А. Гладышевская. Оксалаты аммиачно-пиридиновых соединений платины	55
В. И. Горемыкин и К. А. Гладышевская. О смешанных гидроксиламиновых тетраминах платины	67
В. И. Горемыкин. Гидроксиламин-тиомочевинные соединения платины	75
В. В. Лебединский и И. А. Федоров. К вопросу о строении дихлордиметилглиоксиминых соединений иридия (4 фиг.)	81
В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. О комплексных хлоронитритах родия (5 фиг.)	89
В. В. Лебединский и С. Ф. Силин. Нитропиридиновые соединения родия. Статья 2 (1 фиг.)	97
О. Е. Звягинцев и И. А. Паульсен. О растворимости золота в гидросульфидах щелочей (2 фиг.)	101
В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Исследования в области тройной системы платина—медь—никель (32 фиг.)	111
Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский. Метод анализа медного шламма, содержащего платиновые металлы	129
Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский. Метод анализа медно-никелевых шламмов от электролиза из золота, платину и палладий	135
И. И. Черняев и А. В. Яковлев. Об определении палладия по методу Б. Г. Карпова	139
В. Г. Тронев и С. М. Бондин. Действие водорода под давлением на смеси солей платины и иридия	143
В. Г. Тронев и С. М. Бондин. Действие водорода под давлением на смеси солей родия и иридия	153

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Anna Gelman. Complexes de platine avec le butadiène	5
Anna Gelman. Sur le dichlorure ammino-piridiné du platine de la configuration cis	13
A. V. Babaeva. Sur l'oxydation des complexes du platine par le peroxyde d'hydrogène	19
I. Černiaev et M. M. Jakšin. Sur la vitesse de la réaction d'hydratation des diammines du platine bivalent	29
V. I. Goremykin et K. A. Gladyshevskaja. Oxalates des combinaisons ammino-pyridinées du platine	55
V. I. Goremykin et K. A. Gladyshevskaja. Sur les tétramines hydroxylaminées mixtes du platine	67
V. I. Goremykin. Combinaisons hydroxylamino-thiosériques du platine . .	75
V. V. Lebedinsky et I. A. Fedorov. Contribution à l'étude de la structure des dichlorures diméthyllglioiminées d'iridium	81
V. V. Lebedinsky et E. V. Šendereckaja. Sur les chloronitrites complexes de rhodium	89
V. V. Lebedinsky et S. F. Silin. Combinaisons nitropyridinées de rhodium. II	97
O. E. Zviaginzev et I. A. Paulsen. Sur la solubilité de l'or dans les hydrosulfures des métaux alcalins	101
V. A. Nemilov et T. A. Vidusova. Études dans le domaine du système ternaire platine—cuivre—nickel	111
N. K. Psenycyn et P. V. Simanovsky. Méthode d'analyse des boues de cuivre contenant les métaux du groupe du platine	129
N. K. Psenycyn et P. V. Simanovsky. Méthode du dosage de l'or du platine et du palladium dans les boues au cuivre et aux nickel provenant de l'électrolyse	135
I. I. Černiaev et A. V. Jakovlev. Sur le dosage du palladium par la méthode de B. G. Karpov	139
V. G. Tronev et S. M. Bondin. Action de l'hydrogène sous pression sur les mélanges de sels de platine et d'iridium	143
V. G. Tronev et S. M. Bondin. Action de l'hydrogène sous pression sur les mélanges des sels de rhodium et d'iridium	153

АННА ГЕЛЬМАН

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С БУТАДИЕНОМ (ДИВИНИЛОМ)

Исследование комплексных соединений платины с этиленом и его гомологами (1) показало, что эти углеводороды занимают только одно координационное место, в полном согласии с правилом циклов Чугаева (2).

Наличие в бутадиене двух двойных связей заставляло предполагать, что он может занять два координационных места, образуя устойчивый пятичленный цикл. Это любопытно в том отношении, что до сих пор не удавалось выяснить, может ли вообще центральный атом координировать две ненасыщенные связи, ибо все наши попытки получить соединения типа $\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n})_2\text{Cl}_2$ не увенчались успехом.

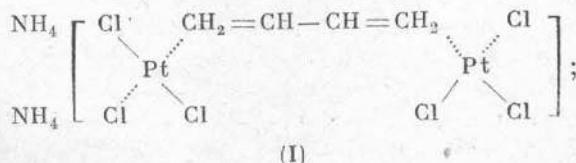
Кроме того, интересно было выяснить, во-первых, всегда ли при комплексообразовании используются обе двойные связи бутадиена, во-вторых, каково транс-влияние этих связей и, в-третьих, осуществима ли пространственная изомерия у бутадиеновых комплексов.

Бот в основном те вопросы, для выяснения которых было предпринято настоящее исследование. Насколько нам удалось их разрешить, будет видно из экспериментального материала, к изложению которого и необходим.

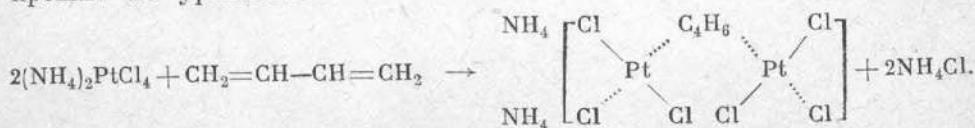
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При обработке подкисленного водного раствора хлорплатинита бутадиеном (из газометра, на холода) раствор пожелтел через двое суток. Отделенный от небольшого бурого осадочка прозрачный ярко-желтый фильтрат был разделен на две части. Одна часть медленно испарялась на воздухе, в результате чего выпали великолепные оранжево-желтые иголочки. Кристаллы были отфильтрованы на блюхнеровской воронке, промыты спиртом и бензином и высушены над хлористым кальцием.

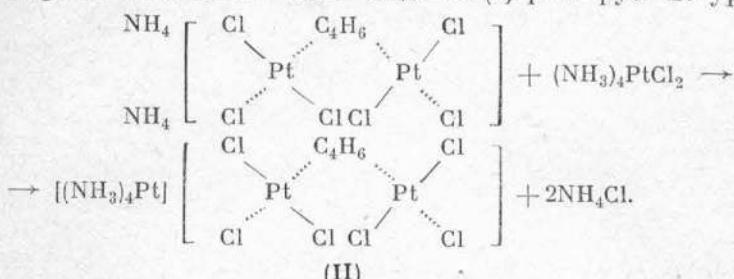
При анализе полученного вещества найдено: Pt — 56.71% и Cl — 30.89%, чему может отвечать только такая формула:



для нее рассчитано: Pt — 56.33%; Cl — 30.69%. Следовательно, реакция прошла по уравнению:



С солью первого основания Рейзе вещество (I) реагирует по уравнению:



Желтый осадок был отфильтрован, промыт водой и спиртом, высушен и проанализирован. Анализ ряда навесок дал:

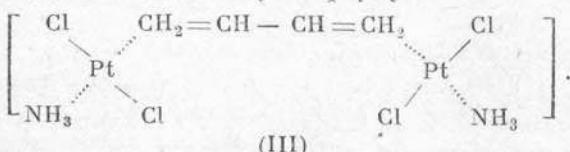
0.0794 г	дали при прокаливании	0.0502 г Pt;	% Pt	— 63.42
0.1076 »	»	0.0681 »	»	— 63.29
0.1086 »	»	0.0997 » AgCl;	% Cl	— 22.71
0.1121 »	»	0.1038 »	»	— 22.90

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Pt}_2\text{Cl}_6\text{C}_4\text{H}_6$: Pt — 63.63%; Cl — 23.41%.

Ко второй части раствора по каплям прибавлялся аммиак при постоянном размешивании стеклянной палочкой. Осадок желтого цвета появлялся немедленно, но при размешивании исчезал. После нейтрализации выпал мелкокристаллический осадок охрино-желтого цвета. Осадок промывался водой и спиртом, сушился и анализировался. Результаты анализа навесок таковы:

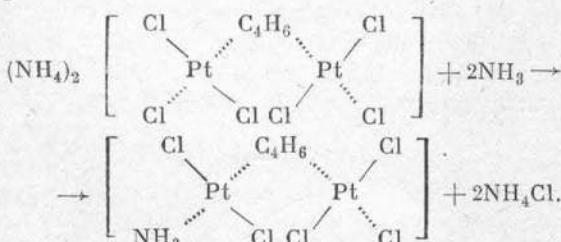
0.0954 г	дали при прокаливании	0.0600 г Pt	% Pt	— 62.89
0.1489 »	»	0.0937 »	»	— 62.93
0.1073 »	»	0.0987 » AgCl	% Cl	— 22.75
0.0954 »	»	0.0887 »	»	— 23.00
0.1618 »	»	при 19°C и 730 мм 7.3 см³ N₂;	% N	— 4.93

Результаты анализа соответствуют формуле:

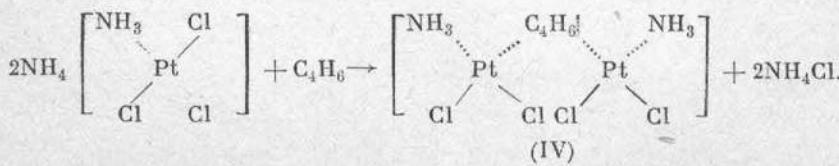


Для нее требуется: Pt — 62.95%; Cl — 22.87%; N — 4.51%.

Уравнение реакции:



При обработке дивинилом подкисленного раствора аммиачной соли Косса через сутки выпал бледно-желтый кристаллический осадок. Ожидаемая реакция:



Анализ навесок дал следующие цифры:

0.4216 г дали при прокаливании 0.0766 г Pt;	% Pt — 62.99
0.2044 " " " 0.1284 " "	" — 62.82
0.1130 " " 0.1031 " AgCl;	% Cl — 22.57
0.2018 " " при 18°C и 765 мм 8.2 см³ N₂;	% N — 4.68

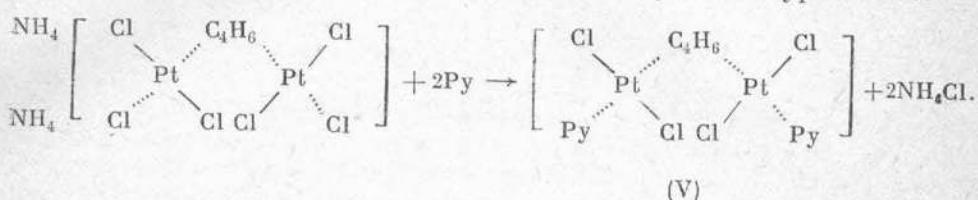
Вычислено для $(PtNH_3Cl_2)_2C_4H_6$: Pt — 61.95%; Cl — 22.87%; N — 4.51%.

Анализ полностью подтвердил правильность нашего предположения.

Мы приписываем соединению (III) транс- и соединению IV — цис-конфигурацию по аналогии с этиленовыми соединениями, так как соединение (III) получено из соли типа Цейзе, а соединение IV — из соли Косса (3).

Это вытекает и из рассмотрения свойств этих соединений (табл. 1).

Бутадиенипиридиновый хлорид платины получен по уравнению:

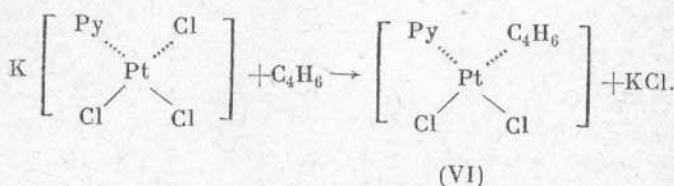


Для $(PtPyCl_2)_2C_4H_6$

Вычислено %	Pt — 52.46	Cl — 19.06	N — 3.76
Найдено	Pt — 51.87	Cl — 18.79	N — 3.71
" — 51.95			
" — 51.35			

Это оранжево-желтое мелкокристаллическое вещество, по свойствам вполне сходное с соединением (III). Не исключена возможность, что оно загрязнено примесью $[PtC_4H_6PyCl_2]$, так как содержание платины в нем понижено.

При обработке подкисленного раствора пиридиновой соли Косса бутадиеном реакция протекала по уравнению:



Бледно-желтые иголочки выпали через сутки.

Результаты анализа навесок таковы:

0.1899 г дали при прокаливании 0.0930 г Pt;	% Pt — 48.7
0.4107 " " " 0.0539 " "	" — 48.69
0.4732 " " 0.1239 " AgCl;	% Cl — 17.70
0.1348 " " 0.0962 " "	" — 17.65
0.1505 " " при 19°C и 730.6 мм 5.4 см³ N₂;	% N₂ — 3.92

Вычислено для $[PtC_4H_6C_5H_5NCl_2]$: Pt — 48.91%; Cl — 17.77%; N — 3.55%.

Реакция повторялась трижды с одинаковым результатом.

Бутадиен присоединяется в данном случае только одной двойной связью.

Получить цис-изомер для соединения V не удалось, зато удалось получить транс-изомер для соединения VI при следующих обстоятельствах.

Формула соединения	$\left[\text{NH}_3 \text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2 \right]$ (IV)	$\left[\text{NH}_3 \text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2 \right] \text{NH}_3$ (III)	$\text{C}_4\text{H}_6 \text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2 \text{NH}_3$ (VIII)
Цвет	Бледно-желтый Под микроскопом вещество мелко-кристаллическое, оптическому определению не поддается	Охрино-желтый Под микроскопом вещество изотропное, мелкозернистое $n_g = 1.77 - 1.78$	Желтый Не определились

Оптические константы¹

Электропроводность при 25°C ²

Отношение к AgNO_3 на холода

Отношение к HCl

Отношение к тиомочевине

Отношение к горячей воде

Отношение к NaOH

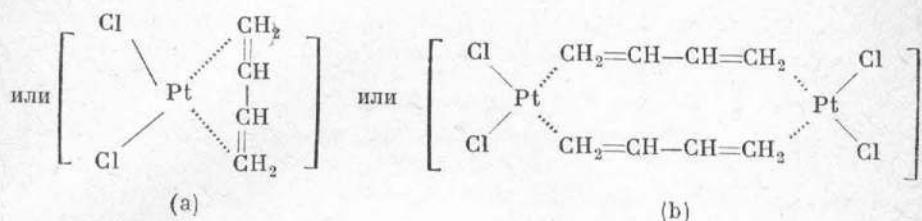
Нагревание в капилляре на воздухе

¹ Определение сделано из пробы раствора над остатками осадка, так как вещество очень трудно растворимо.

² Электропроводность определена ст. научным сотрудником М. М. Ицициным, оптические константы — М. Н. Ляшенко.

В начале статьи уже упоминалось, что при обработке хлороплатинита бутадиеном выпал небольшой осадок бурого цвета. Та же реакция в нейтральной среде прошла с выделением значительно большего количества зеленовато-бурового осадка.

Какое же соединение могло получиться в этих условиях? Возможны два варианта:

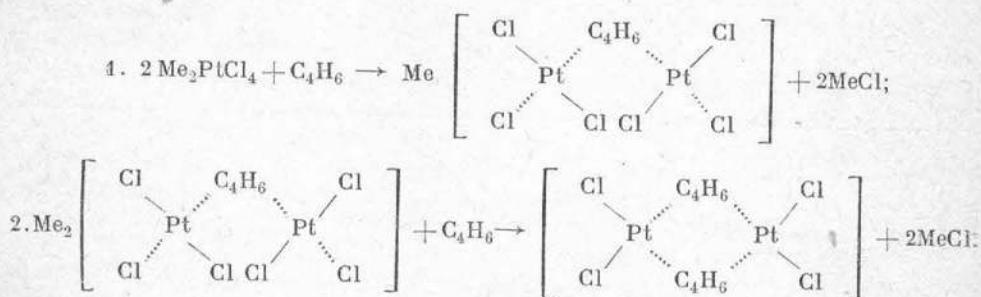


Как для того, так и для другого требуется: Pt — 60.98%; Cl — 22.45%. Найдено же: Pt — 62.03%; Cl — 16.14%.

Повидимому, вещества чём-то загрязнено, но очистить его не удается, так как оно не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. Горячей водой разлагается с выделением платины.

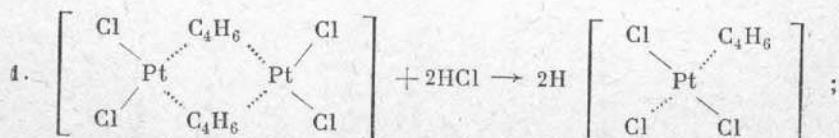
Я все же склонна принять для этого соединения формулу (b), и вот почему. При обработке хлороплатинита бутадиеном прежде всего образуется соль (I), что видно из того, что пока раствор не пожелтеет [т. е. не образуется соль (I)], зеленовато-бурового осадка очень мало. Если же взять раствор соли (I) и поставить его под бутадиен, то осадок начинает появляться буквально на глазах и через сутки выпадает в большом количестве.

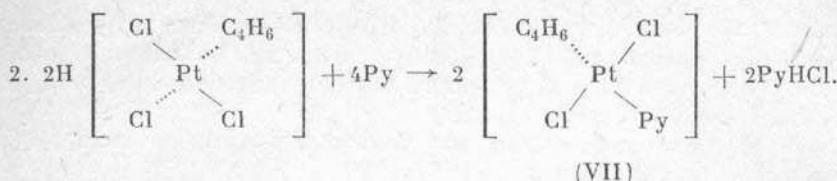
Ускорение реакции образования зеленовато-бурового осадка становится понятным, если допустить, что образование его представляет собой вторую фазу взаимодействия бутадиена с хлороплатинитом:



Зеленовато-буровое вещество при нагревании растворяется в разбавленной соляной кислоте. При этом сильно пахнет бутадиеном, и выделяется коричневатый осадок.

После отфильтрования осадка мы получили прозрачный оранжево-желтый раствор. Из охлажденного раствора пиридин высадил желтое мелкокристаллическое вещество. Оно легко растворялось в соляной кислоте и вновь переосаждалось пиридином. Уравнения описанных реакций можно представить в таком виде:





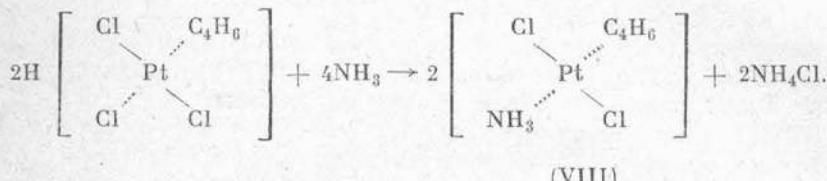
Анализ соединений дал:

0.0845 г дали при прокаливании	0.0416 г Pt;	% Pt — 49.23
0.1000 " "	0.729 " AgCl;	% Cl — 18.03
0.1443 " " при 18°C и 729 мм	5.2 см ³ N ₂ ;	% N ₂ — 3.95

Вычислено для [PtC₅H₅NC₄H₆Cl₂]: Pt — 48.91%; Cl — 17.77%; N — 3.53%.

Вот таким образом был получен транс-изомер к соединению (VI) (табл. 2).

Так же гладко идет реакция и с аммиаком:



Результаты анализа следующие:

0.1012 г дали при прокаливании	0.0590 г Pt;	% Pt — 58.30
0.1001 " " "	0.0860 " AgCl;	% Cl — 21.25

Вычислено для [PtC₄H₆NH₃Cl₂]: Pt — 57.91%; Cl — 21.30%.

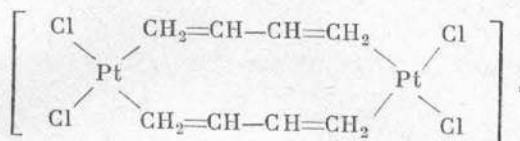
Таблица 2

Формула соединения	$\left[\begin{array}{c} C_4H_6 & C_5H_5N \\ & \backslash \\ Pt & / \\ Cl & Cl \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} Cl & C_4H_6 \\ & \backslash \\ Pt & / \\ C_5H_5N & Cl \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} Cl & C_4H_6 & Cl \\ & \backslash & / \\ Pt & C_4H_6 & Pt \\ Py & Cl & Cl \\ & / & \backslash \\ & Pt & Py \end{array} \right]$
Цвет	Соломенно-желтый	Желтый	Оранжево-желтый
Электропроводность при 25°C	$\mu^{10000}=98.7; 116.9; 135.0$ $t\text{ мин.}=30 \quad 40 \quad 50$	Ввиду малой растворимости определить не удалось	Не определялась
Отношение к AgNO ₃ на холоду	Немедленно появляется опалесценция и выпадает AgCl	Слабая опалесценция, осадка нет	Слабая опалесценция
Отношение к HCl на холоду	Не растворяется	Растворяется, образуя PyH[PtC ₄ H ₆ Cl ₃]	Растворяется, образуя (PyH) ₂ (PtCl ₃) ₂ C ₄ H ₆
Отношение к тиомочевине	Растворяется на холоду, образуя Pt ₄ ThCl ₂	То же	То же
Отношение к горячей воде	Медленно разлагается	Разлагается	Разлагается
Нагревание в капилляре на воздухе	Меняется в цвете при 130°, плавится с разложением при 155—158°	Плавится при 125—130°, разлагается при 130—135°	Плавится при 138—140°, разлагается около 145°

Переходя к обсуждению экспериментального материала, следует прежде всего сказать, что обе двойные связи молекулы бутадиена действуют при координационном присоединении самостоятельно.

Бутадиен связывает в виде мостика два центральных атома, образуя соединения I, II, III, IV, V. Каждая двойная связь бутадиена проявляет повышенное транс-влияние, как это наблюдалось у этилена и его гомологов.

Пятичленного цикла с центральным атомом бутадиен не дает. По всей вероятности, образуется цикл такого типа:



который легко размыкается соляной кислотой с образованием $\text{H}[\text{PtC}_4\text{H}_6\text{Cl}_3]$. Неспособность бутадиена замкнуть цикл с одним центральным атомом можно объяснить стерическими препятствиями — отсутствием свободного вращения в молекуле бутадиена благодаря близкому соседству двух двойных связей. С другой стороны, весьма возможно, что центральный атом прочно координируется только с одной двойной связью. В этом смысле любопытно было бы синтезировать комплексные соединения с диаллилом, у которого двойные связи раздвинуты.

Поведение бутадиеновых соединений платины целиком повторяет поведение соответствующих этиленовых комплексных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано девять бутадиеновых комплексных соединений платины.
2. Выяснено, что в координационном присоединении могут участвовать как одна, так и обе двойные связи молекулы бутадиена.
3. Установлено, что каждая двойная связь бутадиена проявляет во внутренней сфере комплекса повышенную транс-активность.
4. Получены пространственные изомеры бутадиенаминихлоридов платины путем очередности внедрения нейтральных молекул (3).

Исследование продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. и Гельман А. Д. Изв. Сектора платины, вып. 14, 77 (1937).
2. Чугаев А. А. Исследования в области комплексных соединений, 1906.
3. Черняев И. И. и Гельман А. Д. Изв. Сектора платины, вып. 15, 3 (1938).

Поступило в редакцию 5 июля 1939 г.

