

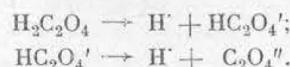
В. И. ГОРЕМЫКИН И К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

ОКСАЛАТЫ АММИАЧНО-ПИРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПЛАТИНЫ

Еще Л. А. Чугаев обратил внимание на необходимость синтеза самых разнообразных классов комплексных соединений платиновых металлов. Это пожелание могло быть выполнено, если бы удалось заместить во внутренней сфере комплекса, например  $K_2[PtCl_4]$ , хлор на амины в различных соотношениях, отличающихся друг от друга по своему составу и строению. Кроме того, очевидно, потребовалось бы состав комплексного соединения разнообразить кислотными остатками, различными по своей природе и характеру как во внутренней, так и во внешней сфере. Результаты такого изучения соединений высшего порядка расширили бы наши сведения о поведении и свойствах комплексной молекулы в зависимости от ее состава и координационной структуры. В этом отношении весьма поучительны исследования Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича «Об аммиачных соединениях платонитрита» (1), которые, как известно, ответили на ряд спорных вопросов, установили характерные свойства, присущие нитрогруппе, нитритов и послужили основанием для более расширенных исследований его ученика И. И. Черняева, приведших к открытию новой закономерности, названной им «транс-влияние» (2). Вопросу изучения влияния кислотных остатков на физико-химические свойства комплексных соединений платины в разное время посвящено было много работ; мы отметим лишь некоторые из них: Клеве (3) — оксалаты, А. А. Гринберг (4) — оксалаты и роданаты, И. И. Черняев (5) — нитрохлориды, Д. И. Рябчиков (6) — тиосульфаты и др.

А. А. Гринберг повторил опыты Клеве, предложил методику получения оксалатов и дал новую трактовку строению диаммиачных оксалатов платины. В нашей работе мы воспользовались методикой А. А. Гринберга для получения оксалатов диаминового ряда типа  $[PtA_1A_2X_2]$   $[Pt2AX_2]$ , несколько изменяв температурные условия реакции и концентрацию исходных веществ.

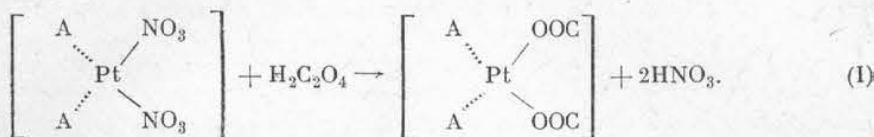
Как известно, щавелевая кислота  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  двухосновна, кристаллизуется с двумя молекулами воды в виде бесцветных призм. В водном растворе она диссоциирует ступенчато:



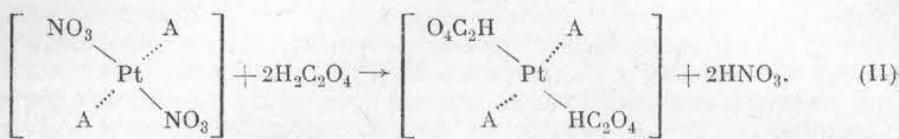
Это свойство щавелевой кислоты давать на первой ступени диссоциации биоксалатный ион  $HC_2O_4'$ , а затем оксалатный ион  $C_2O_4''$  сказывается на избирательной способности щавелевой кислоты, обусловленной конфигурацией комплексных соединений платины. Кроме того, как мы увидим несколько позже, оксалатный остаток накладывает свой отпечаток и на продукты реакции, так как они чаще всего содержат кристаллизационную воду, что очень редко встречается при наличии в ком-

плексе других кислотных остатков, например  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$  и т. д.

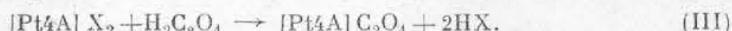
Водные крепкие растворы нитратов неэлектролитов  $[\text{Pt}2\text{AX}_2]$  и  $[\text{PtA}_1\text{A}_2\text{X}_2]$  вступают в реакцию с щавелевой кислотой по следующему уравнению:



В данном случае в результате реакции получается комплексное соединение с прочным циклом оксалата, который все же разрушается кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.). Совершенно по-иному реагирует щавелевая кислота с диаминами транс-конфигурации:



Как видно из уравнения, оба кислотных остатка азотной кислоты замещаются на биоксалатный ион. В последнем случае [уравнение (II)] щавелевая кислота проявляет себя, как остаток вторичной диссоциации  $\text{HC}_2\text{O}_4'$ ; конечные продукты реакции, как правило, содержат кристаллизационную воду. Прямым путем осуществить обменную реакцию между тетрамином  $[\text{Pt}4\text{A}]\text{X}_2$  или смешанными тетраминами и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  удается лишь в редких случаях:



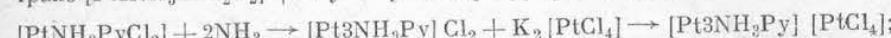
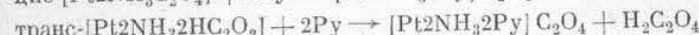
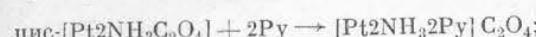
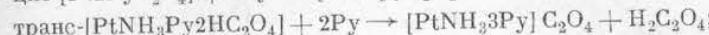
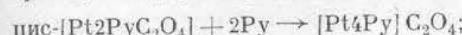
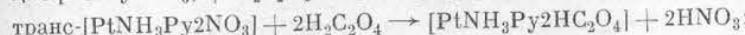
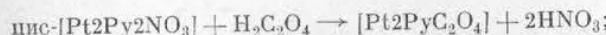
Для осуществления этой обменной реакции лучше всего применять не свободную щавелевую кислоту, а ее щелочные соли.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучить влияние изменения соотношения между аммиаком и пиридином во внутренней сфере комплексного катиона при одном и том же анионе, в данном случае — щавелевой кислоты, которая способна чаще всего давать устойчивый цикл  $\text{COO}^{\text{soo}}$ , а также при наличии комплексных анионов  $[\text{PtCl}_4]''$  и  $[\text{PdCl}_4]''$ , отличающихся друг от друга лишь природой центрального атома, на физические и химические свойства аммиачно-пиридиновых комплексных соединений платины. Для выполнения поставленной задачи нам потребовалось специально синтезировать до сих пор неизвестные оксалаты платины  $[\text{Pt}2\text{PyC}_2\text{O}_4]$  и  $[\text{PtNH}_3\text{Py}2\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и повторить опыты Клеве и А. А. Гриинберга по выделению в чистом виде изомерных аммиачных оксалатов  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4]$  и  $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так как эти комплексы служили исходными веществами для получения более сложных комплексных соединений — оксалатов тетраминов разного состава. В настоящее время мы можем сообщить, что нам удалось получить в чистом виде следующие соединения:  $[\text{Pt}4\text{Py}]C_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{PtNH}_33\text{Py}]C_2\text{O}_4$ ; цис- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]C_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; транс- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]C_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Py}]C_2\text{O}_4$ .

Оксалаты тетраминов не все одинаково хорошо растворимы в воде, разбавленном спирте и хуже в крепком или абсолютном спирте. Растворимость этих веществ уменьшается от  $[\text{Pt}4\text{Py}]C_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Py}]C_2\text{O}_4$  и, как известно, оксалат 1-го основания Рейзе  $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]C_2\text{O}_4$  уже трудно растворим в холодной и легче — в горячей воде. Поэтому выделение их в чистом виде сопряжено с большими трудностями. Они не высажи-

ваются из водных растворов ни спиртом, ни смесью спирта с эфиром. Водные растворы оксалатов, выпаренные в вакууме над серной кислотой, почти всегда дают клейкие желтоватые массы, которые можно перевести в кристаллическое состояние только после долгого истирания и много-кратной обработки крепким спиртом. Возможно, что отсутствие кристаллизационной воды у соединений  $[PtNH_3]_3Py]C_2O_4$  и  $[Pt_3NH_3]_3Py]C_2O_4$  и объясняется этой причиной.

Произведенные анализы новых комплексных соединений находятся в полном соответствии с приписанными им формулами. Строение их устанавливается по методу их получения:



Последний тетрамин получается не всегда чистый. Измерения молекулярной электропроводности в водном растворе при 25°C показывают для некоторых оксалатов тетраминов повышенные результаты. Водные растворы оксалатов тетраминов, подкисленные уксусной кислотой с  $K_2[PtCl_4]$  и  $K_2[PdCl_4]$ , образуют преимущественно труднорастворимые хлороплатиниты и хлоропалладиты. Небезынтересно отметить некоторую правильность в окраске кристаллов хлороплатинитов и хлоропалладитов от катиона  $[Pt_4Py]^{+}$  к катиону  $[Pt_4NH_3]^{+}$  в зависимости от количественного замещения пиридина на аммиак в катионе  $[Pt_4Py]^{+}$ :

$[Pt_4Py][PtCl_4]$ матово-розовые иглы	$[PtNH_3]_3Py] [PtCl_4]$ желто-розовые иглы	цис- $[Pt_2NH_3]_2Py] [PtCl_4]$ малинового цвета иглы
транс- $[Pt_2NH_3]_2Py] [PtCl_4]$ желто-розовые иглы	$[Pt_3NH_3]_2Py] [PtCl_4]$ розово-лиловые иглы	транс- $[Pt_4NH_3] [PtCl_4]$ зеленые или розовые иглы

Эту правильность повторяют и хлоропалладиты:

$[Pt_4Py] [PdCl_4]$ бледно-розовые пластинки	$[PtNH_3]_3Py] [PdCl_4]$ желто-розовые пластинки	цис- $[Pt_2NH_3]_2Py] [PdCl_4]$ розового цвета иглы
транс- $[Pt_2NH_3]_2Py] [PdCl_4]$ желтовато-розовые иглы	$[Pt_3NH_3]_2Py] [PdCl_4]$ кирпичного цвета палочки	транс- $[Pt_4NH_3] [PdCl_4]$ светло-розовые иглы

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ЦИС-ДИПИРИДИН-ОКСАЛАТ-ПЛАТИНА $[Pt_2PyC_2O_4]$

Как показывают опыты предшествующих исследований, так и наши опыты, непосредственное замещение хлора на оксалат в комплексе цис- $[Pt_2PyCl_2]$  не приводит к желаемым результатам. Поэтому лучше всего исходить из нитратов, легко получаемых при действии азотнокислого серебра на хлориды-нейтралиты типа  $[Pt_2AX_2]$  или  $[PtA_1A_2X_2]$  независимо от их строения; реакция замещения зависит от природы амина; гидроксиламин, например, разрушается.

5 г тонкоизмельченного нейтралита цис- $[PtPyCl_2]$  вносят в эrlenmeyerовскую колбочку на 100 мл, обливают 20—30 мл воды и прибавляют азотнокислого серебра 50—60% от теории, растворенного в 10 мл воды, и нагревают на электрической плитке при частом встряхивании. Реакция

заканчивается в 15—20 мин. Раствор, не отделяя осадка, оставляют стоять 12—15 час. Затем осадок, состоящий из  $\text{AgCl}$  и избытка исходного хлорида, удаляют фильтрованием. Полученный таким образом раствор нитратов, как правило, не содержит хлористого серебра, как это бывает при длительном нагревании на водяной бане. В случае нужды нитрат цис-[ $\text{Pt}_2\text{Py}_2\text{NO}_3$ ] может быть выделен в совершенно чистом виде путем упаривания раствора в вакуумном экскаторе над серной кислотой в течение 1—2 суток. Для сокращения времени и количества работы мы предпочитали пользоваться полученными растворами нитратов. Для получения оксалатов этот раствор после удаления осадка обрабатывался насыщенным раствором щавелевой кислоты в количестве, в 20—25 раз большем стехиометрически рассчитанного, и нагревался на водяной бане при частом взбалтывании в течение 2—2.5 час., после чего реагирующая масса оставлялась стоять до следующего дня. Выпавшее бесцветное кристаллическое вещество под микроскопом представляет ромбические призмы, которые без разложения могут быть перекристаллизованы из горячей воды. Необходимо заметить, что их чистота настолько высока, что нет нужды в перекристаллизации. Вещество плохо растворимо в холодной воде и разбавленном спирте и еще хуже в крепком спирте, которым можно пользоваться для высаживания его из крепких водных растворов. Вещество, отмытое водой и спиртом и высущенное в экскаторе над серной кислотой, анализировалось. Результаты анализа таковы:

0.1172 г вещества дали 0.0519 г Pt		
0.1100 »	»	0.0487 »
0.1050 »	»	0.0466 »
0.1190 »	»	7.2 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 19°C и 741 мм

#### Для [Pt<sub>2</sub>PyC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]

Вычислено % . . . . .	Pt — 44.24	N — 6.35
Найдено . . . . .	Pt — 44.28	N — 6.74
	» — 44.27	
	» — 44.24	

К сожалению, транс-[Pt<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] выделить до сих пор в чистом виде и достаточном количестве для исследования не удалось. Те незначительные количества, которые мы получили, не позволили нам изучить это вещество и получить его производные. Между тем это соединение представляло интерес в смысле установления аналогии в свойствах с уже полученными аммиачным и смешанным аммиачно-пиридиновым соединениями этого типа.

#### АММИАК-ПИРИДИН-БИОКСИЛАТ-ПЛАТИНА [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O

Этот диамин получается аналогично предыдущему. Сначала транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PyCl<sub>2</sub>] переводился в нитрат, затем раствор этого соединения обрабатывался щавелевой кислотой. Следует указать, что хлорид [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PyCl<sub>2</sub>] трудно переходит в нитрат. Для ускорения этой реакции необходимо более продолжительное нагревание (30—40 мин.). Точно так же труднее идет и замещение нитрата на биоксалат. После суток стояния выпадает в виде бородавок зеленоватого цвета кристаллическое вещество, кристаллизующееся с четырьмя молекулами воды. Вещество трудно растворимо в воде, еще хуже — в спирте. Его можно перекристаллизовать из горячей воды, но наблюдается частичное разложение.

Так что цис-оксалатные диамины более устойчивы благодаря циклу  $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array}$ , чем биоксалатные. Вещество, тщательно отмытое водой и спиртом и вы-

сушенное сперва на воздухе, а затем в эксикаторе над серной кислотой, содержит 4 молекулы кристаллизационной воды:

0.0944 г вещества дали	0.0373 г Pt
0.0845 » » »	0.0307 » »
0.0696 » » »	3.7 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 25°C и 750 мм

Для [PtNH<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Вычислено % . . . . .	Pt — 36.07	N — 5.18
Найдено . . . . .	Pt — 36.33	N — 5.79
	» — 36.34	

Вещество, высушенное в сушильном шкафу при 105°C, теряет всю кристаллизационную воду:

0.1034 г вещества дали	0.0430 г Pt
0.1012 » » »	0.0422 » »

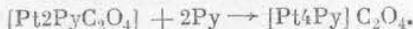
Для [PtNH<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]

Вычислено % . . . . .	Pt — 41.60	
Найдено . . . . .	Pt — 41.59	
	» — 41.70	

#### ТЕТРАПИРИДИН-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ [Pt<sub>4</sub>Pt]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Для получения этого тетрамина 1 г цис-[Pt<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] вносится в фарфоровую чашечку и обрабатывается водным раствором пиридина на водяной бане, при частом перемешивании, до полного растворения исходного вещества. Пиридина берется на 5—10% больше теоретического; водный раствор пиридина доводится до 6 мл.

Реакция внедрения пиридина протекает очень быстро по уравнению:



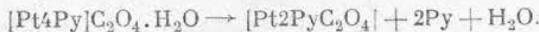
Раствор фильтруется и упаривается в вакуум-экскаторе над серной кислотой. После 3—4 дней стояния выпадает бесцветное кристаллическое вещество в виде ломаных тонких пластинок, хорошо растворимых в воде и разбавленном спирте. Вещество, отмытое крепким спиртом, высушенное в том же экскаторе, подвергалось анализу. Результаты анализа указывают на то, что оно содержит 4 молекулы кристаллизационной воды:

0.0842 г вещества дали	0.0266 г Pt
0.1274 » » »	0.0398 » »
0.0868 » » »	7 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 17°C и 746 мм

Для [Pt<sub>4</sub>Py]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Вычислено % . . . . .	Pt — 31.62	N — 9.07
Найдено . . . . .	Pt — 31.59	N — 9.10
	» — 31.24	

Определить кристаллизационную воду не представляется возможным, так как оксалат при высушивании разлагается:



В этом отношении оно как бы напоминает свойства хлорида Иергенсена [Pt<sub>4</sub>Py]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Продукты термического распада анализировались, и результаты анализа полностью соответствуют принятой схеме. Определение молекулярной электропроводности в водном растворе при 25°C показывает, что это комплексное соединение распадается на комплексный катион [Pt<sub>4</sub>Py]<sup>+</sup> и двухзарядный кислотный остаток C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Полученные данные согласуются с данными Вернера и Миолати для такого рода соединений:

$\nu = 500$	1000	2000	4000	8000
$\mu_\nu = 203.0$	209.0	217.0	223.0	231.0

Водный раствор тетрамина, подкисленный уксусной кислотой с  $K_2[PtCl_4]$ , дает матово-розовые иглы хлороплатината:

0.0808 г вещества дали 0.0368 г Pt

Для  $[Pt_4Py][PtCl_4]$

Вычислено % . . . . .	Pt — 46.05
Найдено . . . . .	Pt — 45.65

Этот раствор при слиянии с  $K_2[PdCl_4]$  выделяет обильный осадок бледнорозовых пластинок хлоропалладита, трудно растворимых в воде:

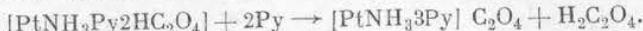
0.0904 г вещества дали 0.0360 г Pt + Pd  
0.1002 » » 0.0746 » AgCl

Для  $[Pt_4Py][PdCl_4]$

Вычислено % . . . . .	Pt + Pd — 39.73	Cl — 18.66
Найдено . . . . .	Pt + Pd — 39.82	Cl — 18.42

#### АММИАК-ТРИПИРИДИН-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ $[Pt(NH_3)_3Py]C_2O_4$

1 г тонкоизмельченного транс- $[Pt(NH_3)_3Py_2HC_2O_4] \cdot 4H_2O$  обрабатывают водным пиридином (1 : 3) на холоду. Пиридина берется немного больше рассчитанного количества. Вытеснение биоксилатного остатка  $HC_2O_4^-$  из внутренней сферы происходит почти моментально:



Отфильтрованный раствор упаривается в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. По истечении трех суток появляется желтоватая kleйкая масса, которая только после обработки крепким спиртом и продолжительным истиранием превращается в бесцветное кристаллическое вещество.

Для увеличения выхода искомого тетрамина необходимо удалить по возможности наибольшее количество раствора, т. е. воды и спирта, так как получаемое вещество хорошо растворимо не только в воде и разбавленном спирте, но отчасти и в крепком спирте. В данном случае целесообразно пользоваться для осаждения тетрамина из раствора абсолютным спиртом, но при этом продукт реакции не содержит кристаллизационной воды. Высушенное в сушильном шкафу при  $105^\circ$  вещество не теряет в весе, и признаков его разложения не наблюдается. Результаты анализа таковы:

0.0904 г вещества дали 0.0312 г Pt  
0.0832 » » 0.0278 »  
0.0834 » » 10.03 см<sup>3</sup>  $N_2$  при  $16^\circ C$  и 743 мм

Для  $[Pt(NH_3)_3Py] C_2O_4$

Вычислено % . . . . .	Pt — 36.33	N — 10.42
Найдено . . . . .	Pt — 36.20	N — 10.03
	» — 35.92	

Произведенное измерение молекулярной электропроводности этого вещества при обычных условиях дало повышенные цифры:

$v = 500$	1000	2000
$\mu_v = 315.0$	374.0	415.0

Водный раствор оксалата, подкисленный слабой уксусной кислотой, при слиянии с  $K_2[PtCl_4]$  дает кристаллический осадок — желто-розовые тонкие иглы, повидимому, искомого хлороплатината:

0.0932 г вещества дали 0.0462 г Pt  
0.0948 » » 0.0476 »  
0.1102 » » 0.0810 » AgCl

Для  $[Pt(NH_3)_3Py] [PtCl_4]$ 

Вычислено % . . . . .	Pt — 49.63	Cl — 18.06
Найдено . . . . .	Pt — 49.57	Cl — 18.18
	» — 49.79	

Тот же раствор с  $K_2[PdCl_4]$  дает кристаллический осадок — желто-розовые пластинки, довольно хорошо растворимые в воде. Анализы дают несходящиеся результаты, так как осадок содержит примеси, от которых нам не удалось освободиться.

ЦИС-ДИАМИН-ДИПИРИДИН-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ  $[Pt_2(NH_3)_2Py] C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 

Этот смешанный тетрамин может быть получен двумя путями: 1) при действии водного пиридина на цис- $[Pt_2NH_3C_2O_4]$  при нагревании на водяной бане или 2) растворением в водном аммиаке цис- $[Pt_2PyC_2O_4]$  при тех же условиях. Предпочтение надо отдать первому способу, так как при этом получается продукт присоединения без каких-либо загрязнений, чего нельзя сказать относительно второго способа. Реакция протекает быстро и до конца. Попытки высадить из раствора оксалат крепким спиртом или смесью спирта и эфира не дали положительных результатов. Поэтому раствор после внедрения пиридина упаривался в вакуум-экскаторе над серной кислотой в течение 2—3 суток. По истечении этого времени образовалась масса коричневого цвета. Если эту стекловидную массу обработать сначала малым количеством воды, а затем крепким или абсолютным спиртом, то она теряет первоначальную окраску и превращается в бесцветное кристаллическое вещество. После высушивания в экскаторе над серной кислотой в течение суток полученное вещество подвергалось анализу. Результаты анализа таковы:

0.1040 г вещества дали	0.0398 г Pt	
0.0858 »      »      »	0.0326 »      »	
0.1142 »      »      »	12.8 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 20°C и 738 мм	

Для  $[Pt_2(NH_3)_2Py] C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 

Вычислено % . . . . .	Pt — 38.18	N — 10.95
Найдено . . . . .	Pt — 38.27	N — 10.65
	» — 38.00	

Строение этого комплексного соединения устанавливается по способу его получения. Измеренная молекулярная электропроводность оксалата отвечает требованиям Вернера и Миолати для такого типа соединений:

$\nu = 500$	1000	2000	4000
$\mu_\nu = 208.0$	222.0	226.0	240.0

Водный раствор смешанного тетрамина, подкисленный слабой уксусной кислотой, при действии  $K_2[PtCl_4]$  дает обильный осадок малинового цвета, состоящий из игл, располагающихся веточками. Это вещество было описано в известной работе Иергенсена. Воздушно-сухое вещество дало удовлетворительные результаты анализа:

0.0904 г вещества дали	0.0480 г Pt	
0.0990 »      »      »	0.0530 »      »	

Для  $[Pt_2(NH_3)_2Py] [PtCl_4]$ 

Вычислено % . . . . .	Pt — 53.90	
Найдено . . . . .	Pt — 53.43	
	» — 53.64	

Тот же раствор с  $K_2[PdCl_4]$  образует розовый кристаллический осадок, состоящий из тонких игл. Анализ указывает на образование хлоропалладита:

0.0956 г вещества дали 0.0448 г Pt + Pd  
0.1170 » » » 0.1060 » AgCl

Для  $[Pt_2NH_3Py] [PdCl_4]$

Вычислено % . . . . .	Pt + Pd — 47.48	Cl — 22.31
Найдено . . . . .	Pt + Pd — 47.06	Cl — 22.41

#### ТРАНС-ДИАММИАК-ДИПИРИДИН-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ $[Pt_2NH_3Py]C_2O_4 \cdot 2H_2O$

0.5 г транс- $[Pt_2NH_3_2HC_2O_4] \cdot 2H_2O$  обрабатывают на холода избыtkом водного раствора пиридина (1 : 3). Реакция внедрения пиридина протекает почти моментально. Признаком окончания реакции служит растворение осадка. Затем раствор отфильтровывают в абсолютный спирт. Через несколько минут появляется белый кристаллический осадок; под микроскопом — тонкие иглы, расположенные пучками. Вещество плохо растворимо в воде и разбавленном спирте, не говоря уже о крепком спирте, в котором оно растворяется очень плохо. Высушенное в вакуум-экскаторе над серной кислотой вещество анализировалось. Результаты анализа:

0.0802 г вещества дали 0.0304 г Pt  
0.0962 » » » 0.0354 » »  
0.0910 » » » 0.0344 » »

Для  $[Pt_2NH_3Py] C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Вычислено % . . . . .	Pt — 38.18
Найдено . . . . .	Pt — 37.91
	» — 37.84
	» — 37.80

Определить воду не удалось, так как вещество не постепенно теряет ее, а разлагается сразу при 100°C, поэтому результаты анализа дают несходящиеся цифры.

Водный раствор оксалата в слабо кислой среде как с  $K_2[PtCl_4]$ , так и с  $K_2[PdCl_4]$  дает кристаллические осадки, по цвету мало отличающиеся друг от друга. Для подтверждения состава этого оксалата мы не ограничились его характеристикой, но и получили его производное — хлоропалладит  $[Pt_2NH_3_2Py] [PdCl_4]$  — кристаллы желтовато-розового цвета (под микроскопом — толстые иглы). Кристаллы довольно хорошо растворяются в воде, хуже в разбавленном спирте. Высушенное в экскаторе над серной кислотой в течение 12—14 час. вещество анализировалось. Получены следующие результаты:

0.1058 г вещества дали 0.0498 г Pt

Для  $[Pt_2NH_3_2Py] [PdCl_4]$

Вычислено % . . . . .	Pt + Pd — 47.48
Найдено . . . . .	Pt + Pd — 47.08

#### ТРИАММИАК-ПИРИДИН-ПЛАТИНА-ХЛОРИД $[Pt_3NH_3Py]Cl_2 \cdot H_2O$

Смешанный оксалат-тетрамин  $[Pt_3NH_3Py]C_2O_4$  непосредственно получить из соответствующего оксалата обработкой его аммиаком не удалось; пришлось получить его обходным путем. Для этого мы прежде всего получили хлорид  $[Pt_3NH_3Py]Cl_2 \cdot H_2O$ , который также до сих пор не был известен. Как показали наши наблюдения, этот хлорид можно получить двумя путями: 1) осторожным действием разбавленного аммиака на нелектролит  $[PtNH_3PyCl_2]$ , но при этом реакция идет трудно и сопровож-

дается появлением побочного хлопьевидного вещества, повидимому, продуктов гидролиза; 2) действием уксуснокислого аммония.

Чтобы смягчить действие аммиака на названный неэлектролит, мы воспользовались уксуснокислым амmonием; в зависимости от условий и дозировки последнего можно достигнуть хороших результатов.

1 г неэлектролита транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PyCl<sub>2</sub>], облитый 10—15 мл воды, обрабатывают уксуснокислым амmonием и нагревают на водяной бане при частом встряхивании. Уксуснокислого амmonия необходимо брать с небольшим избытком (10—15% от теоретического); при этих условиях реакция протекает очень быстро и без затруднений приводит к желаемому результату. Раствор фильтруют и упаривают в вакуум-экскаторе над серной кислотой. Через 1—2 суток выпадают бесцветные квадратные пластинки.

Это вещество хорошо растворимо в воде; в крепком спирте оно не растворимо. Иногда тетрамин сопровождается небольшой примесью уксуснокислого амmonия. Высушенное в экскаторе над серной кислотой вещество подвергалось анализу. Данные анализа указывают на то, что искомый тетрамин содержит 1 молекулу кристаллизационной воды:

0.0946 г вещества дали 0.0460 г Pt
0.1096 » » 0.0544 » »

Для [Pt<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Py] Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

Вычислено % . . .	Pt — 47.12
Найдено . . . . .	Pt — 47.72
	» — 47.22

Высушенное в сушильном шкафу при 105°C вещество теряет кристаллизационную воду без заметного разложения:

0.0964 г вещества дали 0.0460 г Pt
0.1152 » » 0.0544 » »

Для [Pt<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Py] Cl<sub>2</sub>

Вычислено % . . .	Pt — 49.27
Найдено . . . . .	Pt — 48.63
	» — 49.73

Водный раствор тетрамина, подкисленный слабой соляной кислотой с K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], дает блестящие розово-лиловые кристаллы (под микроскопом — сростки веточек). Искомый хлороплатинит содержит 1 молекулу кристаллизационной воды, которая легко удаляется при высыпывании в сушильном шкафу при 105°C. Анализы дают удовлетворительные результаты как для водного, так и безводного хлороплатинита. Приводим данные анализа для водного хлороплатинита:

0.0818 г вещества дали 0.0470 г Pt
0.0962 » » 0.0552 » »
0.1068 » » 0.0894 » AgCl
0.0952 » » 0.0806 » »

Для [Pt<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Py] [PtCl<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O

Вычислено % . . . .	Pt — 57.39	Cl — 20.85
Найдено . . . . .	Pt — 57.38	Ci — 20.71
	» — 57.46	» — 20.94

Тот же раствор со свежеприготовленным крепким раствором K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] дает кристаллический осадок кирпичного цвета (под микроскопом — в виде поля слившихся палочек). Воздушно-сухое вещество анализировалось; результаты получились приемлемые:

0.0870 г вещества дали 0.0460 г Pt + Pd
0.1166 » » 0.1186 » AgCl

Для  $[Pt_3NH_3Py] [PdCl_4]$

Вычислено % . . . . .	Pt + Pd — 52.61	Cl — 24.72
Найдено . . . . .	Pt + Pd — 52.87	Cl — 25.16

### ТРИАММИАК-ПИРИДИН-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ $[Pt_3NH_3Py] C_2O_4$

В основе получения этого оксалата лежит обменная реакция хлороплатинита этого тетрамина  $[Pt_3NH_3Py][PtCl_4]H_2O$  с оксалатом 1-го основания Рейзе  $[Pt_4NH_3]C_2O_4$ :



Реакция выполняется на холода следующим образом. Тонкоизмельченный хлороплатинит вносится в фарфоровую чашечку и обливается 5 мл воды, сюда же вносится и  $[Pt_4NH_3]C_2O_4$ ; все тщательно перемешивается в течение 30—40 мин.

Оксалата 1-го основания Рейзе  $[Pt_4NH_3]C_2O_4$  берется 70—80% от теоретического. Реакция протекает количественно. В осадке — соль Магнуса  $[Pt_4NH_3] [PtCl_4]$ , в растворе — искомый оксалат, который бывает иногда слегка окрашен в розоватый цвет исходного хлороплатинита. После недолгого стояния реагирующей массы осадок удаляют фильтрованием, а раствор упаривают в вакуум-экскаторе в течение 2—3 дней. Полученную желтоватую тягучую массу обрабатывают крепким спиртом; последняя переходит в белое кристаллическое вещество.

Высушенное в экскаторе над серной кислотой вещество подвергалось анализу. Данные анализа:

0.0718 г вещества дали 0.0342 г. Pt		
0.0645 » » »	9 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 21°C и 749 мм	

Для  $[Pt_3NH_3Py] C_2O_4$

Вычислено % . . . . .	Pt — 47.24	N — 15.21
Найдено . . . . .	Pt — 47.63	N — 15.70

### ТЕТРАММИАК-ПЛАТИНА-ОКСАЛАТ $[Pt_4NH_3]C_2O_4$

Это вещество служило нам в качестве реагента для обменной реакции. Получается оно при растворении цис- $[Pt_2NH_3C_2O_4]$  в крепком аммиаке. Реакция идет очень медленно, даже при нагревании на водяной бане. Раствор отфильтровывают, упаривают почти до появления кристаллов и охлаждают. Затем выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Гирша и промывают холодной водой и спиртом, в котором они очень трудно растворимы. Высушенное вещество в экскаторе над серной кислотой анализировалось и показало высокую степень чистоты:

0.1036 г вещества дали 0.0576 г Pt		
0.1018 » » »	0.0568 » »	

Для  $[Pt_4NH_3]C_2O_4$

Вычислено % . . . . .	Pt — 55.59	
Найдено . . . . .	Pt — 55.60	
	» — 55.80	

Водный раствор оксалата, подкисленный слабой уксусной кислотой, дает с  $K_2[PtCl_4]$  и  $K_2[PdCl_4]$  характерные осадки: соль Магнуса и  $[Pt_4NH_3] [PdCl_4]$  в совершенно чистом виде. Произведенные анализы подтверждают наличие этих солей. Интересно отметить, что измеренная молекулярная электропроводность  $[Pt_4NH_3]C_2O_4$  показывает повышенные цифры, в то время как близкое по составу, но отличающееся лишь природой нейтральных молекул  $[Pt_4Py]C_2O_4 \cdot H_2O$ , наоборот, дает отно-

сительно пониженные результаты. Измерения производились в совершенно одинаковых условиях:

$$\begin{array}{ll} \nu = 4000 & 8000 \\ \mu_\nu = 298.0 & 313.0 \end{array}$$

Измерения молекулярной электропроводности оксалатов были любезно произведены М. М. Якшиным в лаборатории физических методов Института общей и неорганической химии, которому мы выражаем свою искреннюю благодарность.

### ВЫВОДЫ

1. Пиридин и аммиак способны замещать оксалатный и биоксалатный кислотные остатки в комплексных соединениях платины диаминового ряда  $[\text{Pt}_2\text{AX}_2]$  и  $[\text{PtA}_1\text{A}_2\text{X}_2]$  с образованием тетраминов оксалатов.

2. Состав комплексного катиона накладывает свой отпечаток на физико-химические свойства соединения:

а) растворимость оксалатов уменьшается в переходном ряду от  $[\text{Pt}_4\text{Py}]C_2O_4 \cdot H_2O$  к  $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]C_2O_4$ ;

б) молекулярная электропроводность увеличивается в этом же направлении.

3. Получены нами и изучены следующие комплексные соединения: цис- $[\text{Pt}_2\text{PyC}_2\text{O}_4]$ ; транс- $[\text{PtNH}_3\text{Py}_2\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Pt}_4\text{Py}]C_2\text{O}_4 \cdot H_2\text{O}$ ;  $[\text{PtNH}_3\text{3Py}]C_2\text{O}_4$ ; цис- $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{2Py}]C_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; транс- $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{2Py}]C_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Py}]Cl_2 \cdot H_2\text{O}$ ;  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Py}]C_2\text{O}_4$ ;  $[\text{PtNH}_3\text{3Py}] [\text{PtCl}_4]$ ;  $[\text{PtNH}_3\text{3Py}] [\text{PdCl}_4]$ ;  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Py}] [\text{PtCl}_4]$ ;  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Py}] [\text{PdCl}_4]$ .

Исследование продолжается.

### ЛИТЕРАТУРА

- Чугаев Л. А. и Кильтынович С. С. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 1, 70 (1920).
- Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 5, 118 (1927).
- Moissan Traité de chimie minéral, V.
- Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 8, 93 (1931).
- Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 4, 243 (1926); вып. 5, 102 (1927); вып. 6, 23 (1928).
- Рябчиков Д. И. ДАН СССР, XVIII, № 1, 39 (1938).

Поступило в редакцию 1 июня 1939 г.

