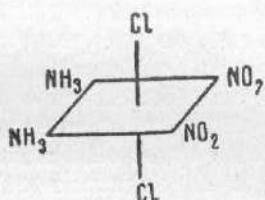


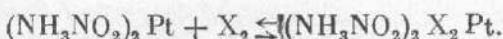
И. И. ЧЕРНЯЕВ и Г. С. МУРАВЕЙСКАЯ

О РЕАКЦИЯХ СОЛЕЙ ТИПА БЛОМСТРАНДА

По способу получения хлоро- и бромосоли, открытые Бломстрандом [1, 2, 3] в 1869 г., должны быть причислены к соединениям, имеющим координационную конфигурацию



так как они возникают при действии галогенов на цис-динитродиамминплатину по реакции



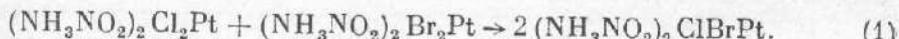
Окисление хлором и бромом идет очень легко и спокойно, не сопровождаясь в заметной мере какими-либо побочными реакциями. При действии восстановителей на этисоли исходная цис-диамминплатина получается с прекрасным выходом. Со времени Бломстранда соли этого типа не привлекали внимания исследователей, и данные Бломстранда никем не были проверены. В 1929 г. один из нас нашел, что хлорид Бломстранда кристаллизуется с одной молекулой воды, которая легко и целиком удаляется при нагревании. Кроме того, был замечен интересный факт, ближе не исследованный, что при отсутствии в фарфоровом тигле металлической платины хлорид соли Бломстранда с серной кислотой дает какие-то летучие соединения. Около 50—60% всего количества платины улетучивалось из тигля при осторожном нагревании соли Бломстранда в процессе аналитического определения в ней платины.

При перекристаллизации соли Бломстранда [4] было, однако, отмечено одно неожиданное явление. Эта соль, легко выдерживающая кипячение насыщенных растворов, продолжающееся полчаса или час, при более длительном нагревании на водяной бане до 60—80° начинает постепенно переходить в какое-то неизвестное соединение красного цвета, чрезвычайно сильно растворимое в воде и дающее при упаривании карамелеподобную массу. Раствор делается сильно кислым, и ни одного продукта нормального гидролиза из него выделить не удается.

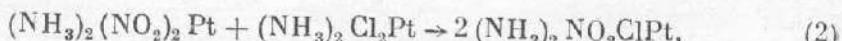
До сих пор нельзя было получить никаких точных данных, позволяющих подойти к характеру этой реакции, однако несомненно, что обычный гидролиз исключается, реакция этого типа свойственна всем полученным

нами солям и не зависит от природы кислотных групп, занимающих транс-положение в молекуле. Все соли типа Бломстранда дают эту реакцию, она доходит до конца при нагревании на водяной бане в течение 24—30 часов, и только карамели получаются различных цветов. Дигидроксосоединение дает почти бесцветную карамель, дигромсоединение — темнокрасную массу, остальные соединения дают цвета, расположенные в промежутке между этими оттенками. Такое аномальное поведение соли, сильно мешающее использованию ее для целей очистки платины, заставило нас внимательней исследовать реакции солей этого типа в надежде найти какие-нибудь указания на характер этой аномалии.

Прежде всего мы задались вопросом, не произойдет ли каких-либо отклонений от принципа транс-влияния, оправдавшего себя на очень многих типах соединений четырехвалентной платины. Один из нас обнаружил, что транс-влияние гидроксила четырехвалентной платины тригидроксотриамминового ряда очень мало, и гидроксилы, стоящие в транс-положении друг к другу, не замещаются аммиаком даже при достаточно сильном воздействии его водного раствора. С другой стороны, А. В. Бабаева [5] при действии аммиака на гексаоксикислоту четырехвалентной платины тоже не получила заметного замещения гидроксидов. Если транс-влияние гидроксила относительно мало, то следует ожидать двух следствий из этого факта: первое — в галоидных солях типа Бломстранда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2X_2\text{Pt}$ при осаждении галогена азотнокислым серебром будет легко осаждаться один галоген, а второй будет более стоек, второе — дигидроксосоединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ не будет обменивать гидроксилы на аммиак, галогены и пр., в отличие от галоидных производных. Что же касается галоидных производных, то здесь возникает очень интересное соображение, состоящее в следующем. Галогены находятся в транс-положении друг к другу. Если транс-влияние брома будет равно или мало отличаться от транс-влияния хлора, то при взаимодействии хлорида соли Бломстранда с бромидом ничего не должно произойти. Если же транс-влияние брома не будет равно транс-влиянию хлора, а будет больше, то должна пойти реакция обмена:



В 1927 г. один из нас [6] показал, что для эквимолекулярной смеси транс-диамминдинитроплатины и транс-диамминдихлор-платины (соли второго основания Рейзе) происходит очень легко обмен хлора с нитро-группой по реакции:

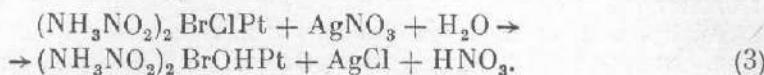


хотя формально, по теории А. Вернера, обе эти соли принадлежат к классу неэлектролитов и как будто нет причин к легкому протеканию этой реакции. Было также показано, что эта реакция не зависит от природы аминов, связанных с платиной, и является общей для всего класса транс-динитродихлоросолей. Показать наличие такого типа реакций для неэлектролитов четырехвалентной платины было очень важно, так как у этого класса соединений имеется не два соседа, как в соединениях двухвалентной платины, а четыре, а кроме того, реакции обмена в соединениях четырехвалентной платины могут быть очень затруднены в силу большей прочности связей четырехвалентной платины.

Опыт показал, что достаточно получасового нагревания смеси дихлорида с дигромидом, чтобы реакция (1) нацело пошла слева направо. Ока-

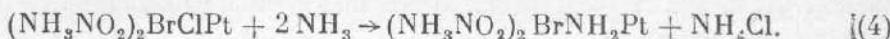
залось, что если взять избыток дибромида, то этот избыточный дибромид образует вторую фазу в осадке солей, не входя в состав кристаллов хлоробромида.

Это обстоятельство вместе с тем, что дихлорид содержит кристаллизационную воду, а хлоробромид — безводный, уже может служить достаточным доказательством наличия самого настоящего соединения, а не твердого раствора. Однако надо было показать и прямыми химическими реакциями, что хлоробромид есть соединение. Прежде всего было найдено, что при действии избытка ляписа на хлоробромид идет реакция



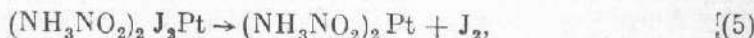
Что реакция идет именно так, было показано путем взвешивания хлорида серебра и изолирования бромгидроксоединения. Можно утверждать на основании последующих данных, что реакция с AgNO_3 есть первичная, и бромгидроксоединение не может возникнуть в данном случае в результате взаимодействия дигидроксо- и дибромосоли. Попутно большая прочность связи брома с платиной указывает на большее транс-влияние брома.

Решительным доводом в пользу наличия соединения и одновременно дальнейшим доказательством большей прочности связи PtBr по сравнению с PtCl является действие аммиака на хлоробромид. Взятый в большем избытке, аммиак реагирует с хлоробромидом по уравнению



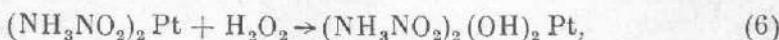
Образуется прекрасный кристаллический осадок амидодиаммина состава, написанного в уравнении, а вовсе не смесь хлор- и бромдиамминов.

Достойно замечания, что дииодид и дибромид соли Бломстранда реагируют по уравнению, аналогичному уравнению (1), образуя бромоидид, тогда как хлороидид получить таким путем не удается. Причина этого, нам кажется, кроется в следующем. Дииодид соли Бломстранда очень легко распадается по уравнению



образуя исходный динитрокомплекс двухвалентной платины и свободный иод. Реакция эта необратима, и дииодид соли Бломстранда не может быть получен прямым окислением иодом цис-динитросоли ни при каких условиях. Скорость реакции распада дииодида, повидимому, меньше, чем скорость замещения брома иодом в дибромиде, и больше, чем скорость замещения хлора иодом в дихлориде. Поэтому при попытках получения хлороидида мы всегда получали выделение свободного иода, цис-динитроплатины и дихлорида соли Бломстранда. Иногда и с дибромидом происходило то же самое, а иногда удавалось получить и бромоидид. Следовательно, несмотря на большую прочность связи платина — бром, в случае транс-дибромкоординаты атом брома все-таки реагирует быстрее атома хлора, что не противоречит и наблюдениям процесса замещения брома гидроксилом или аммиаком в дибромопроизводных, а также скоростям гидратации дихлорида и дибромида, определенным М. М. Якшиным.

Как было указано выше, дигидроксоединение, получающееся при действии перекиси водорода на динитродиамминплатину по реакции

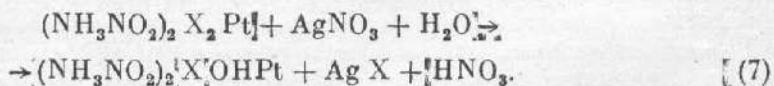


не дает реакций обмена ни с дихлоридом, ни с дибромидом, ни с дииодидом.

При нагревании растворов дигидроксида с этими реагентами нет никаких следов третьей фазы и не заметно образования твердых растворов. Дигидроксид и галогенпроизводные выпадают из раствора в виде смеси обоих веществ, под микроскопом очень легко различимых. Причины этому могут быть две: или дигидроксосоль действительно не дает реакций обмена в силу малого транс-влияния гидроксила, или соли типа $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{XOH}\text{Pt}$ нестойки и самопроизвольно распадаются на галогенную и дигидроксосоль.

Против второй возможности есть два возражения. Первое, что дигидроксо-производное, по нашим опытам, не реагирует с аммиаком и из достаточно крепких аммиачных растворов перекристаллизовывается в неизмененном виде. Следовательно, дигидроксосоль вообще более устойчива, чем можно было ожидать. Это обстоятельство нужно особо отметить, так как дигидроксосоль есть продукт гидролиза галогенных солей Бломстранда, а часто существование таких продуктов гидролиза принимается для объяснения течения реакций в комплексных соединениях. Эти продукты обычно считаются нестабильными и обратимо реагирующими с ионами, ушедшими во внешнюю сферу. Случай с дигидроксосолью показывает, что далеко зашедшний гидролиз будет необратим и могут получиться соли, менее реакционноспособные, чем исходные комплексы.

Во всяком случае, поведение обоих гидроксилов в дигидроксосолях очень напоминает то упорное нежелание замещаться чем бы то ни было, которое было в свое время найдено покойным Л. А. Чугаевым [7] для гидроксила в гидроксопентаминах платины. Второе возражение против нестойкости галогенгидроксосолей — прямые данные опыта, а именно, ни одно из полученных галогенгидроксоединений не распадалось самопроизвольно на составные части при повторной перекристаллизации и довольно длительном кипячении раствора. С ними происходила только та неизвестная реакция перехода в карамель, которая была описана нами выше. Способ получения всех галогенгидроксо производных заключался в действии азотнокислого серебра на соответственные дигалоидные соли. Интересно отметить, что избыток азотнокислого серебра, совершенно достаточный для осаждения обоих галогенов, при нагревании почти до кипения в течение получаса практически не затрагивает второго галогена, и реакция идет почти точно по уравнению



Образования смешанных галогениитритов не наблюдается, и скорость осаждения серебряных солей примерно одинакова для бромо- и хлоропроизводных. Разумеется, этот факт вполне подтверждает малое транс-влияние гидроксила, так как такая стабилизация второго хлора является естественным следствием понижения транс-влияния. Могло быть, однако, что и гидроксил, вставший в транс-положение к хлору, будет таким же прочным, как гидроксилы в дигидроксо производных. Мы действовали на гидроксобромо- и хлоросоли соответственными кислотами, и оказалось, что реакция отщепления первого галогена вполне обратима.

С хорошим выходом при сравнительно малой концентрации кислот получились исходные дигидроксосоли. Одновременно было показано, что действие кислот на дигидроксо производное ведет к образованию соответственных дихлоро- и дигидроксосолей Бломстранда, ничем не отличающихся от нормально полученных солей.

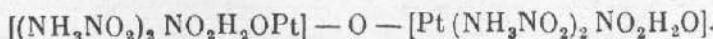
Мы попробовали также действие серной кислоты на дигидроксосоединение; оказалось, что при этом получаются плохо образованные кристаллы соединения, близкого по составу к $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{HSO}_4)_2\text{Pt}$, т. е. дигидроксосоль ведет себя с кислотами, как слабое основание, образуя кислый бисульфат, а не средний сульфат, как это было указано в литературе.

Реакция с серной кислотой служит подтверждением того, что в дигидроксосоли гидроксилы занимают транс-положение, а не цис-положение, так как в противном случае было бы возможно образование среднего сульфата. Следовательно, гидроксилы в дигидроксосоли, сохраняя свои основные свойства, одновременно не показывают обычной химической подвижности гидроксилов.

В 1929 г. один из нас [8] получил путем нитрования цис-динитродиамминплатины соединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, которое при действии щелочи или путем гидролиза давало соединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{OPtOH}$. Однако поведение этого соединения не соответствовало принятой формуле, так как электропроводность его приближалась к неэлектролитам, и никаких основных свойств оно не обнаруживало. С другой стороны, принять формулу с кристаллизационной водой $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH}\text{PtH}_2\text{O}$ было нельзя из-за слишком большой прочности воды, входящей в состав соединения. При действии азотной и соляной кислот получались не аквонитро-(соответственно хлоро-) соли, а обыкновенные нитронитрато- или нитрохлоропроизводные. Таким образом, вода и гидроксил оказывались связанными и вместе уходили при реакциях замещения.

Повторяя эти опыты, мы пришли к несколько иным, но принципиально тем же результатам. Прежде всего мы попытались получить это аквогидроксосоединение действием щелочи на хлорид $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, полученный нами из соли Бломстранда путем действия на нее NaNO_2 . Когда нам это не удалось, мы сравнили кристаллографические константы этого хлорида, полученного из нитронитрата, с константами хлорида, полученного из соли Бломстранда. Оказалось, что оба хлорида, ничем не отличающиеся по составу, имеют одни и те же показатели преломления и одинаковую кристаллическую форму. Тем самым была установлена генетическая связь нитрохлорида ряда соли Бломстранда с этим аномальным соединением. В дальнейшем мы всегда получали его из нитронитрата.

Оказалось, что это соединение представляет собой не аквогидроксосоль, а окись



Эта формула принята нами как наиболее вероятная из трех возможных (см. стр. 61). Свойства его оказались близкими к аквогидроксосоли, описанной одним из нас,— та же малая электропроводность и те же реакции. Кроме действия соляной кислоты, мы испробовали действие бромисто-водородной и иодисто-водородной кислот. При этом оказалось, что при малом количестве кислот реакция не идет, т. е. не происходит нейтрализации и образования аквосолей с переходом их в нитробромид и нитроиодид, а при избытке этих кислот получаются дигромид и дииодид, уже ранее известные. Образование этих соединений указывает на большое транс-влияние брома и иода. Очевидно, делается возможным удаление нитрогруппы из комплекса благодаря ослаблению ее связи из-за присутствия этих тяжелых галогенов.

То, что нитробромид все-таки существует и устойчив, нам удалось показать путем получения его из бромхлорида воздействием на последний нит-

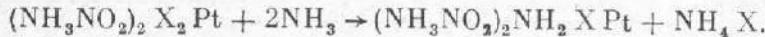
ритом натрия. Правда, нитробромид не получился чистым сразу, а содержал некоторую примесь нитрохлорида, но путем перекристаллизации удалось эту соль совершенно очистить от примеси хлора. Эта реакция, подтверждая индивидуальность хлоробромида и большую подвижность хлора по сравнению с бромом, одновременно указывает, что примесь хлора в нитробромиде возникает путем вторичной реакции воздействия иона хлора на нитробромид. Мы произвели следующий опыт: на чистый нитробромид подействовали слабой соляной кислотой; оказалось, что часть брома заменилась хлором. Следовательно, для нитрогалогенкоординаты происходит равновесное замещение галогена, обычно не наблюдавшееся для других случаев.

Возвращаясь к тринитродиамминаквооксосоединению, следует отметить те недоумения, которые возникают при рассмотрении его реакций. Во-первых, почему оно не гидратируется далее до образования того гидроксосоединения, которое было получено одним из нас? Существование его в виде окиси в растворе столь же маловероятно, как, например, существование окиси лития или окиси аммония.* Во-вторых, неясно, чем можно объяснить столь высокую прочность воды в этом неэлектролите, так как еще Иергенсеном было указано на факт отсутствия аквасолей в соединениях четырехвалентной платины. Так как при нагревании до 130° никакого выделения воды не наблюдалось, то мы обратились к проф. А. Г. Елицуру и при его участии определили воду в этом соединении путем реакции с гидридом кальция.

Обычная кристаллизационная вода требует для своего определения по способу проф. А. Г. Елицура около получаса времени. В этом же соединении вода прореагировала с гидридом кальция только после 50 часов, причем из-за медленности ее выделения не удалось построить кривую ее потери, сколько-нибудь сравнимую с обычными кривыми потерь воды другими кристаллами. Если бы не было уверенности в сохранении четырехвалентной платиной координационного числа 6, то оксотринитродиамминаквоплатине можно было бы приписать формулу с координационным числом 7, в которой и кислород и вода, а вместе с ними также и остальные заместители, находятся во внутренней сфере. Однако вряд ли нужно принимать такую возможность, потому что подобного типа явление наблюдалось одним из нас [9] в совместной работе с Ф. М. Клячкиной на примере цис-динитротетраминов, у которых от действия щелочей выпадал вместо нормального амидотриамина гидроксотетрамин, не дававший реакций замещения гидроксила при действии слабых кислот, т. е. не обладавший щелочными свойствами и тоже как бы находившийся во внутренней сфере.

Повидимому, аномальное поведение гидроксила в соединениях Ф. М. Клячкиной [8, 9] и воды в нашей соли как-то связывается с наличием в них во внутренней сфере нитрогрупп при отсутствии других кислых заместителей. Следует заметить, что у метиламиновых соединений, совершенно аналогичных по составу с соединениями Ф. М. Клячкиной [8, 9], это аномальное поведение гидроксидов исчезает. Как бы то ни было, причина такой прочной связи молекулы воды не слишком ясна. При попытках замещения аммиаком воды и гидроксила в аквоокссоли и нитрохлориде мы не получили пока убедительных результатов, но по опыту прошлого нам известно, что внедрение аммиака в транс-положение к нитрогруппе обычно представляет обратимую реакцию, которую не всегда удается осуществить.

Что же касается действия аммиака на дихлориды и дигалогениды Бломстранда, то эта реакция идет совершенно normally, с полным соблюдением принципа транс-влияния. Аммиак, взятый в большом избытке, реагирует с ними по уравнению



Второй атом хлора практически не затрагивается, и амидодиаммины имеют не только нормальный состав, но и обычные реакции слабых щелочей, легко образуя соли при действии разбавленных кислот. Реакция внедрения аммиака идет с некоторыми осложнениями, т. е. вначале часть дихлор- и дигидрокомплекса переходит в гидроксохлоро-, соответственно, гидроксобромосоль, а затем эти гидроксосоли дают диамминамиды. Подтверждением этому могут служить наши опыты с действием углекислого и двууглекислого натрия на дихлорид, дигидрокомплекс и диниодид, при которых было констатировано образование гидроксогалогенпроизводных.

Соединения, полученные нами, всегда сохраняли в своем составе две нитрогруппы и два аммиака в цис-цис-положении, и все реакции замещения происходили на координате, перпендикулярной к плоскости нахождения этих неизменных нитрогрупп. Было очень любопытно измерить изменение какого-либо свойства, проследив его систематически по всему ряду этих соединений. Мы определили с этой целью pH 0.001 молярных растворов при 20° посредством стеклянного электрода, дававшего точность до ± 0.02 pH. Приводим эту таблицу.

Таблица 1

Концентрация водородных ионов 0.001 молярных растворов соединений типа $(NH_3NO_2)_2X_2Pt$ и некоторых их солей при 20°

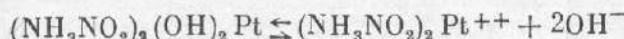
Наименование	ν	pH
$(NH_3NO_2)_2Cl_2PtH_2O$	0.2258	4.93
$(NH_3NO_2)_2Br_2Pt$	0.2285	4.99
$(NH_3NO_2)_2BrClPtH_2O$	0.2391	5.19
$(NH_3NO_2)_2(OH)_2Pt$	0.2578	5.58
$(NH_3NO_2)_2ClOHPt$	0.2960	6.28
$(NH_3NO_2)_2BrOHPt$	0.2982	6.30
$(NH_3NO_2)_2NO_2\frac{1}{2}OH_2OPT$	0.2639	5.67
$(NH_3NO_2)_2NO_2ClPt$	0.3003	6.36
$(NH_3NO_2)_2NO_2BrPt$	0.2968	6.31
$(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt$	0.4543	9.31
$(NH_3NO_2)_2NH_2ClPt$	0.4443	9.12
$[(NH_3NO_2)_2NH_2ClPt]Cl$	0.2651	5.69
$[(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt]Cl$	0.2624	5.64
$[(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt]NO_2$	0.2728	5.84
$[(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt]_2SO_4$	0.2849	6.06

Уже при первом взгляде на нее видно, что pH растворов характеризует тип соединения. Так, у соединений типа $(NH_3NO_2)_2X_2Pt$ (где X — галоген) величина pH мало зависит от природы галогена и в среднем равна 5. У хлоргидроксосоединений величина pH равна 6.3, нитрохлоридов — 6.33, амидодиамминов — 9.2, солей галогенотриамминов — 5.8. Наконец, дигидроксосоединение имеет pH 5.58.

Объяснить эти скачки pH при переходе от одного типа соединения к другому можно, как нам кажется, если руководиться положениями, развитыми выше о различном порядке величины транс-влияния аддендов, а также прилагая теорию кислот и оснований Вернера — Бренстедта.

Разберем первые три типа соединений. Замена галогенов на гидроксили, естественно, повышает pH раствора, так как гидроксили дают щелочную

реакцию. Однако следует указать на одно обстоятельство. Схема простой диссоциации гидроксилов по уравнению



исключается, если сопоставить данные по реакции обмена, приведенные нами выше, и должна быть заменена другой, более правильной.

Дело в том, что, приняв в какой-то мере подобную диссоциацию, нельзя объяснить отсутствие обмена между дигидроксо- и дихлор-, соответственно, дибромсоединениями с образованием гидроксохлор- и гидроксобромпроизводных. Эти последние соединения очень устойчивы и не распадаются обратно на дигидроксо- и дихлоросоединения, а следовательно, раз образовавшись, должны быть найдены в растворе или осадке. Реакция обмена между дихлоридом и дибромидом идет достаточно быстро, а если гидроксогруппа в какой-то мере диссоциирует, то реакция обмена между гидроксо- и галогеносоединениями должна итти еще быстрее, чем реакция между дибром- и дихлорпроизводными, так как реакция диссоциации гидроксилов должна итти моментально.

Если же встать на точку зрения Вернера — Бренстедта, то противоречие между химическим поведением гидроксилов и проявлением ими основных свойств уничтожается. По Вернеру, никакой диссоциации гидроксилов из внутренней сферы не происходит, а идет присоединение ионов водорода из воды по уравнению $(NH_3NO_2)_2(OH)_2Pt + H^+ \rightarrow (NH_3NO_2)_2OHN_2OPt$, т. е. подщелачивание раствора возникает из-за повышения концентрации ионов гидроксила воды, а не из-за отщепления гидроксилов комплекса. Отсутствие реакций обмена гидроксилов тоже естественно, так как и у гидроксоаквосоединений и у диаквосоединений не должно быть большего транс-влияния.

Можно сделать и обратное заключение, т. е. принять, что факты, наблюдавшиеся нами, подтверждают теорию кислот и оснований А. Вернера, если только последняя нуждается в настоящее время в подтверждении.

Второе интересное обстоятельство, вытекающее из таблицы, — повышение рН, происходящее при замещении в дигидроксосоединении одного гидроксила на хлор или бром. Повышение это лежит вне ошибок опыта и равно 0.7, если не принимать во внимание статистического фактора; если же учсть и этот фактор, то повышение достигает значения, по крайней мере, 1.0. Легко заметить, что если бы основные свойства гидроксила не зависели ни от чего, кроме числа гидроксилов, то шансы на возникновение OH ионов у дигидроксосоединений были бы вдвое больше, чем у моногидроксосоединений, и статистически следовало бы наблюдать не повышение рН при переходе от дигидроксо- к моногидроксосоединениям, а довольно значительное понижение.

Если встать на обычную точку зрения, то возникновение солей типа $MeOHX$ (где Me — двухвалентный металл, а X — галоген) можно трактовать как следствие различных констант диссоциации при ступенчатом протекании этого процесса. Обычно принимается, что первая ступень диссоциации $Me(OH)_2 \rightleftharpoons MeOH^+ + OH^-$ гораздо сильнее направлена вправо, чем вторая ступень: $MeOH^+ \rightleftharpoons Me^{++} + OH^-$. Если бы это было верно для нашего случая, мы имели бы еще более сильное уменьшение рН для моногидроксосолей. Очень простое объяснение для повышения основных свойств у моногидроксосолей дает принцип транс-влияния. Можно утверждать, что на координате Cl—Pt—OH связь Pt — OH будет лабилизована, и гидроксил имеет большие шансов заместиться молекулами воды, чем в дигидроксосолях. Казалось бы, измеряя рН такого

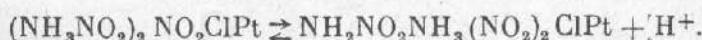
типа гидроксосоединений, можно определить транс-влияние Br, Cl и вообще транс-заместителей.

Однако, рассмотрев строже этот вопрос, приходится притти к выводу, что проявление кислотно-основных свойств в данном случае есть все-таки вторичное проявление транс-влияния, а не первичное. Вероятно, коорди-

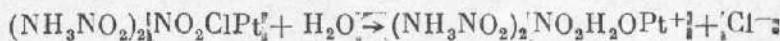
ната $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{O}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ имеет пространственную конфигурацию, изображенную на бумаге, т. е. влияние Cl оказывается наиболее сильно на связи Pt—O, а связь O—H уже гораздо менее подвержена действию атома хлора.

Благодаря ослаблению связи Pt—O молекула H_2O имеет больше шансов на существование, так как всякая сила, стремящаяся оторвать протон от кислорода воды, будет разрывать ослабленную связь Pt—O, вызывая отщепление целой молекулы воды. Следовательно, зависимость между основными свойствами гидроксила и транс-влиянием кислой группы получается не прямо пропорциональная, а более сложная. В целом транс-влияние должно дать симбатный ход с возрастанием основных свойств. С этой точки зрения, следовало бы ожидать очень сильного повышения основных свойств при переходе от хлоро- и бромогидроксосоединений к иодгидроксо- и нитрогидроксосоединениям. Однако подгидроксосоединение настолько мало растворимо в воде, что не удается определить pH на опыте. Что же касается нитрогидроксосоединения, то ангидритизация его делает pH этого соединения совершенно несравнимым с нормальными гидроксосоединениями.

Некоторым подтверждением наличия достаточно сильных основных свойств у нитропроизводного является следующее. В отличие от хлор- и бромгидроксосоединений, нитроангидросоль способна давать с азотной кислотой нитронитраты, а нитратогруппа вообще вступает во внутреннюю сферу только в порядке солеобразования. Далее, pH нитрохлор- и нитробром-комплексов очень близко к pH воды, особенно потому, что наличие двух аммиаков во внутренней сфере должно понижать pH из-за наличия амидореакции по уравнению



Такая почти нейтральная реакция указывает, что вода при замещении хлора или брома в этих соединениях не переходит в гидроксоформу, а взаимодействие идет по уравнению



Наконец, налицо имеется обратимость реакции замещения хлора бромом, не наблюдающаяся в других случаях. Эта обратимость характерна именно для ионных соединений. Что же касается последних соединений таблицы — амидодиамминов и солей триамминов, то здесь мы имеем совершенно нормальные величины pH, которые совершенно закономерно изменяются при переходе от амидосоединений к солям. Возрастание pH у бромдиаммина по сравнению с хлордиаммином может, понятно, зависеть от большего транс-влияния брома, но по абсолютной величине оно чересчур мало для того, чтобы из этого сделать какой-нибудь окончательный вывод. Возрастание же pH у аммиачных соединений по сравнению с гидроксосоединениями на три единицы есть естественное следствие большей протофильности NH_2 -группы по сравнению с гидроксилем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Хлорид соли Бломстранда

Хлорид соли Бломстранда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{PtH}_2\text{O}$ получен по Бломстранду [1, 2, 3] обработкой цис-динитродиамминплатины хлором. Хлор пропускался через взвесь $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ в воде (около 1.5—2 часов) до исчезающего при взвешивании красного окрашивания раствора. Образуются короткие призмы соломенно-желтого цвета, растворимые в воде. Выход — 80—85 %. Переизделивать соль Бломстранда нужно быстро, нагревая раствор на голом огне. При более длительном нагревании на водяной бане раствор делается темнокрасным, а при упаривании такого раствора образуется карамелеподобная масса. Соль кристаллизуется с одной молекулой воды, которая легко отделяется при нагревании до 105°. Обычный анализ с помощью серной кислоты на содержание Pt дает несколько заниженный результат, а при отсутствии в фарфоровом тигле металлической платины около 50—60 % всего количества платины улетучивается при осторожном нагревании. Очевидно, при отсутствии в тигле металлической платины хлорид соли Бломстранда с серной кислотой дает какие-то летучие соединения; $d = 3.009, 3.011$.

Измерение скорости гидратации $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{H}_2\text{O}$
при $v = 1000$ л/моль

(в мин.)	$\mu \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$			t (в мин.)	$\mu \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$		
	25°	35°	45°		25°	35°	45°
30	0.879	1.14	3.78	150	5.98	6.96	16.42
40	1.280	1.69	5.12	170	6.26	7.95	18.04
50	1.64	2.15	7.32	180	6.44	7.95	19.38
60	1.78	2.57	9.54	190	6.87	8.90	20.22
70	2.38	3.36	9.74	200	6.87	9.37	20.40
80	2.70	4.03	10.43	210	6.87	9.76	21.81
90	3.33	4.39	11.34	220	6.98	10.41	23.56
100	3.77	4.86	11.55	250	7.14	10.57	25.91
110	4.10	5.09	12.76	280	7.83	12.23	28.61
120	4.38	5.26	13.58	310	8.40	13.47	34.33
130	5.36	5.68	14.54	340	9.44	14.52	37.20
140	5.54	6.27	15.75	370	9.66	14.80	37.40
150	5.68	6.53	16.00				

II. Бромид соли Бломстранда

Бромид соли Бломстранда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ получен, по Бломстранду [1, 2, 3], обработкой цис-динитродиамминплатины бромом. Навеска динитродиаммина помещается в колбу Эрленмейера, приливается 400—500 мл H_2O (на 40—50 г взятой соли). По каплям добавляется бром, пока избыток брома при взвешивании раствора не будет заметен. Образуются оранжевые ромбические четырехгранные призмы с доматическими гранями на концах. При медленной кристаллизации дибромид получается в виде тонких иголочек, длиной в несколько миллиметров. Раствор дибромида в воде окрашен в буровато-желтый цвет. В отличие от дихлорида, дибромид соли Бломстранда кристаллизуется без воды. Выход — 80—85 %. Анализ на Pt всегда дает хорошие результаты:

0.1185 г вещества дали 0.0482 г Pt
0.2185 г » » 0.0889 г Pt
0.0915 г » » 0.0373 г Pt

Найдено: Pt — 40.67; 40.68; 40.58%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Pt — 40.58%.

0.0923 г вещества дали 0.0725 г AgBr

Найдено: Br — 33.42%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Br — 33.22%.
При перекристаллизации состав не меняется.

0.0929 г вещества дали 0.0977 г Pt.

Найдено: Pt — 40.58%.

Вычислено: Pt — 40.58%.

При этом замечено интересное явление — кристаллы дибромида упорядочиваются, образуя цепочки кристаллов, как бы насаженных на тонкую нить — иголочку кристаллов того же вещества. Эти цепочки обычно расположены по вертикали и висят в растворе благодаря поверхностному напряжению, так как цепочка берет свое начало от поверхности раствора. Такие же тончайшие нити с насаженными на них кристаллами поднимаются и со дна раствора. Нити эти настолько тонки, что иногда незаметны для глаза, а поэтому получается впечатление, что кристаллы дибромида висят в воде. $d = 3.621; 3.626; 3.579; 3.613$.

1. Измерение скорости гидратации $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ при $v = 1000$ л/моль

t (в мин.)	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$			t (в мин.)	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$		
	25°	35°	45°		25°	35°	45°
20	5.36	6.73	11.02	160	48.43	64.03	128.46
30	8.00	10.02	14.59	170	50.68	72.44	138.26
40	10.83	13.47	24.34	180	53.06	77.57	142.66
50	12.58	17.85	30.13	190	55.85	77.18	151.16
60	20.64	22.38	39.30	200	58.38	83.62	159.16
70	24.15	24.86	51.32	210	—	84.52	162.96
80	25.46	30.29	58.09	220	61.25	90.83	173.26
90	29.21	34.58	67.96	250	72.36	100.50	190.36
100	30.84	37.34	78.25	280	77.28	114.00	200.36
110	33.77	43.79	85.04	310	86.13	123.30	217.16
120	37.81	45.58	97.00	340	90.41	137.00	219.07
130	40.36	51.76	102.21	370	93.64	—	228.75
140	41.07	52.84	112.26	400	—	—	233.16
150	47.78	57.20	118.70				

2. Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000	8000	16 000	л/моль
μ	4.76	5.62	7.27	8.03	19.26	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

III. Хлоробромид соли Бломстранда

Совместная кристаллизация хлорида и бромида приводит к образованию хлоробромида $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$. Эквимолекулярные количества хлорида и бромида растворяются в воде; раствор нагревается в течение 20—30 минут на водяной бане.

Быстрое охлаждение раствора дает первую порцию кристаллов. Упариванием маточного раствора выделяем вторую порцию кристаллов. Обе порции не имеют ничего общего с исходными веществами. Это иголочки оранжевого цвета, более темные, чем хлорид, и более светлые, чем бромид. Анализ показал, что кристаллы, отфильтрованные тотчас после их образования, кристаллизуются без воды (I); оставленные медленно кристаллизоваться в растворе (II) кристаллизуются с одной молекулой воды. Выход — около 80%.

(I) 0.0887 г вещества дали 0.0396 г Pt
0.0669 г вещества дали 0.0297 г Pt

Найдено: Pt — 44.64; 44.79%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$: Pt — 44.71%

(II) 0.0940 г вещества дали 0.0037 г H_2O

0.0706 г вещества дали 0.0028 г H_2O

Найдено: H_2O — 3.94; 3.96%

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}] \text{H}_2\text{O}$: H_2O — 3.96%

0.0940 г вещества дали 0.0406 г Pt

Найдено Pt: 44.96% при содержании H_2O — 3.93%

0.0723 г вещества дали 0.0309 г Pt

Найдено Pt: 44.33% при содержании H_2O — 3.46%

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}]$: Pt — 44.71%

(I) 0.1404 г вещества дали 0.1015 г $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br})$

Найдено: $\Sigma (\text{Cl} + \text{Br})$ — 26.22%

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}]$: $\Sigma (\text{Cl} + \text{Br})$ — 26.43%

(II) 0.1278 г вещества дали 0.0937 г $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br})$

Найдено: $\Sigma (\text{Cl} + \text{Br})$ — 26.50%

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}]$: $\Sigma (\text{Cl} + \text{Br})$ — 26.43%

Аналитическое определение платины лучше вести без прибавления H_2SO_4 , так как возможно образование летучих соединений, и содержание Pt тогда получается заниженным. Было доказано, что хлоробромид есть химическое соединение, а не твердый раствор. Во-первых, если взять не эквимолярные количества, а избыток одного из исходных веществ, то соответствующая избыточная соль образует в осадке солей вторую фазу. Во-вторых, дихлорид всегда содержит кристаллизационную воду, а хлоробромид можно получить безводный. Наконец, определение показателя преломления показывает, что мы имеем однородные кристаллы химического соединения, а не твердый раствор.

$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	$N > 1.785$
$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{H}_2\text{O}$	$N_g > 1.785$
	$N_m = 1.786$
	$N_p = 1.750$
$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}] \text{H}_2\text{O}$	$N_g > 1.785$
	$N_m = 1.780$
	$N_p = 1.770$

(Показатели преломления определены Э. Е. Буровой).

Прямыми химическими реакциями было также показано, что хлоробромид есть химическое соединение. Так, при действии AgNO_3 на хлоробромид осаждается AgCl и образуется $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{OHBrPt}$. Этим доказывается не только существование соединения, но и большая прочность связи Pt — Br по сравнению с Pt — Cl (см. реакцию $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ с AgNO_3 , стр. 57).

Доказательством последнего является и действие аммиака на хлоробромид с образованием амидодиаммина, а не смеси хлор и бромдиамминов (действие NH_3 на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ см. стр. 69). $d = 3.372$; 3.375.

II. Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000	8000	16000 л/моль
μ	3.04	3.64	4.63	5.28	$5.97 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2 \text{ M}^{-1}$

Измерение скорости гидратации $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ при $v=1000$ л/моль

t (в мин.)	$\mu \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$			t (в мин.)	$\mu \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$		
	25°	35°	45°		25°	35°	45°
30	2.61	4.92	5.94	160	21.34	34.86	68.91
40	3.14	7.21	8.17	170	23.44	42.12	72.48
50	4.42	8.05	11.38	180	25.05	47.16	81.67
60	5.91	9.36	15.87	190	25.16	49.38	85.52
70	7.22	10.58	21.11	200	27.46	50.06	91.01
80	9.36	12.29	24.96	210	29.52	53.94	93.87
90	9.49	14.16	29.84	220	31.28	57.80	102.77
100	11.66	17.33	40.35	250	37.44	66.70	118.77
110	13.58	22.07	41.38	280	41.16	75.45	132.47
120	15.81	24.23	46.87	310	44.34	82.20	158.47
130	16.55	28.30	52.71	340	46.81	89.79	163.37
140	18.15	32.36	58.22	370	49.20	96.98	173.67
150	20.83	33.14	64.97				

IV. Диодид соли Бломстранда

Диодид соли Бломстранда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$ не может быть получен прямым окислением цис-динитродиамминплатины иодом ни при каких условиях в силу его нестойкости в растворе и необратимости реакции распада: $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} \rightleftharpoons (\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt} + \text{J}_2$. Поэтому диодидreakциями динитродиаммина с раствором иода или иодистого калия (в присутствии H_2SO_4) с дигидроксинитродиамминосоединением получить не удалось. Получалась смесь различных продуктов окисления. Осадок был отфильтрован и прогрет с водой. Продукты окисления красного и желтого цвета растворились; черный, нерастворимый осадок отфильтрован и проанализирован. Черные кристаллы, полученные действием J_2 на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$:

0,0518 г дали 0,0152 г Pt.
Найдено: Pt — 29,34%.

Кристаллы, полученные действием KJ(H_2SO_4) на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$:

0,0484 г дали 0,0134 г Pt.
Найдено: Pt — 27,68 %.

Теоретически вычисленные количества платины в соединениях

$$[(\text{NH}_3)_2 \text{J}_4\text{Pt}] : \text{Pt} = 26,49\%$$

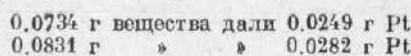
$$[(\text{NH}_3)_2 \text{NO}_2 \text{J}_3\text{Pt}] : \text{Pt} = 29,75\%$$

показывают, что при действии иода на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ реакция идет, возможно, вплоть до образования $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{J}_3\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{J}_4\text{Pt}$.

Диодид соли Бломстранда был получен нами действием KJ на дихлорид по реакции $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{KJ} \rightarrow (\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + 2\text{KCl}$.

Навеску небольшого количества дихлорида (0,5—1 г) растворяют в горячей воде; раствор охлаждают и всыпают рассчитанное количество KJ. Встряхиванием или помешиванием нужно вызвать возможно быструю кристаллизацию. Выпавшие кристаллы сейчас же отфильтровываются. При всех других условиях — нагревании, всыпании KJ в горячий раствор и т. д.—получаются кристаллы, загрязненные примесью продуктов распа-

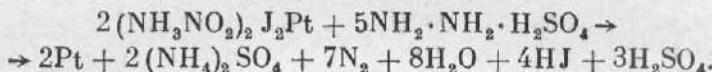
да дииодида-динитроплатиной, иодом, а также непрореагировавшим дихлоридом. Дииодид образует темнофиолетовые кристаллы с металлическим оттенком; под микроскопом это — темнооранжевые ромбы; растертый в ступке порошок — кирпичного цвета. Выход — порядка 90 %. Кристаллы хорошо растворимы в воде, спирте, но это растворение сопровождается разложением — выделяются пары иода и из раствора выпадает динитрит. Кристаллы дииодида кристаллизуются без воды:



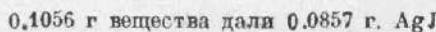
Найдено: Pt — 34.10; 34.14 %

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{J}_2\text{Pt}$: Pt — 33.95 %

Для определения иода нельзя было применять обычный метод предварительного разложения комплекса цинком с серной кислотой, так как дииодид неустойчив в растворе. Сплекание с содой также ведет к потере иода при разложении спеченного королька серной кислотой. Поэтому восстановление велось гидразинсульфатом в присутствии щелочи:



К небольшому количеству воды (15—20 мл) добавляют взятое вчетверо большее от теоретического количество гидразинсульфата и необходимое для нейтрализации количество соды с избытком в 5—10 %. К раствору добавляют точную навеску дииодида, порядка 0.1 г. Нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор не станет совершенно бесцветным, а на стенках сосуда выделится платина. Необходимо сначала внести гидразинсульфат и соду, а потом навеску дииодида, а не наоборот, так как в водном растворе дииодид неустойчив; щелочная же среда увеличивает восстановительные свойства гидразинсульфата и способствует образованию NaJ, а не HJ. Было замечено, что при восстановлении гидразином уже на ходу сразу по внесении навески дииодида образуется продукт телесного цвета, более детально не исследованный, который при нагревании растворяется, образуя бесцветный раствор; и лишь при дальнейшем нагревании выделяется платина.



Найдено: J — 43.68 %

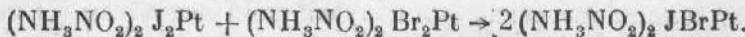
Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{J}_2\text{Pt}$: J — 44.14 %

Определение электропроводности при 25°

ν	1000	2000	4000	8000	16 000	л/моль
μ	—	16.5	22.7	36.6	55.9	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

V. Бромоидид соли Бломстрранда

Бромоидид $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrJ}\text{Pt}$ был получен совместной кристаллизацией дииодида и дибромида соли Бломстрранда:



К раствору дибромида (0.4182 г) добавляют навеску дииодида (0.5000 г) и быстро нагревают до растворения последнего. Выпадают хорошо образованные кристаллы бурого цвета с металлическим оттенком. Под микроскопом это — оранжевые ромбы. Растворение дииодида сопровождается выделением иода и образованием динитрита, а поэтому нужно отфильтровывать кристаллы бромоидида сейчас же по мере их образования из го-

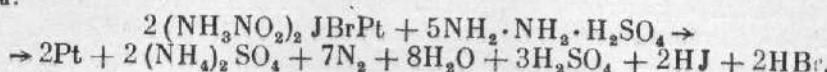
рячего раствора. Выхода невелики. Из маточного раствора выделяется чистый динитрит. Иодобромид кристаллизуется без воды.

0.0920 г вещества дали 0.0337 г Pt

Найдено: Pt — 36.79%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrJPt}$: Pt — 36.97%

Анализ галоидов проведен восстановлением раствора гидразинсульфатом:



При добавлении к раствору гидразинсульфата с содой павески иодобромида последний переходит в осадок телесного цвета, который при нагревании растворяется с образованием бесцветного раствора и лишь при дальнейшем нагревании выделяется платина.

0.0956 г вещества дали 0.0767 г Σ Ag (Br + J)

Найдено: Σ (Br + J) — 39.26%

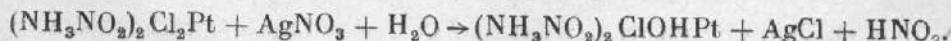
Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrJPt}$: Σ (Br + J) — 39.17%

VI. Идохлорид соли Бломстранда

Идохлорид $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClJPt}$ совершенно чистый получить не удалось. При попытке получить его совместной кристаллизацией дихлорида и диiodida всегда получается идохлорид, загрязненный цис-динитроплатиной и дихлоридом соли Бломстранда. При этом замечалось гораздо более сильное выделение иода, чем при получении бромоидида. Избыток диодида тоже не дал желательного результата. Ввиду нестойкости идохлорида в растворе очистить его перекристаллизацией нельзя. Очевидно, скорость реакции образования $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JBrPt}$ больше, чем скорость реакции образования $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClJPt}$. С другой стороны, скорость реакции распада диодида, повидимому, меньше, чем скорость реакции замещения брома иодом в дигидроиодиде и больше, чем скорость реакции замещения хлора иодом в дихлориде. Поэтому, если удается получить иодобромид достаточно чистый, то при получении хлороидида выделяется вещество, сильно загрязненное продуктами распада, главным образом, динитритом. Так как в случае $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClJPt}$ скорость реакции его образования меньше, чем скорость реакции восстановления $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$ до динитрита, то основная масса восстанавливается до динитрита с выделением иода, и лишь небольшое количество вещества идет на образование $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClJPt}$. При попытках уменьшить кислотность среды добавлением Na_2CO_3 или NaHCO_3 выпадает красно-оранжевый осадок иодгидроксосоединения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JOHPt}$, т. к. в растворе вследствие гидролиза соды имеется достаточное количество ионов OH^- для образования нерастворимого иодгидроксосоединения, тем более, что реакция образования иодгидроксосоединения, очевидно, идет быстрее реакции образования идохлорида.

VII. Действие AgNO_3 на соль Бломстранда и ее производные

При действии AgNO_3 в количестве, достаточном для осаждения двух атомов хлора, только один атом хлора осаждается в виде AgCl и образуется гидроксопроизводное соли Бломстранда по реакции



Небольшую павеску, порядка 1—2 г, дихлорида растворяют в возможно меньшем количестве воды. Растворив отдельно соответствующее двум мо-

лям количество AgNO_3 , приливают его к раствору дихлорида и нагревают на водяной бане минут 10—15. Раствор фильтруют в горячем состоянии. Из маточного раствора по охлаждении выпадают кристаллы гидроксопроизводного совместно с AgCl . Для выделения чистого вещества все вместе отфильтровывается и переносится в стаканчик с небольшим количеством воды. Растворив кристаллы и отфильтровав AgCl , можно выделить из раствора длинные, слегка желтоватые четырехгранные призмы хлоргидроксопроизводного соли Бломстранда. Если кристаллы загрязнены AgCl , то повторение перекристаллизации дает чистую соль. Выход хлоргидроксосоли — порядка 60%. Выделившееся количество AgCl было высушено при 120° и взвешено.

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} & 1.0505 \text{ г вещества дали } 0.3858 \text{ г } \text{AgCl} \\ \text{(б)} & 1.0505 \text{ г } \quad \quad \quad \quad \quad 0.3923 \text{ г } \text{AgCl} \end{array}$$

Теоретически вычисленное количество AgCl , соответствующее одному осажденному атому хлора, — 0.3839 г. Следовательно, для получения гидроксосоединения достаточно брать количество AgNO_3 , соответствующее одному молю. Анализ кристаллов показал, что хлоргидроксопроизводное кристаллизуется с одной молекулой воды, которую со временем теряет.

$$0.0933 \text{ г вещества дали } 0.0043 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

Найдено: $\text{H}_2\text{O} = 4.60\%$.

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOH}\text{Pt}] \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 4.59\%$

$$0.0843 \text{ г вещества дали } 0.0415 \text{ г Pt при содержании } \text{H}_2\text{O} = 4.98\%$$

$$0.0933 \text{ г. } \quad \quad \quad \quad \quad 0.0464 \text{ г Pt при содержании } \text{H}_2\text{O} = 4.60\%$$

Найдено: Pt — 51.81; 52.18%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOH}\text{Pt}$: Pt — 52.23%.

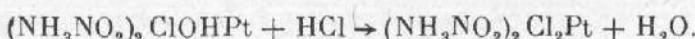
$$0.1365 \text{ г вещества дали } 0.0524 \text{ г } \text{AgCl}$$

$$0.1324 \text{ г. } \quad \quad \quad \quad \quad 0.0512 \text{ г } \text{AgCl}$$

Найдено: Cl — 9.49; 9.56%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOH}\text{Pt}$: Cl — 9.49%.

Анализ на галогены сделан с безводной солью. При действии соляной кислоты на хлоргидроксосоединение обратно получается дихлорид соли Бломстранда:

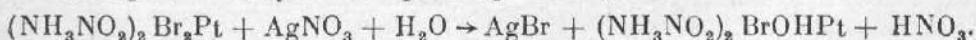


Вышеприведенный способ получения хлоргидроксосоединения неудобен из-за совместного выделения хлоргидроксосоединения и AgCl . Поэтому мы пытались получить гидроксосоль другими методами, а именно: совместной кристаллизацией дигидроксосоединения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с хлоридом соли Бломстранда или действием 5% щелочи на дихлорид соли Бломстранда. В обоих случаях достичь желаемого результата не удалось: в первом случае реакция не идет и по охлаждении раствора обратно выпадает хлорид соли Бломстранда, а затем дигидроксосоединение; во втором случае идет глубокое разрушение соли, доходящее до динитрита.

Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000	л/моль
μ	1.35	3.37	3.75	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^3$

Аналогично реакции с хлоридом проходит реакция действия AgNO_3 на бромид. Так, при действии избытка AgNO_3 один атом брома осаждается в виде AgBr , и получается бромгидроксосоединение



Небольшое количество дибромида, порядка 1—2 г, растворяют в 10—15 мл H_2O . Вычисленное, соответствующее двум молям количеству $AgNO_3$ (растворенное в 3—5 мл H_2O) приливают при нагревании к раствору дибромида. Последний нагревают некоторое время на водяной бане для коагуляции $AgBr$. Раствор при этом становится изумрудно-зеленым.

Для определения выделившегося количества AgBr (а) раствор фильтруют в горячем состоянии через стеклянный фильтр; промывные воды следует собирать отдельно, не разбавляя основного раствора. Упаривать раствор в присутствии AgNO_3 не рекомендуется, так как это может повести к замещению второго атома брома и образованию дигидроксосоли. Так как растворимость бромгидроксосоли хотя и меньше соответствующей хлористой, но все же значительна, то рекомендуется все операции проделывать с возможно меньшим количеством растворителя. Маточный раствор оставляется стоять на некоторое время. Выпадают кристаллы бромгидроксосоединения со вторично выделившимся AgBr (б). Осадок тщательно отмывается от AgNO_3 , и кристаллы бромгидроксосоединения перекристаллизацией отделяются от нерастворимого AgBr .

(a) 1.0000 г соли дали 0.4096 г AgBr
 (a+b) 1.0000 г » » 0.4179 г AgBr

Теоретическое количество AgBr , соответствующее одному осажденному атому брома, равно 0,3904 г AgBr . Завышение количества AgBr против теоретического расчета происходит оттого, что при нагревании в избытке AgNO_3 начинает осаждаться и второй атом брома. Поэтому для получения бромгидроксосоединения нужно брать количество AgNO_3 , соответствующее одному молю. Кристаллы бромгидроксосоединения — ромбические короткие призмы, зеленовато-желтого цвета, хорошо растворимы в воде; кристаллизуются без воды. Выход — около 60%.

0.0943 г вещества дали 0.0439 г Pt
 0.1341 г » » 0.0625 г Pt
 0.0973 г » » 0.0453 г Pt

Найдено: Pt—46.55; 46.60; 46.55%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{BrOHpt}$: Pt - 46.69%
 0.1715 г вещества дали 0.0770 г AgBr
 0.1870 г » 0.0810 г AgBr

Найдено: Br — 19.10; 18.43%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2$, BrOHРt: Br = 19.11%.

Определение электропроводности при 25°

ν	1000	2000	4000	л/моль
μ	0.95	3.42	3.79	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Бромгидроксосоединение, как и хлорпроизводное, обладает основными свойствами и при действии НВг дает обратно дигромид соли Бломстранда, причем при приливании кислоты раствор сразу меняет окраску, и почти что сразу начинают выпадать крупные, хорошо образованные оранжевые кристаллы дигромида.

0,0923 г вещества дали 0,0370 г Рт

Найдено: Pt — 40,22%.

Вычислено: Pt—40,58%

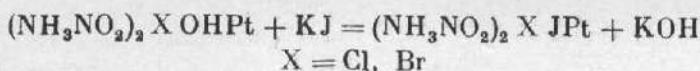
Все эти реакции подтверждают факт относительно малого транс- влияния гидроксила.

Во-первых, в галоидных солях типа $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$ при осаждении галоидов азотнокислым серебром осаждается один из двух галоидов, т. е. второй галоид более стоек. Такая стабилизация второго галоида подтверждает малое транс-влияние гидроксила и является следствием понижения транс-влияния. Во-вторых, при совместной кристаллизации с галоидными солями $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$ дигидроксосоединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ не обменивает гидроксила на галоиды. Следовательно, подтверждается и тот факт, что реакция образования галогенгидроксосоединения является первичной.

Далее становится ясной и неудача попытки получения из дигидроксосоединения дииодида соли Бломстраnda, когда присутствие обоих гидроксилов препятствовало реакции обмена на галоид. В случае же одного гидроксила реакции замещения делаются возможными, т. к. гидроксил, вставший в транс-положение к хлору или брому, не будет обладать той прочностью связи, какой будут обладать гидроксилы в дигидроксопроизводном.

Иодные производные соли Бломстраnda в большинстве случаев не показывают той аналогии свойств и способов получения, которая существует между производными хлора и брома. Так, при действии AgNO_3 на дииодид мы не получаем иодгидроксосоединения, а выделяется иод в виде AgJ , и комплекс восстанавливается до динитрита, который и выпадает после отфильтровывания AgJ . Очевидно, скорость необратимой реакции разложения дииодида больше, чем скорость реакции образования иодгидроксосоединения.

Иодгидроксосоединение было выделено при попытке получить хлориодид и бромоиодид действием иодистого калия на соответствующее галоидгидроксопроизводное. Оказалось, что реакция:



не имеет места вследствие большого транс-влияния иода. Вместо соответствующей $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X J Pt}$ образуется иодгидроксосоль $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{OH J Pt}$:



Причем реакция с производными брома идет более гладко, чем с хлорогидроксопроизводными.

Навеску $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X OH Pt}$ растворяют в горячей воде; добавляют сухой KJ , раствор нагревают в течение 10—20 мин. на водяной бане. Выпадают оранжево-красные кристаллы, которые отфильтровывают, пока раствор еще не остыв. По охлаждении из раствора выделяются иголочки динитрита. Если первоначально выпавшие нерастворимые кристаллы загрязнены, то их следует отфильтровать, а затем нагреть с водой до растворения примесей. Реакция образования иодгидроксосоединения идет и в кислой среде, но менее гладко, с выделением побочных продуктов. Эта реакция идет как на холода, так и при нагревании, причем в последнем случае она проходит более полно, обычно без образования побочных продуктов.

Иодгидроксосоль представляет собой темнокрасные блестящие пластинки (под микроскопом желто-оранжевые ромбы), почти нерастворимые в воде (осадок все время ползет вверх по стенкам стакана, что характерно для малорастворимых соединений).

0.0478 г вещества дали 0.0205 г Pt (действие КJ на RClOH без нагревания)
 0.0623 г » » 0.0266 г Pt (действие КJ на RB₂OH без нагревания)
 0.0632 г » » 0.0271 г Pt (действие КJ на RB₂OH при нагревании)

Найдено Pt: 42.88; 42.69; 42.87%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂JOHPt: Pt—41.97%

Иодгидрокосоединение кристаллизуется без воды. Содержание Pt в кристаллах, выделившихся из маточного раствора, близко к содержанию Pt в динитрате:

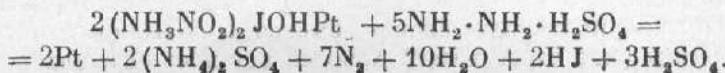
0.0136 г вещества дали 0.0082 г Pt

Найдено Pt 61.19%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂Pt: Pt—61.54%.

Очевидно, несколько завышенное содержание Pt иодгидрокосоединения получается за счет примеси динитрата.

При определении галогена комплекс быстро и легко восстанавливается гидразинсульфатом:



К навеске иодгидрокосоединения добавляют навеску (с избытком в 4 раза) гидразинсульфата и стехиометрическое количество соды для нейтрализации всей кислоты. Раствор нагревают на водяной бане до конца реакции. При этом было замечено образование желтого осадка, который разрушается при длительном нагревании с гидразинсульфатом (скорее в щелочном растворе).

0.0980 г вещества дали 0.0500 г AgJ

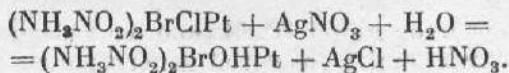
Найдено: J—27.57%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂JOHPt: J—27.28%

Кроме описанных выше способов получения галоидгидрокосоединений было проверено действие соды на дигалоид, с целью получения гидрокосоединения. При прибавлении к содовому раствору дииодида (NH₃NO₂)₂J₂Pt иодгидрокосоединение выпадает сразу; при прибавлении соды к раствору дибромида, нагревании раствора и охлаждении его выпадают кристаллы бромгидрокосоединения; при добавлении соды к раствору хлорида соли Бломстранда выпадает динитрит и лишь много позже небольшое количество кристаллов хлоргидрокосоединения.

VIII. Реакция хлоробромида с AgNO₃

При действии AgNO₃ на хлоробромид соли Бломстранда идет осаждение хлорида серебра и образование бромгидрокосоединения:



Отсюда видно, что связь хлор — платина менее прочная, чем связь платина — бром. Кроме того, эта реакция лишний раз подтверждает, что (NH₃NO₂)₂ClBrPt — не механическая смесь, а химическое соединение, так как если бы мы имели механическую смесь хлорида и бромида соли

Бломстранда, то при действии AgNO_3 осаждался бы в первую очередь AgBr как менее растворимый.

К раствору хлоробромида приливают AgNO_3 из расчета двух молекул на одну молекулу хлоробромида. Раствор нагревают на водяной бане 10—15 минут и отфильтровывают белый осадок AgCl (а).

В фильтрате выпадают хорошо образованные, но загрязненные AgX (б) кристаллы бромгидроксосоединения, которые отфильтровывают. Растворением кристаллов гидроксосоединения они отделяются от AgX и перекристаллизовываются:

0.0671 г вещества дали 0.0313 г Pt

Найдено: Pt—46.64%

Вычислено: Pt—46.69%

При этом определено количество выделившегося AgX и вычислен процент галоида, по которому можно судить о полноте осаждения хлора из комплекса, а также соответствие содержания Cl в выделившемся AgCl с теоретическим содержанием Cl в комплексе. Это является до некоторой степени доказательством того, что выделяется именно хлор, а не бром. Так как выделение происходит сначала быстро, а затем медленно в течение долгого времени (еще через месяц, каждый раз после отфильтровывания предварительно выпавшего осадка AgX нами наблюдалось появление в растворе мути), то взвешены два первых осадка AgX : а) белый осадок от прибавления AgNO_3 , б) осадок, выпавший совместно с бромгидроксосоединением и отделенный от последнего растворением гидроксосоединения плюс осадок «а».

Далее уже не имеет смысла отфильтровывать AgX и взвешивать его, так как выделение AgX идет медленно и осадок приобретает желтую окраску; это указывает на то, что идет выделение AgBr уже из бромгидроксосоединения.

а) 1.0008 г вещества дали 0.3027 г AgCl
б) 1.0008 г » 0.3739 г AgCl

Найдено: Cl: а) 7.41; б) 9.24%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$: Cl—8.13%

«а» — дает несколько заниженный процент, «б» — завышенный, в результате начавшегося выделения брома. Средняя величина «а» и «б», равная 8.35%, близка к теоретически вычисленному содержанию хлора в $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$.

IX. Сульфаты соли Бломстранда

При действии серной кислоты на дигидроксосоль $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ последняя ведет себя как слабое основание, образуя кислый бисульфат, а не средний, как это указано в литературе [1, 2]. К раствору дигидроккосоли добавляют рассчитанное по реакции количество 25% H_2SO_4 . Реакция идет как при нагревании, так и на холоду. Рекомендуется для полноты реакции прогреть раствор минут 30. Можно, во избежание большого разбавления, действовать серной кислотой непосредственно на сухую соль. Так как бисульфат необычайно гигроскопичен, то выделить его можно только при полном удалении растворителя, выпариванием на водяной бане или испарением в вакуумэксикаторе. По удалении растворителя выделяются плохо образованные кристаллы грязно-желтого цвета. Как уже было указано, бисульфат очень гигроскопичен и на воздухе быстро распыляется.

вается. Высущенный в сушильном шкафу при 105° безводный бисульфат имеет кирпично-красный цвет.

0.1035 г вещества дали 0.0347 г Pt при содержании H₂O — 11.49%
0.1112 г » 0.0364 г Pt » H₂O — 13.45%

Найдено: Pt — 37.88; 37.82%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂(HSO₄)₂Pt: Pt — 37.89%

0.1162 г вещества дали 0.03634 г SO₄ при средней влажности
16.59% H₂O

Найдено: SO₄ — 37.44%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂(HSO₄)₂Pt: SO₄ — 37.28%

0.1162 г вещества дали 0.1207 г S при средней влажности 16.59% H₂O

Найдено: S — 12.45%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂(HSO₄)₂Pt: S — 12.44%

Следовательно, при действии разбавленной H₂SO₄ на (NH₃NO₂)₂(OH)₂Pt, нагревании на водяной бане и естественном испарении воды до очень малого объема выделяется соединение, близкое по составу к (NH₃NO₂)₂(HSO₄)₂Pt. Определение в нем серы затруднено его гигроскопичностью, так как очень трудно учесть легкую переменную влагу. При определении серы необходимо навеску спечь с содой, так как при непосредственном осаждении хлористым барием происходит слишком большая адсорбция платины на BaSO₄, что, конечно, сильно искажает результаты.

При действии разбавленной H₂SO₄ на хлоргидроксосоединение из раствора выпадает хлорид, а в растворе остается бисульфат соли Бломстранда:



Ввиду нерастворимости иодгидроксосоединения аналогичная реакция для последнего не имела места.

При действии разбавленной H₂SO₄ на дихлорид и долгом кипячении раствора образование сульфата не наблюдалось. Выпавшие кристаллы соломенно-желтого цвета соответствовали исходному дихлориду. При действии концентрированной H₂SO₄ на дихлорид идет сильное выделение окислов азота, т. е. в данном случае серная кислота разрушает соединение, и использовать ее с целью получения сульфатов нельзя.

Реакция с H₂SO₄ указывает на то, что группы OH в дигидроксосоли занимают транс-положение, а не цис-положение в силу образования бисульфата, а не сульфата. Реакция с H₂SO₄ идет обычным путем, т. е. соответствует обычному стехиометрическому уравнению. Далее, реакция с H₂SO₄ показала, что гидроксили в дигидроксосоли сохраняют свои основные свойства.

X. Тринитрогидроксопроизводное соли Бломстранда

К дихлориду, растворенному в минимальном количестве воды, добавляют 1—2 капли разбавленной NaOH, и туда же почти одновременно всыпают сухую навеску NaNO₂ из расчета двух молекул NaNO₂ на одну молекулу дихлорида.

Эта реакция нитрования очень капризна в том смысле, что при приливании сначала щелочи, а потом нитрита первая может разложиться ранее, чем введен нитрит. Тогда нитрит попадает в кислый раствор, и нитрование не идет. Нужно уловить такой момент, чтобы, создав щелочную среду,

быстро всыпать навеску NaNO_2 и направить этим реакцию в сторону внедрения NO_2 -группы.

Было замечено, что для реакции нитрования необходимо брать две молекулы NaNO_2 , хотя по уравнению и достаточно одной молекулы. В последнем случае реакция или совсем не идет, или проходит далеко не полностью. Раствор лучше оставить постоять некоторое время, так как нитрохлорид растворим лучше дихлорида, и при стоянии, если реакция нитрования началась, менее растворимый дихлорид переходит в более растворимый нитрохлорид. Периодическое сильное встряхивание и помешивание способствует выпадению кристаллов нитрохлорида.

Реакцию нитрования можно вести и на холода, не растворяя соли Бломстранда. Для этого к хорошо растертой навеске дихлорида добавляют немного воды, 1—2 капли NaOH и навеску NaNO_2 (из расчета двух молекул на одну молекулу дихлорида), растворенную в небольшом количестве воды. Раствор периодически встряхивают, оставляют стоять дня на 3—4, пока желтый осадок дихлорида не перейдет в белый. Как в том, так и в другом случае реакцию трудно довести до конца, и чистый продукт легко получить неоднократной перекристаллизацией, изолируя нитрохлорид от дихлорида и побочных продуктов реакции, в частности динитрита. Выпадают бесцветные, блестящие, крупные, хорошо образованные в виде ромбических призм кристаллы.

Полученный нами тринитрохлорид содержит одну молекулу, в отличие от тринитрохлорида, полученного И. И. Черняевым [8], действием двух молекул NaNO_2 на сухую соль Бломстранда. Вода в нашем соединении, очевидно, результат неоднократной перекристаллизации.

0.0890 г вещества дали 0.0413 г Pt при содержании H_2O —4.15%;
0.0794 г » 0.0372 г Pt » H_2O —4.03%.

Найдено: Pt—48.41; 48.81%.

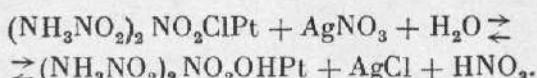
Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt—48.48%; H_2O —4.21%;

0.1000 г вещества дали 0.0344 г AgCl при содержании H_2O —4.00%;
0.0998 г » 0.0352 г AgCl » H_2O —4.00%.

Найдено: Cl—8.87; 9.09%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NO}_2\text{ClPt}$: Cl—8.87%.

Полученный нитрохлорид использован с целью получения из него нитрогидроксопроизводного. Вопреки ожиданию, нитрогидроксопроизводное действием AgNO_3 на нитрохлорид нами не было получено. К раствору нитрохлорида прибавляем раствор AgNO_3 , раствор прогревается на водяной бане до 4—5 часов. Образуется лишь легкая муть AgCl . Никакого осадка AgCl не наблюдается. При действии AgNO_3 нами предполагалась реакция



Нам казалось, что хлор нитрохлорида должен удаляться скорее, чем хлор дихлорида, так как транс-влияние NO_2 -группы больше транс-влияния хлора. Практически же подтвердилась обратимость этой реакции. Концентрация хлорионов, очевидно, настолько мала, что ее нехватает даже для достижения произведения растворимости AgCl . Дальнейшему выделению AgCl препятствует устанавливающееся равновесие между хлор- и гидроксилионами.

Так как получить нитрогидроксопроизводное этим способом не удалось, то нами был избран иной путь получения этого соединения. И. И. Черняев [8] в 1929 г. получил путем нитрования цис-динитродиамминплатины со-

динение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, которое при действии щелочи или путем гидролиза давало соединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPtOH}$. Нами были повторены эти опыты. Нитронитрат был получен точно по методу, описанному И. И. Черняевым в его работе «О нитросоединениях платины», т. е. действием концентрированной HNO_3 на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ и перекристаллизацией из концентрированной HNO_3 .

0.0945 г вещества дали 0.420 г Pt

Найдено: Pt—45.41%

Вычислено: Pt—45.47%

Полученный нитронитрат растворяли в воде. По каплям прибавляли концентрированную щелочь (во избежание разбавления раствора). По прекращении нейтрализации азотной кислоты добавляли еще небольшой избыток разбавленной щелочи до щелочной реакции по индикатору. Вскоре выпадал белый блестящий мягкий осадок, ползущий по стенкам стакана.

Из-за малого термического коэффициента растворимости перекристаллизовывать этот осадок очень трудно и возможно лишь из большего количества растворителя (навеска в 0.1 г растворяется лишь в 1 л).

0.0666 г вещества дали 0.0330 г Pt

0.0634 г » 0.0315 г Pt

0.0770 г » 0.0382 г Pt

Найдено: Pt—49.69; 49.68; 49.61%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2 \frac{1}{2} \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pt}$: Pt—49.65%

Данные анализов и свойства полученного соединения противоречили принятой формуле $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPtOH}$, так как оно не является электролитом и не обнаруживает никаких основных свойств. Даже при разбавлении до 8000 см³ электропроводность его при 25° не меняется:

v	1000	2000	4000	8000 л/моль
μ	4.27	5.03	7.57	$7.88 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

С другой стороны, принять формулу с кристаллизацией водой $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH}\text{PtH}_2\text{O}$ нельзя из-за слишком большой прочности воды, входящей в состав соединения. При нагревании до 120—130° вес вещества не менялся и оставался постоянным, т. е. простым термическим способом выделить воду не удалось. Поэтому мы обратились к проф. А. Г. Елицуру и при его участии определили воду в этом соединении путем реакции с гидридом кальция.

При 13° и $p = 750$ мм 0.1300 г вещества получено 8 см³ водорода, что соответствует 4.65% H_2O

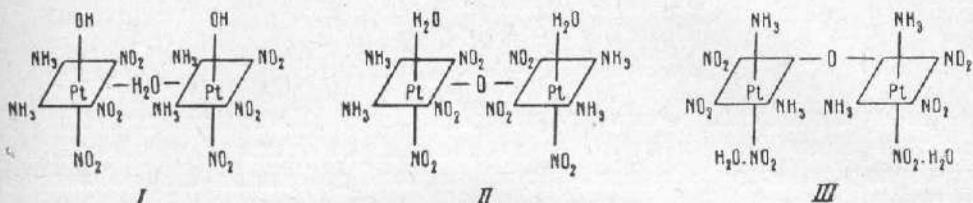
При 14° и $p = 752$ мм 0.2302 г вещества получено 13.2 см³ водорода, что соответствует 4.82% H_2O

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2 \frac{1}{2} \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pt} : \text{H}_2\text{O} = 4.58\%$

Далее, при действии азотной и соляной кислот получались не аквонитро- (соответственно хлоро-)соли, а обычные нитронитратонитрохлоро- производные. Следовательно, вода и гидроксил оказывались связанными и вместе уходили при реакциях замещения.

Мы приняли на основании анализов и исследованных реакций, что полученное нами соединение представляет не аквогидроксосоль, а окись: $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPt}] - \text{O} - [\text{PtH}_2\text{ONO}_2(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2]$, где кислород находится между двумя ионами. Отсюда понижение растворимости и уве-

личение стойкости комплекса по сравнению с другими комплексами этого ряда. Содержание платины — 49,65 % соответствует соединению $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\frac{1}{2}\text{OH}_2\text{OPt}$. Описанные выше свойства этого соединения близки к свойствам аквогидроксокомплексов, описанной И. И. Черняевым. Остается неясным, почему это соединение не гидратируется далее до образования того гидроксокомплекса, которое было получено ранее И. И. Черняевым.



Если рассмотреть возможные формулы строения, то мы не можем принять первую структуру, так как при нагревании должна была бы выделяться вода, что нами не наблюдалось. Третья конфигурация отпадает, ибо при реакциях, например, на галоид, группа $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ — замещается целиком. Данная формула не объясняет столь высокую прочность воды в этом незелектролите. Повидимому, аномальное поведение воды в нашей соли каким-то образом связывается с наличием нитрогруппы в ее внутренней сфере при отсутствии других кислых заместителей.

Для установления генетической связи между соединениями ряда солей типа соли Бломстрранда и этим аномальным соединением мы получили нитрохлорид, с одной стороны, из аквогидроксокомплекса, с другой — из соли Бломстрранда (данные анализов для нитрохлорида, полученного из соли Бломстрранда, приведены выше; данные анализов для нитрохлорида, полученного действием HCl на аквогидроксокомплекс, приведены ниже, в разделе о нитрогалоидных производных соли Бломстрранда).

Эти два хлорида имеют одинаковый химический состав, одинаковую кристаллическую форму и одни и те же показатели преломления, которые для обоих кристаллов в трех направлениях совпадают до 0,001 (по определениям Э. Е. Буровой):

$$N_g = 1.779$$

$$N_m = 1.762$$

$$N_p = 1.745$$

Таким образом, установив идентичность свойств нитрохлорида из аквогидроксокомплекса и нитрохлорида из соли Бломстрранда, мы тем самым установили генетическую связь соединений типа соли Бломстрранда с аквогидроксокомплексом. Этим самым мы доказали строение полученной гидроокиси, а следовательно, и строение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, структурная формула которой до наших последних исследований была проблематична.

Далее, можно предположить, что при гидролизе или действии щелочи на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ получаются два вещества, одно из которых получено ранее И. И. Черняевым: $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPtOH}$, другое нами: $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2 \frac{1}{2}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pt}$. В отличие от первого соединения, гидроокись

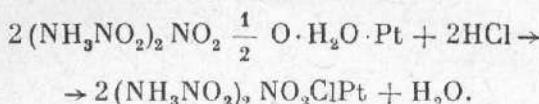
трудно растворима в воде. Эти два соединения можно сравнить с окисью и гидроокисью алюминия, где Al_2O_3 нерастворима и менее реакционноспособна, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Выяснить условия образования того и другого соединения нам пока не удалось. Опыты показали, что щелочь не влияет на процесс получения аквогидроксоксали. Так, без добавления щелочи, при добавлении небольшого избытка щелочи, при нейтрализации концентрированной щелочью и ее избытке получается один и тот же продукт.

XI. Нитрогалоидопроизводные соли Бломстранда

1. Нитрохлоропроизводное $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$

Получение нитрохлорида из соли Бломстранда нами было описано выше. Нитрохлорид получается также действием соляной кислоты на аквогидроксоксоль:



К навеске вещества добавляют минимальное количество воды и раствор нагревают на асбестовой или песчаной бане. Прибавляют по каплям 10% соляную кислоту, пока все вещество не перейдет в раствор. Выпадают крупные блестящие бесцветные хорошо образованные кристаллы, которые перекристаллизовываются из слабого раствора соляной кислоты.

0.0788 г вещества дали 0.0364 г Pt

Найдено Pt—48.38% при содержании H₂O—4.21%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt—48.48%; H₂O—4.21%

Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	0.82	1.28	1.83 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

2. Нитробромопроизводное $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$

К навеске аквогидроксоксали прибавляют небольшое количество воды, всыпают KBr и прибавляют по каплям 25% H₂SO₄ до начала выделения брома. Раствор нужно хорошо прогреть на водяной бане. По охлаждении из раствора выпали белые кристаллы, анализ которых соответствовал непреагировавшей аквогидроксоксали.

0.0610 г вещества дали 0.0302 г Pt

Найдено: Pt—49.51%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pt}$: Pt—49.65%

Анализ на галогены показал полное их отсутствие. Маточный раствор хорошо прогрет. Выпали желтые кристаллы дигромида.

0.0922 г вещества дали 0.0404 г Pt

Найдено: Pt—40.72%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Pt—40.58%

0.0789 г. вещества дали 0.0613 г AgBr

Найдено: Br—33.16%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Br—33.23%

Следовательно, при нагревании на водяной бане с небольшим количеством кислоты реакция не идет. При сильном нагревании и небольшом избытке кислоты идет замещение на оба галоида и получается дигромид-соли Бломстранда. Получить нитробромид, действием NaNO_2 на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrO}\text{Pt}$ в присутствии щелочи, также не удалось. Очевидно, большое количество OH^- -ионов направляет реакцию в обратную сторону. Нейтрализовать же раствор нельзя, так как прибавление кислот поведет к образованию производных с кислотными остатками.

Также не удалось получить нитробромид действием KBr на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. К раствору нитрохлорида был прибавлен сухой KBr и несколько капель 25% H_2SO_4 . Раствор принял желто-зеленую окраску. Выпали крупные желтые кристаллы.

0.0732 г вещества дали 0.0388 г Pt

Найдено: Pt—48.15% при содержании $\text{H}_2\text{O}=4.09\%$

Вычислено: Pt:

для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$ —43.66%

для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ —48.48%

0.1096 г дали 0.0389 г AgCl; найдено: Cl—9.15%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Cl—8.82%

Данные анализа говорят о том, что вышло обратно исходное соединение. Заниженное содержание Pt, повышенное содержание галоидов и интенсивно желтый цвет кристаллов указывают на то, что все-таки часть брома вошла в реакцию, образуя смешанные кристаллы. Внедрение брома в кристаллическую решетку нитрохлорида подтверждается и тем, что при перекристаллизации вещества замечается сильное выделение брома. Переクリсталлизованные кристаллы менее интенсивно окрашены. Более жесткие условия опыта также привели к образованию смешанных кристаллов. К раствору $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ приливают H_2SO_4 и всыпают KBr . Раствор хорошо прогревают. Выпадают желтые кристаллы.

0.0832 г вещества дали 0.0397 г Pt

Найдено: Pt—47.77%

Нитробромид был получен из бромохлорида действием на последний нитрита натрия:



К раствору бромохлорида добавляют 1—2 капли щелочи и всыпают порошок NaNO_2 из расчета двух молекул на одну молекулу бромохлорида. Раствор из желтого переходит в желто-зеленоватый. Выпадают крупные кристаллы желтого цвета, по форме идентичные кристаллам нитрохлорида.

0.0700 г вещества дали 0.0394 г Pt при содержании $\text{H}_2\text{O}=4.15\%$

Найдено: Pt—44.41%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$: Pt—43.66%

0.0807 г вещества дали 0.0319 г AgBr

Найдено: Br—17.55%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$: Br—17.87%

Нитробромид не получался сразу чистым, он содержал некоторую примесь нитрохлорида. Путем перекристаллизации с небольшим количеством KBr удалось получить чистый нитробромид:

0.1060 г вещества дали 0.0445 г Pt

Найдено: Pt—43.79% при содержании H₂O—4.15%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂NO₂BrPt: Pt—43.66%

Полученный нитробромид, так же как и нитрохлорид, хорошо растворим в воде, легко перекристаллизовывается. Эта реакция лишний раз подтверждает большую подвижность хлора по сравнению с бромом. Кроме того, она указывает, что примесь хлора в нитробромиде возникает путем вторичной реакции воздействия иона хлора на нитробромид.

Нами был произведен следующий опыт. К раствору нитробромида прилита 25% HCl до кислой реакции. Транс-положение к NO₂-группе оказывается настолько лабилизованным, что часть брома замещается на хлор. Из раствора выделились кристаллы желтого цвета, по форме аналогичные нитрохлориду.

0.0853 г дали 0.0377 г Pt

Найдено: Pt—44.19%

Вычислено Pt: для (NH₃NO₂)₂NO₂ClPt — 48.56%

» » (NH₃NO₂)₂NO₂BrPt — 43.66%

Полученные смешанные кристаллы при перекристаллизации с KBr дали нитробромид.

0.0769 г вещества дали 0.0336 г Pt

Найдено: Pt—43.69%

Вычислено для (NH₃NO₂)NO₂BrPt Pt—43.66%

Полученный чистый нитробромид опять был растворен, к нему по каплям добавлена 25% HCl до кислой реакции и всыпан сухой KCl. Опять выпали кристаллы аналогичные вышеописанным:

0.0772 г вещества дали 0.0341 г Pt

Найдено: Pt—44.17%

Таким образом вторично было доказано, что при реакции нитробромида с соляной кислотой образуются смешанные кристаллы. Следовательно, для нитрогалогенкоординаты происходит равновесное замещение галогенов друг на друга, благодаря сильному транс-влиянию NO₂-группы.

Определение электропроводности при 25°

ρ	1000	2000	4000 л/моль
μ	3.27	4.86	8.64 ом ⁻¹ ·см ²

3. Нитроидпроизводное

С целью получения нитроидпроизводного была проведена реакция действия HJ на аквогидроксосоединение. В еще горячий раствор соли была всыпана навеска KJ и прибавлено несколько капель 25% H₂SO₄. Раствор прогрет на водяной бане. По охлаждении, из раствора выпали белые кристаллы исходного вещества.

0.0717 г вещества дали 0.0356 г Pt

Найдено: Pt—49.65%

Вычислено для (NH₃NO₂)₂NO₂ · $\frac{1}{2}$ O3H₂O · Pt: Pt—49.65%

Анализ на галоиды показал полное их отсутствие. Тогда опыт был проведен в более жестких условиях, раствор был хорошо прогрет на песчан-

ной бане. Выделилось значительное количество иода. Из раствора выпали белые нити динитрита и темные кристаллы дииодида.

0.0522 г вещества дали 0.0168 г Pt

Найдено: Pt — 33.18%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$: Pt — 33.95%

Следовательно, при реакции HJ с аквогидроксосолью при слабом нагревании реакция не идет; при сильном нагревании и некотором избытке кислоты идет образование дииодида. Реакция не проходит так гладко, как в случае образования дигромида, а сопровождается образованием побочных продуктов — кристаллов динитрита. Образование дииодида и дигромида указывает на большое транс-влияние иода и брома. Очевидно, вначале идет простое замещение аквогидроксогруппы на бром или иод. Присутствие этих тяжелых галоидов в транс-положении к NO_2 -группе настолько ослабляет ее связь, что делает возможным ее замещение следующим галоидом.

С целью получения нитроидпроизводного нами были исследованы реакции: действие NaNO_2 на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JBrPt}$ и действие KJ на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. Обе эти реакции не дали положительных результатов. При реакции иодобромида с NaNO_2 получается смесь различных продуктов. Реакция же между $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ и KJ несколько отлична от подобной же реакции в случае KBr. К раствору $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ быстро добавляют сухую павеску KJ. Уже без добавления кислоты из горячего раствора выпадают темные кристаллы дииодида.

0.0784 г вещества дали 0.0273 г Pt

0.0779 г вещества дали 0.0272 г Pt

Найдено: Pt — 34.68; 34.82%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$: Pt — 33.95%

Следовательно, действием KJ на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ получить нитроид нельзя. В отличие от KBr, с которым реакция совсем не идет или образуются смешанные кристаллы, при действии KJ иод замещает не только хлор, но и NO_2 -группу.

Завышенное содержание платины имеет место за счет неполноты реакции, но данные анализа ближе всего подходят к составу дииодида. Наконец, мы попытались получить нитроидид действием нитрита на дииодид. Однако раньше, чем осуществилась подобная реакция, дииодид разложился с выделением иода.

XII. Действие аммиака на соль Бломстранда и ее производные

1. Действие NH_3 на дихлорид соли Бломстранда

При действии аммиака на дихлорид получается амидодиаммин. В стаканчике или, лучше, ступке сухую соль растирают на холода с избытком концентрированного аммиака. Дихлорид сначала растворяется в аммиаке с образованием триаммина, затем выпадает сразу обильный осадок амидодиаммина. Амид быстро отфильтровывают от раствора аммиака.

0.0677 г вещества дали 0.0351 г Pt

0.0754 г » » 0.0394 Pt

Найдено: Pt — 51.84; 52.25%

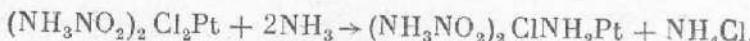
Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{CINH}_2\text{Pt}$: Pt — 52.37%

0.1040 г вещества дали 0.0422 г AgCl.

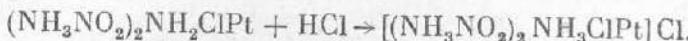
Найдено: Cl — 10.03%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{CINH}_2\text{Pt}$: Cl — 9.52%

Эта реакция протекает совершенно нормально, с полным соблюдением принципа транс-влияния. Аммиак реагирует с выходом 85% по уравнению:



При действии на полученный амид разбавленных кислот образуются соответствующие соли. Следовательно, амидодиаммин имеет не только нормальный состав, но и обычные реакции слабых щелочей:



К сухой навеске амида прибавляют 10% HCl. Осадок тотчас же из желтоватого переходит в белый.

0.0626 г вещества дали 0.0296 г Pt
0.0834 г » 0.0397 г Pt

Найдено: Pt — 47.30; 47.62%.

Вычислено для $[(NH_3NO_2)_2NH_3ClPt]Cl$: Pt — 47.70%.

При действии аммиака соль моментально желтеет, образуя амид.

Определение электропроводности $(NH_2NO_2)_2NH_2ClPt$

ν	1000	2000	4000 л / моль
μ	55.28	66.74	$73.44 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Определение электропроводности $[(NH_3NO_2)_2NH_3ClPt]Cl$

ρ	1000	2000	4000 л / моль
μ	101.28	106.17	$108.66 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

2. Действие NH_3 на дибромид соли Бломстранда

Реакция действия NH_3 на дибромид соли Бломстранда протекает совершенно аналогично действию NH_3 на дихлорид. Дибромид целиком не успевает раствориться в аммиаке, а уже начинает выпадать обильный осадок амида. Осадок сейчас же отфильтровывают и, не перекристаллизовывая, сушат над $CaCl_2$. Выход 80—85%.

0.0796 г вещества дали 0.0370 г Pt
0.0846 г » 0.0395 г Pt

Найдено: Pt — 46.60; 46.74%.

Вычислено для $(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt$: Pt — 46.80%.

0.1124 г вещества дали 0.0513 г AgBr

Найдено: Br — 19.39%.

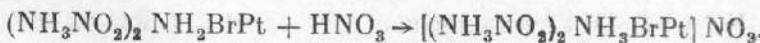
Вычислено для $(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt$: Br — 19.15%.

При действии на полученный амид разбавленных кислот получаются соответствующие соли.

Определение электропроводности при 25°

ν	1000	2000	4000 л / моль
μ	56.70	67.31	$69.85 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

а) Действие HNO_3 :



К сухой навеске амида 0.5 г на холода приливают 5 мл 10% HNO_3 . Амид быстро растворяется с образованием желто-зеленого раствора. Через некоторое время выпадает обильный осадок соли.

0.0979 г вещества дали 0.0383 г Pt

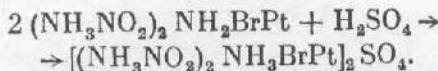
Найдено: Pt — 40.61%; при содержании H_2O — 3.47%.

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{BrPt}] \text{NO}_3$: Pt — 40.66%; H_2O — 3.47%.

Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000	л/моль
μ	100.04	103.60	106.25	$\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

б) Действие H_2SO_4 :



К сухой навеске амида 0.5 г добавляют 5 мл 10% H_2SO_4 . Амид частично растворился. Нерастворившийся осадок посветлел. Из раствора выпал белый осадок сульфата.

0.0631 г вещества дали 0.0254 г Pt

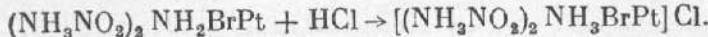
Найдено: Pt — 41.85%; при содержании H_2O — 3.80%.

Вычислено: Pt — 41.88%; H_2O — 3.71%.

Определение электропроводности при 25°

v	1000	2000	4000	л/моль
μ	99.64	105.29	109.97	$\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

в) Действие HCl:



К амиду на холода прибавляют 10% HCl. Осадок сразу светлеет, но все же сохраняет желтоватый оттенок. Большая часть осадка не переходит в раствор, и реакция до конца проходит уже в твердой фазе.

0.0639 г вещества дали 0.0272 г Pt

0.0894 г » » 0.0384 г Pt

Найдено: Pt — 42.57; 43.00%.

Вычислено для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NH}_3\text{BrPt}] \text{Cl}$: Pt — 43.03%.

Хлорид, в отличие от сульфата и нитрата, кристаллизуется без воды.

Определение электропроводности при 25°

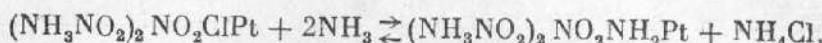
v	2000	4000	8000	л/моль
μ	104.02	108.52	110.55	$\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

Все эти соли хорошо растворимы в воде и получаются чистыми без перекристаллизации:

3. Действие NH_3 на нитрохлорид

Многочисленные опыты введения NH_3 в нитрохлорид пока убедительных результатов не дали. Все анализы показали, что, несмотря на то, что $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ очень хорошо растворим в аммиаке, осуществить

эту реакцию с выделением амида в твердую фазу не удалось. Внедрение аммиака в транс-положение к нитрогруппе обычно представляет обратимую реакцию, которую нужно проводить быстро и на холода, т. к. при стоянии раствора идут всевозможные побочные процессы. Осадок растворяется с побурением раствора, что указывает на то, что аминореакция в первый момент имеет место. Очевидно, в растворе устанавливается равновесие:



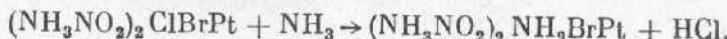
и чтобы выделить одно из веществ, нужно иметь соответствующие концентрации остальных. При слишком большой концентрации аммиака в растворе имеем большую концентрацию аммонийных солей, реакция направлена обратно, и амид не выпадает. При малой концентрации аммиака преобладает действие OH-группы, идет гидролиз образующегося амида.

4. Действие NH_3 на $(NH_3NO_2)_2NO_2 \frac{1}{2}OH_2OPt$

Попытка заменить аммиаком группировку $\frac{1}{2}O \cdot H_2O$ ни к чему не привела. Вещество в аммиаке не растворялось, внешне также никакой реакции не наблюдалось, а неоднократные анализы соответствовали исходному веществу. При действии HCl на непрореагированную соль получался нитрохлорид, а не соответствующая соль триамина. Следовательно, и в этом случае ввести NH_3 в транс-положение к NO_2 -группе не удалось.

5. Действие NH_3 на $(NH_3NO_2)_2ClBrPt$

Сухую соль $(NH_3NO_2)_2ClBrPt$ растирают в стаканчике с концентрированным аммиаком. Реакция проходит в твердой фазе. Осадок быстро светлеет, так как окраска $(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt$ менее интенсивна, чем хлорбромида. Выход — около 80%.



0.0774 г вещества дали 0.0364 г Pt

0.0677 » » 0.0317 г Pt

Найдено Pt — 46.77; 46.82%

Вычислено для $(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt$: Pt — 46.80%

При действии кислот получается соответствующая соль, что подтверждает образование амида из хлорбромида. Так, анализ азотнокислой соли дал:

0.0690 г вещества дали 0.0270 г Pt

Найдено: Pt — 40.60%; при содержании H_2O — 3.62%

Вычислено для $[(NH_3NO_2)_2NH_2BrPt]NO_3$: Pt — 40.66%; H_2O — 3.51%

Реакция получения бромоамида из бромхлорида подтверждает меньшую прочность связи платина — хлор, по сравнению со связью платина — бром; этим также подтверждается, что хлорбромид есть химическое соединение, а не механическая смесь.

6. Действие NH_3 на диодид

К сухой навеске диодида приливают концентрированный аммиак. Моментально идет реакция, и осадок из черного становится красно-кирничным.

0.0103 г вещества дали 0.0043 г Pt

0.0213 г " " 0.0089 г Pt

Найдено: Pt — 41.75; 41.78%

Внешний вид, процентное содержание платины, свойства вещества (нерасторимо в воде, ползет вверх по стенкам стакана) указывают на то, что при действии NH_3 на диодид получается не амид, а гидроксосоединение.

Молекулярные веса иодгидроксосоединения и иodoамида очень близки; следовательно, по процентному содержанию платины или, тем более, процентному содержанию галоидов нельзя решить вопрос о характере соединения. Мы попробовали перевести полученное соединение в соль. При действии HNO_3 кристаллы не растворились даже при кипячении раствора. Анализ нерастворившихся кристаллов показал, что реакция с азотной кислотой не прошла.

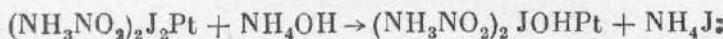
0.0825 г вещества дали 0.0346 г Pt;

Найдено: Pt — 41.95%

Вычислено Pt: для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JOPt}$ — 41.97%

" для $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{JNH}_3\text{Pt}] \text{NO}_3$ — 37.03%

Следовательно, при действии концентрированного аммиака на диодид соли Бломстрранда в реакцию вступает OH-группа. Диодид переходит при этом в нерастворимое иодное соединение этого ряда — иодгидроксоизводное.



Следует отметить, что по мере испарения аммиака из раствора выделяются все более и более хорошо образованные кристаллы иодгидроксосоединения.

7. Действие NH_3 на иодобромид

К сухой навеске иодбромида в ступке прилит концентрированный аммиак. Соль хорошо растерта. При приливании аммиака иодобромид моментально из бурого делается красным. По мере испарения аммиака выделяются все новые и новые блестящие чешуйки иодгидроксосоединения.

0.0687 г вещества дали 0.0287 г Pt;

Найдено: Pt — 41.84%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JOPt}$: Pt — 41.97%

Следовательно, при действии аммиака выделяется не амид, а иодгидроксопроизводное.

ВЫВОДЫ

1. С целью выяснения природы перехода соли Бломстрранда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ в растворимые окрашенные продукты при нагревании ее водных растворов были исследованы реакции солей этого типа.

2. В полном согласии с принципом транс-влияния, в этих солях при избытке азотокислого серебра из двух галогенов осаждался только один с образованием галогенгидроксосолей.

3. Дибор и дигром соли, взятые в эквимолекулярных количествах в растворе, показали явления обмена с образованием хлорбромида.

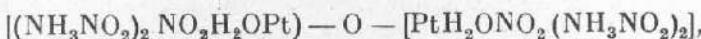
4. Строение этого соединения было показано реакцией с ляписом, давшей осаждение только хлора с переходом в гидроксобромид, а также реакцией с аммиаком, при которой образовался бромтриаммин.

5. Дигидроксосоль не дала реакций обмена ни с дихлоридом, ни с дигидроксилом, что указывает на малое транс-влияние гидроксилов.

6. При действии аммиака на дихлор и дигидроксоль соли образуется, естественно, хлор- и бромтриаммин.

7. Получены тринитрохлор и тринитробромдиаммины, показавшие нормальные свойства.

8. Из тринитронитрата диаммина получена окись состава



в которой вода и кислород одновременно замещаются кислотными остатками, но при довольно значительной концентрации кислот, т. е. не по типу ионной реакции.

9. Измерение концентрации водородных ионов в растворах солей показало зависимость ее от типа соединения, повышение рН при вступлении гидроксилов во внутреннюю сферу, большую величину рН для моногидроксосоединений.

Поступило в редакцию
27 июня 1947 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Ch. W. Blomstrand. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förfärdin-gar. **25**, 224, Stockholm (1869).
- Ch. W. Blomstrand. Berichte, **2**, 204 (1869).
- П. Т. Клеве. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 173 (1931). Пер. с англ. И. И. Черняева.
- И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. ДАН СССР, **XLVIII**, № 5, 353 (1945).
- А. В. Бабаева. Изв. Ин-та платины, вып. 7, 19 (1940).
- И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 5, 102 (1927).
- Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 3 (1926).
- И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 55 (1931).
- И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Изв. Ин-та платины, вып. 7, 83 (1929).