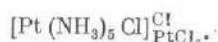


О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и В. Н. ФИЛИМОНОВА

О ХЛОРОПЕНТАММИНПЛАТЕХЛОРОПЛАТИНАТЕЛ. А. ЧУГАЕВА

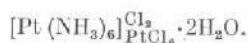
В предыдущей работе [1] мы описали действие хлористого аммония на платиновую чернь при 300—350°. Были получены продукты реакции, среди которых обнаружены аммиачные соединения платины. Мы предполагаем, что в числе последних была малорастворимая в воде и растворах хлористого аммония смешанная комплексная соль



Впервые она была получена Л. А. Чугаевым, который описал ее в статье, посвященной пентаамминовым соединениям четырехвалентной платины [2]. Л. А. Чугаев получил эту соль посредством осаждения пентаамминхлорида платинохлористоводородной кислотой и приписал соли приведенную формулу с добавлением двух молекул воды. Кристаллы этой соли представляли тонкие желто-оранжевые пластинки или чешуйки ромбического габитуса.

Л. А. Чугаев получил несколько смешанных комплексных солей пентаамминового ряда, из которых проанализировал только две. Об остальных он лишь упомянул и сделал приписку: «Исследование этих солей, важных для характеристики всей группы, продолжается». Безвременная смерть помешала Л. А. Чугаеву осуществить это намерение. Считая существенным подробное описание состава и свойств смешанных солей пентаамминового ряда, мы приводим здесь некоторые новые данные о хлоропентаамминхлороплатинате Л. А. Чугаева.

Л. А. Чугаев приписал исследуемой соли формулу с двумя частицами воды, руководствуясь главным образом аналогией с составом подобной гексаамминовой соли



Прямого определения воды он не производил. Результаты анализов, при водимые Л. А. Чугаевым, не дают возможности однозначно судить о количестве воды, входящей в состав соли. Им анализировалось вещество, лишь тщательно отжатое между листами фильтровальной бумаги. Кроме того, содержание воды, вычисленное по разности, значительно менее того, которое должно было бы быть по теории для двух молекул воды (найденно 3,65% вместо вычисленных 4,65%).

Нами был произведен синтез упомянутой пентаамминовой соли. Мы исходили не из платинохлористоводородной кислоты, а из хлороплатината аммония, имея в виду присутствие последнего в продуктах взаимодей-

ствия платины с хлористым аммонием. Был произведен тщательный анализ полученной соли с определением воды. Навески подготавливались к анализу при помощи длительного доведения до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Анализами было установлено, что соль содержит не две, а лишь одну молекулу воды. Эта вода прочно удерживается солью, не удаляясь полностью даже при  $150^\circ$ .

При определении растворимости соли в воде и в 20%-ном растворе хлористого аммония при  $25^\circ$  оказалось, что в воде она не велика, а в растворе хлористого аммония очень мала.

Среди кристаллов полученной соли не удалось найти пригодных для измерения углов.

Исследование оптических свойств кристаллов, произведенное Э. Е. Буровой, показало, что они двухосны, т. е. их сингония не выше ромбической. Показатель преломления  $N > 1,782$ .

Была также определена электропроводность растворов соли при  $25^\circ$ . Однако обычный подсчет числа ионов, на которые диссоциирует соль в растворе, здесь не применим, так как числа переноса для комплексных многозарядных ионов неизвестны.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходного хлоропентаминплатехлорида. Для синтеза был избран фосфатный метод Л. А. Чугаева [2]. Анализ соли, осажденной соляной кислотой и высушенной в вакуум-эксикаторе, дал следующие результаты:

0,1015 г вещества дали 0,0465 г Pt

0,0999 г   »   »   0,0453 г Pt

Найдено: Pt — 45,81; 45,24%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ : Pt — 46,01%

Вследствие пониженного содержания платины в соли пришлось ее переосадить.

Анализ переосажденной и высушенной в вакуум-эксикаторе соли дал следующий результат:

0,0997 г вещества после высушивания при  $105-100^\circ$  составляли 0,0990 г и дали 0,0449 г Pt

0,1020 г вещества после высушивания при  $105-100^\circ$  составляли 0,1007 г и дали 0,0455 г Pt

Найдено: Pt — 45,35; 45,18%

Следовательно, результаты анализа переосажденной соли совпадают с ранее полученными результатами.

Пентаминхлорид был переведен в амидохлоротетраммин.



анализ которого дал следующий результат:

0,1073 г вещества дали 0,0544 г Pt

Найдено: Pt — 50,56%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ : Pt — 50,61%

На основании хорошего совпадения найденного содержания Pt в амидотетраммине с теоретическим можно сделать предположение о достаточной чистоте пентаминхлорида и о содержании в нем трудноудаляемой воды. Г. Б. Бокий и М. Н. Ляшенко [3] установили наличие воды в молекуле

пентамина. Результат анализа пентамина, высушенного при 120°, подтвердил это предположение:

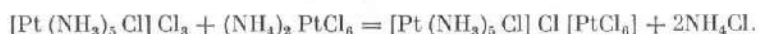
0,0992 г вещества дали 0,0457 г Pt

Найдено: Pt — 46,07 %

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  : Pt — 46,01%

Хлороплатинат пентамина получен нами посредством осаждения хлорида хлороплатинатом аммония.

Предполагаемая реакция:



Опыт 1. Растворы 0,35 г  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  в 50 мл горячей воды и 0,67 г (100%-ный избыток)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  в небольшом количестве воды были слиты вместе. Осадка малорастворимой соли не образовалось. После некоторого упаривания раствора на водяной бане появился незначительный осадок мелких кристаллов в форме шестиугольных пластинок. Примеси октаэдров хлороплатината аммония в нем не было.

Опыт 2. Были взяты те же количества исходных солей, как и в опыте 1. После упаривания смеси растворов на водяной бане выделился желтый кристаллический осадок в количестве 0,41 г.

Анализ высушенной на холоду в вакуум-эксикаторе соли дал следующий результат:

0,1002 г вещества после высушивания при 120° в течение 3 час.  
не изменили веса и дали 0,0501 г Pt

Найдено: Pt 50,00%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : Pt — 49,71%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6]$  : Pt — 51,42%

Опыт 3. В этом опыте были увеличены количества исходных солей.

К раствору 1,0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  в 60 мл горячей воды приливали раствор 1,86 г  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  в очень небольшом количестве горячей воды. Из раствора, выпаренного в вакуум-эксикаторе, выделился оранжево-желтый кристаллический осадок в количестве 1,55 г. Соль сушилась в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

0,1007 г вещества, не изменивших вес после высушивания  
при 120° в течение 1½ часов, дали 0,0503 г Pt

Найдено Pt — 49,95%

Анализ перекристаллизованной воздушно-сухой соли дал следующий результат:

0,1008 г вещества дали 0,0505 г Pt

Найдено: Pt — 50,10%

Опыт 4. Уменьшено количество  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  и изменен порядок приливания растворов. К раствору 1,43 г (50% избытка)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  в небольшом количестве горячей воды, подкисленной одной каплей 20%-ной HCl, был прилит раствор 1 г  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  в 60 мл горячей воды. Постепенно при стоянии выделились оранжево-желтые шестиугольные пластиночки в количестве 1,52 г.

0,1010 г вещества дали 0,0508 г Pt

0,0998 г » » 0,0503 г Pt и 0,1464 г AgCl

0,1000 г » » 0,0503 г Pt и 0,1462 г AgCl

Найдено: Pt — 50,30; 50,40; 50,30%; Cl — 36,29; 35,17%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ : Pt — 50,23%; Cl — 36,49%; N — 9,01%

Определения платины в продуктах, полученных в опытах 2, 3 и 4, сделаны при помощи прокаливания соли; определения Pt и Cl из одной навески посредством спекания с содой. Анализы приводят к формуле соединения с одной молекулой воды.

б) Анализ соли, высушенной при 150°:

0,0982 г вещества дали 0,0496 г Pt

4,085 мг » » 0,329 мл  $\text{N}_2$  при  $p = 748,2$  мм,  $t = 18,5^\circ$

4,984 мг » » 0,402 мл  $\text{N}_2$  »  $p = 748,2$  мм,  $t = 18,5^\circ$

Найдено: Pt — 50,51%; N — 9,15, 9,17% \*

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6]$ : Pt — 51,42%; N — 9,22%

Следовательно, соль, высушенная при 150°, все же по составу ближе не к безводному, а к одноводному хлороплатинату пентамина.

Опыт 5 поставлен для окончательного установления количества воды в молекуле пентаминхлороплатината.

К раствору 1,0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2$  в 60 мл горячей воды был прилит раствор 1,43 г (50% избытка)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  в небольшом количестве горячей воды с добавкой одной капли 20%-ной HCl. При стоянии выделился кристаллический желтый осадок в количестве 1,65 г.

Результаты анализа воздушно-сухой соли:

0,0995 г вещества дали 0,0499 г Pt и 0,1461 г AgCl

0,1015 г » » 0,0511 г Pt и 0,1483 г AgCl

0,1023 г » » 0,0514 г Pt и 0,1503 г AgCl

Найдено: Pt — 50,15; 50,34; 50,24%; Cl — 36,32; 36,15; 36,34%

Определение  $\text{H}_2\text{O}$ , сделанное А. Г. Елицур [4] по предложенному им методу с применением гидрида кальция, дало следующий результат:

0,1347 г вещества дали 4,4 мл  $\text{H}_2$  при  $p = 737$  мм,  $t = 18^\circ$

Найдено:  $\text{H}_2\text{O}$  — 2,36%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ : Pt — 50,23%, Cl — 36,49%,  $\text{H}_2\text{O}$  — 2,32%

Следовательно, полученный нами пентаминхлороплатинат содержит одну молекулу воды, которая отдается при нагревании с большим трудом.

Определение растворимости соли в воде и 20%-ном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 25° дало следующие результаты:

а) в 100 г воды растворяется 1,124 г соли;

б) в 100 г 20%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяется 0,01 г соли.

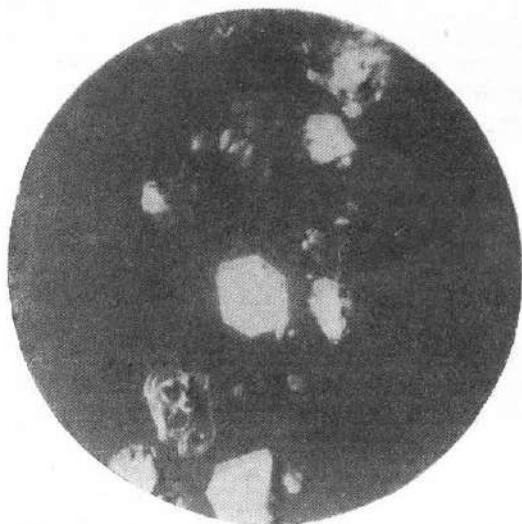
Определение оптических свойств кристаллов было сделано Э. Е. Буровой. Измерить углы оказалось невозможным, так как среди массы полученных кристаллов не нашлось ни одного, пригодного для измерений. Можно было только сказать, что кристаллы двухосны и, следовательно, сингония их не выше ромбической. Показатель преломления кристаллов больше 1,782.

Определение электропроводности растворов соли при 25°, сделанное В. М. Езучевской, дало следующие результаты:

$\nu$	1000	2000	4000 л/моль
$\mu$	346,9	379,2	406,8 ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>

\* Определение азота было проведено микрометодом В. С. Орловой.

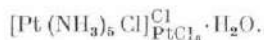
Вид кристаллов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}[\text{PtCl}_6]\text{H}_2\text{O}$  показан на фиг. 1.



Фиг. 1

#### ВЫВОДЫ

1. Изучен состав смешанного комплексного хлоропентамминхлорплатината, впервые полученного Л. А. Чугаевым. Уточнен состав соли в отношении содержания воды: оказалось, что соль содержит одну молекулу воды, и ее формула должна быть написана так:



2. Молекула воды прочно связана с солью и полностью не удаляется даже при  $150^\circ$ .

3. Определена растворимость соли в воде и в 20%-ном растворе хлористого аммония при  $25^\circ$ .

4. Определены некоторые оптические свойства соли.

5. Определена электропроводность растворов соли при  $25^\circ$  при разбавлениях от 1000 до 4000 л/моль.

В заключение считаем долгом выразить благодарность В. М. Езучевской, Э. Е. Буровой, В. С. Орловой и А. Г. Елицур за помощь в определении свойств и производстве анализов, а также Н. К. Пшеницыну за ценные советы.

Поступило в редакцию

14 января 1950 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев и В. Н. Филимонова. См. предыдущую статью в этом выпуске. (стр. 69 сл.).
2. Л. А. Чугаев. Известия Ин-та платины АН СССР, вып. 4, 19 и 29, 1926.
3. Г. Б. Бокий и М. Н. Ляшенко. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1947, вып. 3, 39.
4. А. Г. Елицур. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 149.