

Х. И. ГИЛЬДЕНГЕРШЕЛЬ

## О СОСТАВЕ СОЛИ Л. А. ЧУГАЕВА

В ряде работ, посвященных исследованию соли Чугаева или ее производных, последней приписывается формула  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$  с одной молекулой гидратной воды.

Так, в работе О. Е. Звягинцева и В. Н. Филимоновой [1] результаты анализа полученной соли на платину — 45,81%; 45,24% — в одном случае и 45,35%; 45,18% — в другом случае, объясняются наличием в соединении трудноудаляемой воды, которая удерживается после высушивания при 100—105°. При этом авторы, в подкрепление своего утверждения, ссылаются на работу Г. Б. Бокья и М. Н. Ляшенко [2], которые «установили наличие воды в молекуле пентамина».

Г. Б. Бокый и Л. А. Попова [3] в работе, посвященной рентгеноструктурному исследованию соли Чугаева, указывают, что она кристаллизуется с одной молекулой воды, и в переходном ряду аммиаков четырехвалентной платины обозначается формулой  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ .

В другой работе Г. Б. Бокый [4] также упоминает о моногидрате пентамина, указывая, что при анализе на платину моногидрат пентамина  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$  и безводный гексаммин  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$  дают практически одинаковые результаты.

И в этих двух работах авторы ссылаются на упомянутую работу Г. Б. Бокья и М. Н. Ляшенко [2] как на источник данных, подтверждающих гидратную формулу пентаминплатехлорида.

Понятно удивление, которое вызывает в этой связи работа Г. Б. Бокья и М. Н. Ляшенко, если подчеркнуть, что в ней не только не содержится данных анализа, подкрепляющих гидратную формулу соли Чугаева, но о ней даже не упоминается. Приводится только состав соли  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ , которая была передана в распоряжение авторов А. М. Рубинштейном.

Важно заметить, что Л. А. Чугаев, впервые получивший и тщательно исследовавший эту соль, придавал ей формулу  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ , не упоминая о гидратной воде.

Исследуя получающийся в качестве побочного продукта гексаммин, он, на основании аналитических данных, приписывает ему формулу  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$  с одной молекулой гидратной воды.

Для гидроксопентаминхлорида после тщательного анализа состава и свойств он дает формулу  $[Pt(NH_3)_5OH]Cl_3 \cdot H_2O$  с одной молекулой гидратной воды.

Таким образом, установлению наличия воды в молекуле соли Л. А. Чугаев придавал большое значение, и трудно себе представить,

чтобы он ее не заметил при многочисленных синтезах и анализах пентаминхлорида.

Добавим, что многократно синтезируя и анализируя соль Чугаева, мы никогда не сталкивались с результатами анализа, противоречащими безводной формуле.

Поэтому, учитывая все изложенное выше, было решено внести ясность в этот вопрос, подвергнув соль Чугаева исследованию на содержание воды.

Для сравнения параллельно исследовался гексаммин  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который заведомо содержит одну молекулу гидратной воды.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаммин получался по этиламин-сульфатному методу [5], а соль Чугаева — по фосфатному методу [6].

Соли после осаждения концентрированной соляной кислотой тщательно отсасывались от маточного раствора, промывались спиртом до прекращения окрашивания раствора метилового оранжевого и сверх того многократно эфиром.

Перед анализом соли выдерживались некоторое время на воздухе в открытых бюксах.

Полученные таким образом воздушно-сухие вещества анализировались на содержание воды высушиванием при  $100-105^\circ$ . Далее, они подвергались увлажнению в закрытом эксикаторе над водой, а затем доводились до постоянного веса на воздухе. По относительному количеству воды, удерживаемой веществом на воздухе, можно было судить о склонности соли к образованию гидрата.

Ход анализа на содержание воды методом высушивания при  $100-105^\circ$

#### А. Гексаммин — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Вес бюкса, г	Вес бюкса с веществом, г	Вес после высушивания в течение 1 часа, г
2,6552	2,7268 (0,0716)	{ 2,7237
		{ 2,7237
		{ 2,7237
2,7802	2,8391 (0,0589)	{ 2,8367
		{ 2,8368
		{ 2,8367
4,4638	4,5609 (0,0971)	{ 4,5569
		{ 4,5568
		{ 4,5569

Следовательно,

			% $\text{H}_2\text{O}$
I.	0,0716 г вещества теряют	0,0031 г $\text{H}_2\text{O}$	4,33
II.	0,0589 г »	» 0,0024 г $\text{H}_2\text{O}$	4,08
III.	0,0971 г »	» 0,0040 г $\text{H}_2\text{O}$	4,12

Процесс увлажнения проводился следующим образом: первая и вторая навески взвешивались через каждый час, а третья навеска была оставлена над водой на ночь. Периодические взвешивания первой и второй навесок делались с той целью, чтобы зафиксировать момент поглощения исходного или несколько большего количества воды.

## Результаты увлажнения:

Через 3 часа над водой: I) 2,7274; II) 2,8392

Через ночь над водой: III) 4,5654

Доведение до постоянного веса на воздухе

Через сутки: I) 2,7266; II) 2,8390; III) через 1 час 4,5611; через 2 часа 4,5607; через сутки 4,5607

Эти данные показывают, что из увлажненного вещества, оставленного на воздухе, часть влаги удаляется. Обращает на себя внимание быстрого, с которой удаляется излишняя вода в третьей навеске. Удерживается же в навесках; I) 0,0029 г; II) 0,0023 г и III) 0,0038 г  $H_2O$ , что соответствует содержанию  $H_2O$ :

$$I) \frac{0,0029 \cdot 100}{0,0714} = 4,06\%; \quad II) \frac{0,0023 \cdot 100}{0,0588} = 3,92\%; \quad III) \frac{0,0038 \cdot 100}{0,0969} = 3,93\%.$$

Для  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$  вычислено:  $H_2O$  — 3,94%.

Иначе говоря, вещество поглощает и удерживает столько воды, сколько соответствует формуле моногидрата гексаммина.

В заключение навески анализировались на содержание в них платины.

0,0432 г вещества дали 0,0184 г Pt

0,0503 г » » 0,0214 г Pt

Найдено: Pt — 42,59; 42,54%

Вычислено для  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$ : Pt—42,71%Б. Соль Чугаева —  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ 

Вес бюкса, г	Вес бюкса с веществом, г	Вес после высушивания в течение 1 часа
2,7795	2,8780 (0,0985)	{ 2,8775 2,8775
2,6050	2,6962 (0,0912)	{ 2,6958 2,6956 2,6957

Следовательно:

		% $H_2O$
I. 0,0985 г вещества	теряют 0,0005 г $H_2O$	0,51
II. 0,0912 г »	» 0,0005 г $H_2O$	0,55

Для  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$  вычислено:  $H_2O$  — 4,1%

## Результаты увлажнения:

Через 45 мин. над водой: I. 2,8801; II. 2,6981

» 2 часа » » 2,8810 2,6987

» 4 » » » 2,8808 2,6987

Доведение до постоянного веса на воздухе

(результаты периодического взвешивания)

$$I \begin{cases} 2,8795 \\ 2,8793 \\ 2,8791 \\ 2,8792 \end{cases} \quad II \begin{cases} 2,6977 \\ 2,6974 \\ 2,6971 \\ 2,6971 \end{cases}$$

Удерживается влаги:

I. 0,0017 г (2,8792—2,8775); II. 0,0014 г (2,6974—2,6957), что соответствует содержанию  $H_2O$ :

$$I. \frac{0,0017 \cdot 100}{0,0998} = 1,7\%; \quad II. \frac{0,0014 \cdot 100}{0,0921} = 1,5\%.$$

Таким образом, после увлажнения и выдерживания на воздухе вещество удерживает лишь  $\sim 1,6\%$   $H_2O$ , что не может быть поставлено в связь с образованием моногидрата пентамина. Следует подчеркнуть, что исходное вещество при кристаллизации из солянокислого раствора воду практически не удерживает.

Определение платины было проведено в первой навеске без высушивания, а во второй — после высушивания ее до постоянного веса при  $100-105^\circ$ .

I. 0,0695 г вещества дали 0,0345 г Pt (% Pt = 45,32; с учетом 1,7%  $H_2O$ , истинное содержание Pt = 46,42%)

II. 0,0681 г вещества дали 0,0345 г Pt (% Pt = 46,25)  
0,0518 г » » 0,0238 г Pt (% Pt = 45,95)

Вычислено для  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ : % Pt = 46,26

Аналогичные результаты были получены с пентамином, полученным через амидохлоротетрамин. Вещество легко высушивалось при  $100-105^\circ$ . Содержание платины оказалось равным 45,95%; 46,14%.

Для большей убедительности решено не промывать соединение спиртом и эфиром, которые могут вызвать удаление воды.

Промывание осадка водой не приводило к благоприятному результату, так как вещество энергично растворялось, а попытка высушивания до постоянного веса при  $110^\circ$  вызывала частичное разложение соединения с образованием, по видимому, соли Гро.

Определение в соединении влаги удалось путем предварительного выдерживания навески соли в вакууме с последующим высушиванием при  $100-102^\circ$ .

Для этого:

1. Полученный из 1,5 г  $(NH_4)_2PtCl_6$  по фосфатному методу продукт после растворения в разбавленной HCl и осаждения концентрированной HCl энергично отсасывался на пористой воронке при помощи водоструйного насоса, а затем выдерживался два раза по 3 часа в вакуумном шкафу.

Остаточное давление было 3—3,5 мм рт. ст. Перерыв делался для взвешивания. Затем вещество было перенесено в бюкс и высушивалось до постоянного веса при  $100-102^\circ$ .

2. Анализы вещества, высушенного до постоянного веса при  $100-102^\circ$ , дали следующие результаты:

1. 0,1337 г вещества дали	0,0616 г Pt и 0,1812 г AgCl	} (методом спекания с $Na_2CO_3$ )
2. 0,1128 г » »	0,0525 г Pt и 0,1513 г AgCl	
3. 0,1232 г » »	0,0576 г Pt	} Методом прокалывания с $H_2SO_4$
4. 0,1187 г » »	0,0549 г Pt	
5. 0,1051 г » »	0,0486 г Pt	
6. 0,1147 г » »	0,0531 г Pt	

	% Pt	% Cl
Найдено: 1.	46,12	33,58
2.	46,58	33,25
3.	46,60	—
4.	46,30	—
5.	46,20	—
6.	46,33	—

Вычислено для  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ : Pt — 46,24%; Cl — 33,60%

3. Содержание влаги в веществе после выдерживания в вакуумном шкафу оказалось возможным определить по убыли веса при высушивании до постоянного веса при 100—102°.

## Результаты высушивания

			% H <sub>2</sub> O
1.	0,1358 г	вещества потеряли	0,0022 г H <sub>2</sub> O 1,62
2.	0,1150 г	»	0,0017 г H <sub>2</sub> O 1,48
3.	0,1256 г	»	0,0018 г H <sub>2</sub> O 1,43
4.	0,1206 г	»	0,0019 г H <sub>2</sub> O 1,57
5.	0,1075 г	»	0,0019 г H <sub>2</sub> O 1,77
6.	0,1167 г	»	0,0020 г H <sub>2</sub> O 1,71

Таким образом, содержание воды, удерживаемой в веществе, значительно ниже того, что соответствует формуле  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4,1% H<sub>2</sub>O).

4. Большая навеска вещества подвергалась высушиванию до постоянного веса при 100—102°, увлажнению в эксикаторе над водой и выдерживанию на воздухе.

## Результаты высушивания и увлажнения

Вес бюкса — 6,9217 г

	7,2440 г; навеска — 0,3223 г	
	7,2391	} высушивание при 100—102°
	7,2386	
	7,2385	
	Потеря H <sub>2</sub> O — 0,0055 г	
Вес бюкса с навеской	7,2642	— через ночь, над водой
	7,2477	— » 3 час., на воздухе
	7,2474	— » 8 » » »
	7,2472	— » 24 » » »
	7,2472	— » 48 » » »
	7,2472	— » 72 » » »

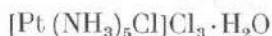
Потеря влаги после высушивания

$$\frac{0,0055 \cdot 100}{0,3223} = 1,71\%$$

Удержанная влага:

$$\frac{(7,2472 - 7,2385) \cdot 100}{7,2472 - 6,9217} = \frac{0,0087 \cdot 100}{0,3255} = 2,65\%$$

Таким образом, и эти опыты подтвердили, что соединение



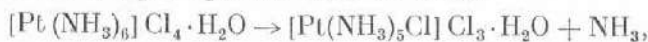
не существует.

То, что продукт удерживает различное количество воды в зависимости от процесса его приготовления, только подтверждает вывод, что вода не является конституционной.

В заключение рассмотрим замечание, содержащееся в упомянутой работе Г. Б. Бокья [4], которое касается «свойств и даже самого существования гексаммина —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ».

Автор утверждает, что все попытки получить безводный гексаммин приводили к образованию либо моногидрата  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , либо моногидрата пентамина.

Если с целью получения безводного гексаммина проводилось высушивание его моногидрата (в работе это не указано, но подразумевается), то, следуя мысли автора, процесс идет по схеме



в результате чего образуется моногидрат пентамина.

Эта схема, однако, неверна. Отсутствие моногидрата пентамина доказано в настоящей работе. Что касается возможности существования безводного гексаммина и получения его из моногидрата, то доказательство этого содержится в цитированной работе [5], посвященной новому методу получения гексаммина (см. ниже анализ высушенного гексаммина на азот).

Для большей убедительности в ходе настоящего исследования навеска полученного гексаммина была дважды подвергнута последовательному высушиванию и увлажнению, а затем навеска, высушенная до постоянного веса, анализировалась на содержание азота (содержание платины в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  и предполагаемом моногидрате пентамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  практически одинаково).

0,0831 г высушенного вещества выделили 14,25 мл  $\text{N}_2$   
( $p = 749$  мм рт. ст.;  $t = 24^\circ$ ).

Найдено: N — 19,20%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ : N — 19,13%

» »  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : N — 15,90%

Следовательно, процесс высушивания гексаммина идет по схеме  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , в результате чего образуется безводный гексаммин.

#### ВЫВОДЫ

1. Моногидрат пентамина, на образование которого ссылаются некоторые авторы, не существует.
2. Переменное количество воды, поглощенное в зависимости от условий кристаллизации молекулой пентамина, не отвечает определенному стехиометрическому соотношению, резко отличает пентамин от гексаммина, для которого это соотношение равно 1:1.

Поступило в редакцию  
18 апреля 1955 г.

Ленинградский химико-технологический  
институт им. Ленсовета

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев и В. Н. Филимонова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 78.
2. Г. Б. Бокий и М. Н. Ляшенко. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1947, вып. 3, 39.
3. Г. Б. Бокий и Л. А. Попова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 156.
4. Г. Б. Бокий. Вестник МГУ, 1948, 11, 160.
5. А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель. ЖПХ, 1949, 10, 1053.
6. Л. А. Чугаев. Изв. Института по изучению платины, 1926, вып. 4, 25.