

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Комиссия по изучению естественных производительных сил СССР



ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА
ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

под редакцией

Н. С. КУРНАКОВА и Э. Х. ФРИЦМАНА

Выпуск 4

ANNALES
DE L'INSTITUT DE PLATINE
ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

Livraison 4

ЛЕНИНГРАД

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Июнь 1926.

За Непременного Секретаря, академик *A. Ферсман*.

Издательство Академии Наук СССР.

Ответственный редактор издания академик *H. С. Курнаков*.

Начато набором в июне 1925 г. — Окончено печатанием в июне 1926 г.

Ленинградский Гублит № 14817 — 500 экз. — 321/2 печ. листов.

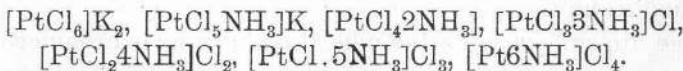
Государственная Академическая Типография. 9 л., д. 12.

~~О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины.~~

Л. А. Чугаева.

~~Часть первая — теоретическая!~~

Как известно, в ряду аммиачных соединений четырехвалентной платины число молекул аммиака, приходящихся на 1 атом Pt- может варьировать в пределах от 0 до 6, при чем постепенное изменение характера соответствующих соединений наглядно выступает в классической диаграмме, которую А. Вернер приводит для иллюстрации своей координационной теории:



В этом ряду однако до самого последнего времени не хватало одного, именно предпоследнего члена; вообще не было известно ни одного соединения, в котором бы на 1 атом платины приходилось 5 молекул NH_3 .

По теории Вернера, все соединения этого типа должны отвечать общей координационной формуле $[\text{Pt}.\overline{5}\text{NH}_3\text{X}']\text{X}''_3$, при чём электроотрицательный остаток X' должен отличаться трудной подвижностью и малой склонностью к ионизации, между тем как остаток X'' должен обладать противоположными свойствами. Неоднократные безуспешные попытки получить соединения, обладающие таким составом и свойствами, были причи-

1) Настоящая и две следующие за нею статьи представляют содержание доклада, сделанного автором на III Менделеевском съезде по чистой и прикладной химии (май 1922 г.).

ной того, что некоторые исследователи считали невозможным самое их существование, и в этом обстоятельстве хотели видеть серьезный аргумент против теории Вернера.

Между тем платици-пентаминовые соединения не только существуют, но и обладают выдающейся устойчивостью. Это было впервые установлено мною совместно с моими сотрудниками В. Г. Хлопиным¹⁾ и Н. А. Владимировым²⁾ в 1915 г., причем нам удалось получить комплексные соли, относящиеся к двум различным рядам — гидроксопентаминовому $[Pt_5NH_3(OH)]X_3$ и хлорпентаминовому $[Pt_5NH_3Cl]X_3$.

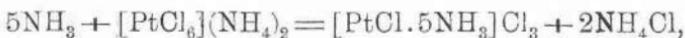
В предварительных сообщениях, было пока только отмечено существование этих веществ, установлен состав и указаны немногие их физические и химические свойства. С тех пор мне удалось значительно подвинуть вперед изучение этой новой интереснейшей области минеральной химии, в особенности же выяснить генетическую связь между отдельными членами платипентаминовой группы, открыть для них новые превращения и новые способы получения, охарактеризовать их при помощи ряда производных, установить их отношение к новой только что открытой мною серии платиниаков, именно — амидо-хлортетраминовой и, наконец, обнаружить поразительную, порой доходящую до мельчайших подробностей аналогию между платипентаминовыми радикалами и металлическими элементами минеральной химии.

Все это побуждает меня еще до окончания настоящего исследования, дать более полный отчет о полученных до сего времени результатах. Считаю при этом своим долгом выразить глубокую благодарность В. Г. Хлопину и Н. А. Владимирову, за деятельное сотрудничество в начальной стадии этой работы, а также Э. Д. Венус и Т. А. Фаворской, за оказанную мне существенную помощь выполнением ряда анализов.

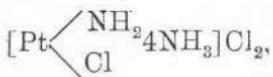
Соединения плати-хлортетаминового ряда, заключающие трехвалентный ион $[Pt_5NH_3Cl]^{++}$, были впервые получены при взаимодействии между жидким безводным аммиаком и хлорплатинатом аммония. Реакция протекает при обыкновенной температуре в запаянных трубках и в числе других продуктов приводит к образованию хлорпентаминового хлорида:

1) Л. Чугаев и В. Хлопин. C. R. 161, 699 (1915).

2) Л. Чугаев и Н. Владимиров. C. R. 160, 840 (1915).



который, однако, в условиях своего образования с потерей HCl превращается в хлорид амидо-хлор-тетраминового ряда



а от этого последнего, как будет указано ниже, действием HCl легко перейти к хлориду $[\text{Pt}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$.

Одновременно при этой реакции получаются и другие соединения платины, а в числе их хлорид гексаминового основания $[\text{Pt}_6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$, открытого Дрекслем и Гердесом¹⁾ в 1879 г. Соли этого интересного основания до сих пор оставались мало доступными, а потому и мало изученными, т. к. единственный способ, указанный для их получения, основанный на электролизе углекислого аммония переменным током между платиновыми электродами, является довольно хлопотливым при выполнении на практике¹⁾. Получение хлорида Дрекселя-Гердеса из хлорплатината аммония и NH_3 несравненно проще и удобнее.

Значительный шаг вперед в изучении солей хлорпентаминового ряда представляет недавно сделанное открытие двух новых способов их получения, благодаря чему соли эти теперь нужно считать наиболее доступными из всех известных платиновоаммиачных комплексов.

Оба способа основаны на взаимодействии между аммиаком и хлорплатинатом аммония. Но между тем как реакция между этими двумя веществами в водной среде без участия какого-либо третьего ингредиента, повидимому, протекает весьма сложно и приводит к образованию ряда аморфных продуктов, из которых до сих пор не удалось изолировать ни одного определенного соединения, дело обстоит совсем иначе, когда в круг реагирующих тел вводится *углекислый аммоний* или какая-нибудь растворимая соль *фосфорной кислоты*, напр., Na_2HPO_4 . В этом случае реакция идет довольно гладко и приводит к образованию карбоната или фосфата хлорпентаминового основания и выходит не менее 60% против теоретически возможного. С углекислым амmonием реакция идет на холода, и притом весьма медленно:

1) Drechsel, J. pr. Ch. [2] 20,378 (1879); Gerdes, J. pr. Ch. [2] 26,257 (1882).

2) Получение солей ряда Дрекселя-Гердеса по этому методу было воспроизведено в нашей лаборатории по моему предложению П. Г. Коном.

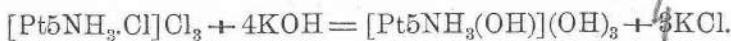
она заканчивается в течение не менее 2 недель. С фосфорно-натриевой солью взаимодействие происходит при нагревании и заканчивается в течение 10—15 минут. Продукт реакции, представляющий нечистую еще соль (углекислую или фосфорнокислую) хлорпентаминового основания, переводят действием разбавленной соляной кислоты в хлорид $[Pt_5NH_3 \cdot Cl]Cl_3$, который затем очищается, как будет указано ниже, переходя через хлорид плати-амидо-хлоротетрамина.

Наконец, карбонат хлорпентаминового основания образуется также при взаимодействии аммиака, ~~и~~ обоими изомерными *плати-тетра-хлор-диаминами* $[Pt_2NH_3 \cdot Cl_4]$ в присутствии углеаммонийной соли.

Надо думать, что во всех этих случаях направляющее действие прибавляемого реагента (карбоната или фосфата) в значительной степени сводится к выведению образующегося пентаминового комплекса из круга реагирующих веществ по мере его образования путем перевода его в трудно-растворимое соединение. Возможно, однако, что этот род влияния в данном случае не является единственным.

Другой ряд пентаминовых комплексов платины — *соли плати-идроксопентамина* — были открыты при своеобразной реакции окисления хлорида Пейроне $[Pt_2NH_3 \cdot Cl_2]$ озоном в присутствии углекислого аммония и аммиака. И в этом случае присутствие углекислого аммония является необходимым: без добавления этого последнего реакция протекает иначе и дает сложную смесь различных продуктов.

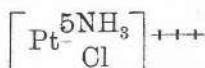
Гораздо проще гидроксопентаминовые соли получаются по другому только что открытому мною способу, а именно при действии *едких щелочей* на хлорпентаминовые соли или же на происходящие от этих последних соли амидо-хлор-тетрамина. Схематически первая реакция может быть выражена так:



При подкислении образующегося раствора соляной кислотой получается хлористая соль гидроксо-основания $[Pt_5NH_3(OH)]Cl_3$. На самом деле процесс протекает более сложным путем и, как будет разъяснено ниже, всегда сопровождается образованием хлористого амидо-хлоро-тетрамина, который и подвергается гидролизующему действию щелочи.

Благодаря открытию только что описанной реакции, гидроксопентаминовые соли сделались также чрезвычайно легко доступным материалом, тем более, что образование их из солей хлорпентаминового ряда происходит почти без потерь.

Стремясь к замещению хлора в комплексном ионе



другими атомами, радикалами или же молекулами, я подвергал хлорпентаминовые соли действию самых разнообразных реагентов, но до сих пор, кроме только что описанного замещения хлора гидроксильной группой, никаких других реакций подобного рода мне осуществить не удалось. Интересно, что при достаточно продолжительном нагревании хлорпентаминовых солей (а также описанных ниже солей амид-хлор-тетрамина) с цианистым калием, весьма энергично разрушающим другие комплексные соединения платины, в данном случае происходит только процесс гидроскилирования, замещение радикального хлора водным остатком, очевидно при участии гидроксильных ионов, образующихся, как результат гидролиза цианистого калия в водной среде. Совершенно подобные же результаты дало и действие на те же соединения водного аммиака, предпринятое в надежде заместить хлор аммиаком и перейти от хлорпентаминовых солей к гексаминовым. Оказалось, что аммиак, подобно цианистому калию, действует только как щелочь, давая начало образованию солей гидроксопентаминового ряда.

Переходя к ближайшей характеристике вышеупомянутых трех рядов платиновых комплексов, к которым в известных отношениях примыкают и соли основания Дрекселя-Гердеса, мы остановимся прежде всего на фактах, которые могут служить для определения координационной структуры этих соединений.

Всего проще и определеннее вопрос этот решается относительно хлорпентаминовых солей. В хлориде $[\text{Pt}^{\text{5NH}_3}\text{Cl}] \text{Cl}_3$ из 4 атомов хлора только 3 осаждаются ляписом и, напр., титруются по методу Фольгарда; четвертый, наоборот, отличается крайне малой подвижностью, особенно в кислой среде. Это различие особенно наглядно подтверждается свойствами нитрата, обладающего составом $[\text{Pt}^{\text{5NH}_3}\text{Cl}] (\text{NO}_3)_3$.

Между тем как в этом состоянии нитратные группы показывают все реакции на азотную кислоту (напр., с дифениламином, нитроном и проч.), хлор не реагирует с ляписом даже при продолжительном кипячении. Посредством обменного разложения можно вообще получить целый ряд солей типа $[Pt_5NH_3 \cdot Cl]X_3$, и во всех этих солях явным образом присутствует весьма прочный характерный трехвалентный катион $[Pt_5NH_3 \cdot Cl]^{+++}$.

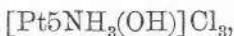
Трехвалентность этого последнего находит себе полное подтверждение в результатах, полученных при определении способности его свертывать коллоидальный раствор трехсернистого мышьяка, по изящному методу Фрейндлиха¹⁾.

Принятое нами строение солей гидроксопентаминового ряда $[Pt_5NH_3(OH)]X_3$ вытекает главнейшим образом из следующих соображений:

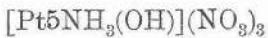
1) Эмпирический состав этих солей, напр., хлорида или нитрата заставляет признать в них или наличие 1 молекулы воды на каждый атом Pt, притом в оченьочно связанном состоянии или наличие гидроксильного остатка. При большом молекулярном весе едва ли возможно решить с помощью анализа, которое из этих двух предположений, иными словами, которая из двух формул — $[Pt_5NH_3 \cdot H_2O]X_3$ или $[Pt_5NH_3(OH)]X_3$ отвечает действительности. Но первая формула требовала бы признания платины в этих солях трехвалентной.

Предположение это, a priori невероятное, опровергается существованием простой реакции перехода, явно не сопровождаемой восстановлением, от соединений четырехвалентной платины к солям рассматриваемого нами ряда (см. ниже п. 4).

2) Остатки X в соответственных солях напр. хлор в



или нитратные группы в азотокислой соли



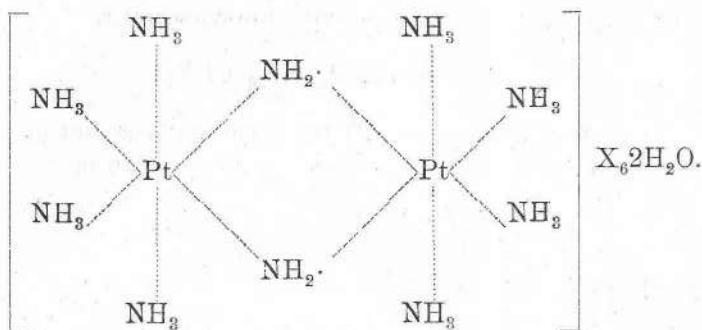
и т. д. имеют явно ионный характер и легко подвергаются солевому обмену. Наоборот гидроксильный остаток удерживается в комплексе с большой прочностью.

3) Комплексный ион $[Pt_5NH_3(OH)]^{+++}$ должен быть признан трехвалентным, как на основании величины электропроводности

1) См. об этом ниже в экспериментальной части.

найденной для соответствующих солей, так и в особенности на основании результатов, полученных при определении способности этих солей вызывать коагуляцию коллоидального раствора трехсернистого мышьяка. В свою очередь установление трехвалентности комплексного иона, характерного для солей рассматриваемого ряда устраивает для данного случая все многоядерные формулы с двумя или же большим числом атомов платины в частице.

В частности, исключается следующая координационная схема:



возможность которой нельзя было считать совершенно исключенной, если допустить вместо гидроксильной группы наличие двух молекул воды в димерной частице, хотя против этой схемы и говорит исключительная устойчивость, с которой удерживаются солями нашего ряда элементы воды.

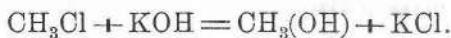
4) Едва ли не наиболее убедительным доводом в пользу защищаемой мною гидроксильной формулы $[\text{Pt}_5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{X}_3$ следует считать реакцию прямого перехода с помощью гидролиза от хлорпентаминовых солей к гидроксо-солям, о которой уже было упомянуто выше и к которой мы еще будем иметь случай вернуться в дальнейшем.

Хотя эта реакция, как мы видели, легко идущая под влиянием щелочей, и не протекает с той простотой, которой можно было бы ожидать на основании простого сопоставления двух формул:



однако ее конечный итог едва ли оставляет места сомнению в том, что здесь дело идет не о чем ином, как о замещении

хлора водным остатком, на подобие того, как это происходит при действии оснований ^{на спирты} в классической реакции Бертло:



Следует, однако, заметить, что, строго говоря, для солей рассматриваемого ряда мыслима еще одна конституционная формула, хотя, по моему мнению, она и является крайне мало вероятной. Как будет видно из дальнейшего, гидролизирующему действию щелочи на соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]X_3$ предшествует отщепление от этих последних элементов кислоты HX и образование солей амидо-хлор-тетраминового ряда:



Если допустить, что при гидролизе из этих последних получается, в качестве первого продукта реакции основание



которому должны отвечать гипотетические соли



то при действии кислот на эти соли водород кислоты HX мог бы присоединяться или к амидной, или к гидроксильной группе. В последнем случае продуктом реакции была бы не гидроксо-пентаминовая соль, а вещество строения



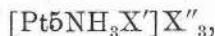
Такой ход реакции кажется мне, однако, мало вероятным по двум причинам: во-первых, присоединение элементов HCl к амидо-хлор-тетраминовому хлориду



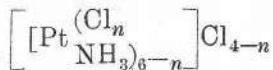
идет заведомо так, что водород присоединяется к амидогруппе; во-вторых, образование акво-солей из гидроксо-солей у платиников, вообще говоря, происходит лишь с большим трудом, действие же HCl на гидроксо-соли в других случаях ведет обычно к замещению гидроксильной группы хлором, напр.:



Так как строение ацидопентаминовых солей, к числу которых, как будет указано ниже, следует присоединить еще недавно открытый ряд бромо-солей, может считаться установленным и отвечающим общей координационной схеме



где роль электроотрицательной группы X' могут играть атомы хлора и брома и гидроксильная группа, то мы вправе значит утверждать, что недостающее звено в Вернеровском ряду аммиакатов четырехвалентной платины



на самом деле существует в виде ряда характерных представителей. И действительно определение электропроводности в ряду хлорпентаминовых и гидроксопентаминовых солей дали результаты, вполне укладывающиеся в Вернеровскую схему. Так для хлорида $[\text{Pt}^5\text{NH}_3\cdot\text{Cl}]\text{Cl}_3$ при $t=25^\circ$ и при

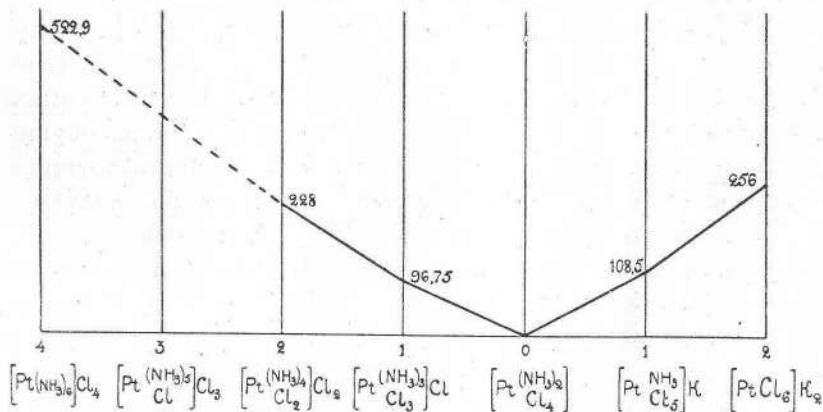


Рис. 1.

разбавлении 1 граммолекулы в 1000 литрах была получена величина молекулярной электропроводности $\mu = 404$ обратных ома. Эта величина как раз дает плавную кривую вместе с другими точками известной Вернеровской диаграммы, которую мы и воспроизведем здесь с соответствующим добавлением. Совершенно аналогичные результаты дало определение электропроводности в гидроксопентаминовом ряду.

Группа пентаминовых соединений платины, вместе с гексаминовыми солями Дрекселя-Гердеса представляет выдающийся интерес не только потому, что они являются необходимыми и важными звенями в Вернеровском ряду PtX_4 , и NH_3 , но еще и потому, что представляют замечательный случай синтеза „искусственных химических элементов“. История этих последних, как известно, ведет свое начало с классических исследований Гей-Люссака над цианом и Берцелиуса над аммонием, исследований, обнаруживших поразительную аналогию: первого из этих радикалов с галоидами, второго — со щелочными металлами, особенно с калием. С тех пор химия, в особенности, органическая, обогатилась огромным количеством сложных радикалов, и в целом ряде случаев было замечено появление тех или иных особенностей, в большей или меньшей степени сближающих эти радикалы с известными химическими элементами.

Коренное свойство, характеризующее углерод, как химический элемент и выражющееся в склонности его к образованию множества разнообразнейших комбинаций, нашло себе выражение и в этом случае, ибо благодаря участию углерода получилась возможность путем замещения разнообразными углеводородными остатками водорода в таких атомных группах, как аммоний, фосфоний, арсоний, сульфоний и т. д., осуществить ряд радикалов, воспроизводящих различные оттенки электроположительного, металлического характера, получить ряд оснований, начиная от сильнейших, подобных едким щелочам, и кончая слабейшими в роде глинозема или гидрата окиси берилля.

Тем не менее и до сего времени сравнительно редки случаи исключительно близкого совпадения свойств сложного радикала и элементарного атома, а потому изучение таких случаев до сих пор сохраняет в себе заманчивость новизны и в то же время представляет выдающийся теоретический интерес, на что в свое время уже было указано Викт. Майером и др. Эти сближения, не перестававшие интересовать химиков в течение всего 19 века, в настоящее время приобретают особый интерес, в связи с новейшими теориями, стремящимися раскрыть структуру атома. Как известно, мысли, высказанные в этом отношении Дж. Дж. Томсоном, затем Эд. Рутерфордом, послужили в самое последнее время основой для построения довольно

стройной теории Бора, позволившей предсказать ряд фактов, особенно относящихся до строения спектров химических элементов. Понятно, что с точки зрения подобных теорий, все факты, касающиеся „сложных атомов“ и их аналогии с действительными, должны представлять исключительный интерес.

К числу самых замечательных случаев этого рода, открытие которых принадлежит к позднейшему времени, бесспорно относятся полученные В. Мейером и его учениками в 1892 г. иодиновые основания, в которых радикал иодоний R_2J^+ до мельчайших подробностей воспроизводит характерные черты металла таллия.

Не менее поразительные случаи подобного же сходства радикалов с химическими элементами находим мы и среди комплексных платиново-аммиачных соединений, и притом уже среди первых соединений этого рода, открытых еще в первой половине минувшего столетия. Так в особенности I основание Рейзе $[Pt\cdot 4NH_3](OH)_2$ близко напоминает собою едкие щелочи, представляя в то же время некоторые своеобразные черты, связанные с его двухэквивалентностью. Замещая аммиак гидроксиламином, Лоссен и Александр получили интересное основание $Pt\cdot 4(NH_2OH)\cdot(OH)_2$, довольно близко напоминающее по своим свойствам (трудная растворимость) и по характеру солей (трудная растворимость карбоната, фосфата, но не сульфата) — гидрат окиси магния.

Но едва ли не самый поразительный случай этого рода аналогии имеем мы в пента- и гексаминовых солях четырехвалентной платины, о которых идет речь в настоящей работе.

Образуя самостоятельную и своеобразную группу, они соединяют в себе характерные черты бария и свинца, занимая как бы среднее место между солями этих двух металлов. Подобно барнию, мы имеем здесь дело с солями сильных оснований, лишь немногим уступающим едким щелочам и бариту. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, пирофосфаты, хроматы и оксалаты этих оснований отличаются трудной растворимостью в воде. Особенно трудно растворимы хроматы и сульфаты; последние не только в воде, но и в разбавленных кислотах. По порядку растворимости эти соли близки к хромату и сульфату бария и свинца.

С другой стороны, все трудно растворимые соли ацидо-пентаминовых оснований, равно как и основания Дрекселя-

Гердеса, легко растворяются в едких щелочах, свойство особенно выдающее аналогию со свинцом.

Без сомнения, точное определение растворимости этих трудно растворимых солей представило бы большой интерес но пока оно еще не выполнено. Некоторые любопытные соотношения можно, однако, вывести из нижеприведенных данных относительно предельной концентрации солей платиновых оснований, при которых наступает осаждение их серной кислотой с одной стороны, хромовокалиевою солью — с другой. Концентрация выражена в долях граммолекулы на литр. К 5 куб. сант. раствора данной концентрации прибавлялось по 1 куб. сант. растворов серной кислоты и хромовой соли с содержанием $\frac{1}{10}$ грамм-молекулы в литре. Отмечались минимальные концентрации, при которых в течение 1 часа наблюдалось появление осадка или заметной мутн. Для сравнения приведены соответствующие величины, (полученные в совершенно тех же условиях), для хлористого бария и для азотно-свинцовой соли.

Вещество.	$[Pt_6NH_3Cl]_4$	$[Pt_6NH_3:(OH)Cl_3]$	$[Pt_6NH_3Cl](NO_3)_3$	$BaCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
H_2SO_4 осаждение еще насту- пает.	1/100.000	1/10.000	1/625	1/20.000	1/2.500
H_2SO_4 осаждения нет.	1/200.000	1/20.000	1/2.500	1/40.000	1/10.000
K_2CrO_4 осаждение еще насту- пает.	1/200.000	1/20.000	1/5.000	1/40.000	1/20.000
K_2CrO_4 осаждения нет.	—	1/100.000	1/10.000	1/100.000	1/40.000

Из таблицы видно, что в пентаминовой группе по растворимости всего ближе подходит к сульфатам и хроматам бария и свинца соотв. соли гидроксо-ряда; хлорпентаминовые соли обладают значительно большей растворимостью, наоборот, ге-

ксаминовые соли растворимы заметно труднее. Любопытно отметить, что в пентаминовой группе, (особенно резко у солей хлоро-ряда) растворимость хроматов значительно меньше растворимости сульфатов. Аналогичные отношения как раз наблюдаются у свинца. Без сомнения, большой интерес представили бы более точные определения растворимости сульфатов, хроматов и др. трудно растворимых солей этой группы оснований.

До сих пор такие определения выполнены только для немногих легко растворимых солей ацидо-пентаминовой группы. Для сравнения была определена также растворимость хлорида основания Дрекселя-Гердеса:

С о е д и н е н и е .	Темпера- тура.	Растворимость в граммах соли на 100 гр. воды.
[Pt ₅ NH ₃ ·Cl]Cl ₃	0°	17,36
[Pt ₅ NH ₃ (OH)]Cl ₃	0°	2,82
[Pt ₆ NH ₃]Cl ₄	0°	2,91
[Pt ₅ NH ₃ Cl](NO ₃) ₃	0°	0,993
	21°	2,16

Эти данные, к сожалению, еще слишком неполные, вновь подтверждают для легко растворимых хлоридов то, что было уже отмечено для трудно растворимых хроматов и сульфатов: соли хлорпентаминового ряда значительно легче растворимы, нежели соли гидроксопентаминового и гексаминового рядов. Наоборот хлористые соли двух последних рядов обладают при 0° почти одинаковой величиной растворимости.

Дальнейшие черты аналогии с солями свинца у ацидо-пентаминовых солей платины видны из прилагаемых таблиц, в которых приведена сводка различных аналитических реакций, свойственных этим соединениям.

Комплексные основания ацидопентаминовой группы разделяют весьма распространенную среди многоэквивалентных комплексных оснований наклонность к образованию смешанных солей, которая особенно подробно была установлена у кобальтиаков и хромиаков работами Иергенсена¹⁾. Приведем в каче-

1) I. pr. Ch. № F. 31, 49 (1885); 35, 417 (1887).

В ЕЩЕСТВА.

Реагенты	$[Pt6NH_3]Cl_4$	$[Pt5NH_3Cl]Cl_3$	$[Pt5NH_3(OH)]Cl_3$	$BaCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
NaOH	Нет реакции.	В не слишком разбавленных растворах бледно-желтый мелкокрист. осадок, растворимый в избытк. реагента и в уксусной кислоте.	Нет реакции.	Нет реакции.	Белый осадок, растворимый в избытк. уксусной кислоте.
NH ₃	Нет реакции.	Тоже, что и с NaOH, но осадок нерастворим в избытке реагента.	То же, что и для $[Pt6NH_3]Cl_4$	Нет реакции.	Белый осадок, нерастворимый в воде и в разбавленных кислотах, но растворимый в сильных щелочах.
H ₂ SO ₄	Белый осадок, нерастворимый в воде и разбавл. кислотах, но растворимый в едких щелочах.	Из п. слишком разбавл. раствор белый крист. осадок, под микроскопом — иголочки при быстр. осадк.	Кристаллический осадок белого цвета; под микроскопом — иголочки.	В разбавленных растворах нет реакции.	Нет реакции.
HNO ₃					

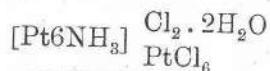
		Белый аморфный осадок.	Белый хлопьевидный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, с трудом в азотной, растворим в NaOH.
	Нет реакции.	Аморфный белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворим в HCl, растворим в уксусной кислоте, легко растворим в HCl, растворим в уксусной кислоте.	Аморфный белый осадок, прилипающий к стенкам пробирки, легко растворим в уксусной кислоте.
		Как $[Pt(6NH_3)Cl_4]$	Белый аморфный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворим в HCl и HNO_3
		Белый аморфный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворим в HCl.	Желтый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но легко в соляной и в NaOH.
		Желтый аморфного вида осадок, нерастворимый ни в уксусной, ни в азотной; с трудом растворим в соляной кислоте. Растворим в NaOH.	Аморфный осадок желтого цвета, нерастворимый в уксусной кислоте, но легко в соляной и в NaOH.
		$Na_4P_2O_7$	Желтый аморфный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, по легкому в соляной и в HNO_3 в HCl и в NaOH.
		K_2CrO_4	Аморфный белый осадок, легко растворимый в уксусной кислоте и в щелочах.
		$(NH_4)_2CO_3$	Белый кристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте и в NaOH. Под микроскопом неправильные сростки.

В ЕЩЕСТВА.

Реагенты.	[Pt6NH ₃]Cl ₄	[Pt5NH ₃ Cl]Cl ₃	[Pt5NH ₃ (OH)]Cl ₃	BaCl ₂	Pb(NO ₃) ₂
K ₄ [Fe(CN) ₆]	В довольно крепких растворах аморфный осадок желтковатого цвета,	В довольно крепких растворах обильный буровато-оранжевый осадок; под микроскопом тонкие линейочки.	В довольно крепких растворах ясно кристаллический осадок желтого цвета.	Нет реакции.	Нет реакции.
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Нет реакции.	В довольно крепких растворах желтый кристаллический осадок; под микроскопом короткие толстые пластинки или короткие призмы.	В довольно крепких растворах бурый кристаллический осадок; под микроскопом короткие призмы.	Нет реакции.	Нет реакции.
K ₂ C ₂ O ₄	Белый хлопьевидный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в HCl.	Белый кристаллический осадок. Под микроскопом — иглочки. Нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в HCl.	Белый кристаллический осадок из характерных сростющихся чешуек, нерастворимый в уксусной кислоте, легко растворим в HCl.	Белый аморфный осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, легко растворим в азотной, растворимый в NaOH.	

стве примера, что среди лутео-солей кобальта отмечается существование хлор-сульфата $[\text{Co}_6\text{NH}_3] \text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бром-сульфата $[\text{Co}_6\text{NH}_3] \text{Br} \cdot \text{SO}_4$, нитрато-сульфата $[\text{Co}_6\text{NH}_3] \text{NO}_3 \cdot \text{SO}_4$, таких неполных хлорплатинатов, как $2[\text{Co}_6\text{NH}_3] \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}_6\text{NH}_3]_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_6$, аналогичный хлорплатинат $[\text{Co}_5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_6 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ описан в акво-пентаминовом ряду кобальта и т. д.

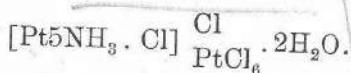
Гердес¹⁾ приводит подобный же случай смешанного хлорплатината в ряду открытых им и Дрекселеем гексаминовых солей платины. Этот хлорплатинат отвечает составу



и принадлежит к числу немногих известных солей этого очень мало изученного ряда.

Мне удалось с несомненностью констатировать и установить анализом состав двух смешанных солей в хлор-пентаминовом

ряду: хлор-сульфата $[\text{Pt}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] \text{Cl} \cdot \text{SO}_4$ и хлорплатината



Качественно обнаружено существование соответствующего нитрато-сульфата и ряда других подобных же солей с разными анионами в одной и той же молекуле. Исследование этих солей, важных для характеристики всей группы, продолжается.

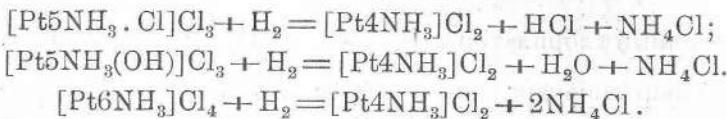
Весьма характерной реакцией, или точнее, группой реакций, объединяющих хлор- и гидроксо-пентаминовый ряд с рядом солей Дрекселя-Гердеса, является осуществленное нами частичное восстановление их с переходом платины от четырехвалентного состояния к двухвалентному.

Такого рода переход может быть прежде всего осуществлен при осторожном действии на эти соли цинка в присутствии очень слабой соляной кислоты, избегая избытка реагентов и чрезмерной продолжительности реакции, которая могла бы и

¹⁾ Ibid. 26, 266 (188).

повлечь за собой восстановление металло-аммиачных соединений до элементарной платины.

Одновременно с понижением валентности происходит потеря комплексом одной молекулы аммиака в случае пентамииновой соли и двух молекул в случае гексамииновой, так что продуктом реакции всегда являются соли I основания Рейзе:

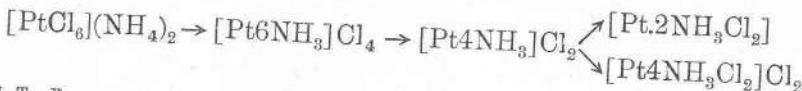


Это обстоятельство находится в связи с тем известным фактом, что только для четырехвалентной платины Вернеровское координационное число достигает своего предельного значения и = 6, между тем как для двухвалентной платины оно, по крайней мере, в большинстве случаев = 4.

Рационального объяснения этого факта теория Вернера не дает и, вероятно, не может дать по самому существу дела. Теория эта, будучи чисто структурной повидимому, настолько же бессильна объяснить или предвидеть подобные факты, как в области органической химии, теория строения не может дать ответа на вопрос, почему напр. одни соединения предельного ряда легче, а другие — труднее переходят в непредельные или почему два остатка OH, NH₂ или COOH, связанные с одним и тем же атомом углерода, дают начало малоустойчивой группировке атомов, тогда как этого не происходит, когда на их месте находятся два атома хлора, два сульфоксила или две метильные группы. Скорее всего можно сблизить понижение координационного числа с повышением электросродства, которое, согласно теоретическим воззрениям Абенга и Бодлендера должно, как правило, сопровождать понижение валентности центрального атома комплексной молекулы.

По отношению к солям гексамиинового ряда Дрекселя-Гердеса описанная реакция представляет интерес в том отношении, что она впервые связывает их генетически с другими металло-аммиачными комплексами платины, от которых раньше эти соли оставались совершенно оторванными. Как уже было упомянуто, для получения гексамииновых солей до сих пор указан только один метод, основанный на электролизе раствора углекислого аммиака переменным током между платиновыми электродами;

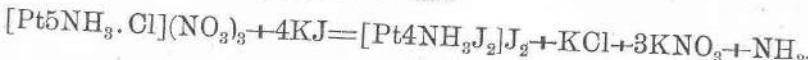
никаких реакций, позволяющих осуществить переход их в другие комплексные соединения платины известно не было. В настоящее время мы имеем возможность осуществить ряд таких превращений:



и т. д.

На ряду с только что рассмотренной реакцией деградации, общей для всех гекса- и пентаминовых солей платины и сопровождающей переходом Pt из четырехвалентного состояния в двухвалентное, существует еще другая подобная же реакция, но не сопровождаемая изменением валентности платины и притом свойственная только солям хлорпентаминового ряда. Ни гидроксопентаминовые соли, ни соли основания Дрекслеля-Гердеса этой реакции не показывают.

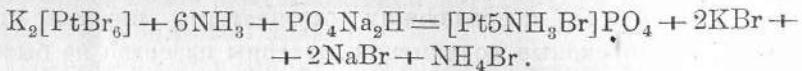
Если какую-либо растворимую соль ряда $[\text{Pt}5\text{NH}_3\cdot\text{Cl}]X_3$ нагреть с некоторым избытком иодистого калия, то происходит выделение одной молекулы аммиака и образование графитоподобного соединения $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{J}_2]\text{J}_2$:



Здесь след. одновременно с потерей NH_3 происходит полное замещение иодом всех электроотрицательных остатков, в том числе и прочно связанного хлора.

Весьма интересно и важно для сравнительной характеристики хлоро- и гидроксопентаминовых солей, что последние не показывают этой реакции. Гидроксильная группа, повидимому, очень прочно связана с Pt, о чем свидетельствует и неудачный исход различных сделанных мною попыток заместить в гидроксо-солях группу (OH) атомом хлора и таким образом вернуться к солям хлорпентаминового ряда. В частности не дало результатов ни долговременное нагревание с HCl , ни действие PCl_5 на $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{Cl}_3$ в различных условиях.

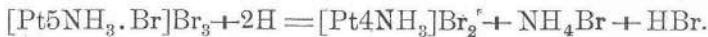
Распространение фосфатного метода на бромо-платинаты, напр. K_2PtBr_6 , привела меня к открытию еще одного ряда соединений ацидо-пентаминовой группы, именно бромпентаминовых солей $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Br}]X_3$. Реакция между бромплатинатом, аммиаком и фосфатом натрия отвечает уравнению:



Выход при этой реакции значительно хуже, нежели с хлорплатинатами, что соответствует меньшей степени прочности бромпентаминовых солей сравнительно с хлорпентаминовыми. Методика выделения и очистки та же, что и для ряда



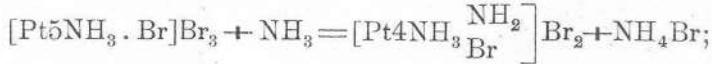
По совокупности своих свойств бромпентаминовые соли вполне примыкают к ацидо-пентаминовой группе. Мы встречаем здесь ту же трудную растворимость сульфата, фосфата, карбоната и т. д. в воде, при растворимости их в едких щелочах; ту же способность при осторожном восстановлении цинком и соляной или бромистоводородной кислотой, с отщеплением аммиака давать соль I основания Рейзе:



В частности близкая аналогия с хлорпентаминовыми солями проявляется с особенной ясностью в трех отношениях: 1) в способности к реагированию с иодистым калием или натрием—с удалением 1 молекулы аммиака и образованием иода диипотетрамина:



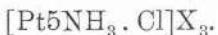
2) в способности образовывать с аммиаком и с едкими щелочами (избегая избытка последних) соли амидо-бром-тетраминового ряда $[\text{Pt4NH}_3(\text{NH}_2)\text{Br}]X_2$:



3) в способности, с переходом через только что упомянутые амидо-бром-тетраминовые соли, при более продолжительном действии щелочей давать начало процессу гидролиза и превращаться в соли гидроксопентаминового ряда.

Часть вторая — экспериментальная.

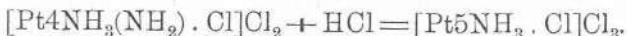
Соединения хлорпентаминового ряда.



Я остановлюсь прежде всего на той реакции, с помощью которой соединения этого ряда были открыты мною совместно с Н. А. Владимировым.

15—20 гр. хлороплатината аммония запаивались в трубку вместе с большим избытком против теории сжиженного аммиака (10—15 гр.). При обыкновенной температуре желтый цвет хлороплатината быстро изменяется в грязно-белый со слабым лишь желтоватым оттенком. Для окончания реакции трубка сохранялась еще в течение нескольких дней, после чего она погружалась в смесь твердой CO_2 с эфиром и вскрывалась. Тяжелый и твердый продукт реакции, по удалении избытка NH_3 испарением, извлекался из трубки, что почти невозможно сделать, не разрушив последнюю, и обрабатывался разбавленной соляной кислотой при нагревании.

В теоретической части уже было сказано, что при действии жидкого аммиака на хлороплатинат образуется хлористый амидо-хлор-тетрамин $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{Cl}]Cl_2$, который при действии HCl реагирует по уравнению:



Вместе с хлористым хлорпентамином в раствор переходит хлорид основания Дрекселя-Гердеса.

Для отделения этих двух тел друг от друга сначала применялась дробная кристаллизация из горячей соляной кислоты умеренной крепости, но этим путем трудно достигнуть цели без больших потерь. Несравненно целесообразнее следующий прием, основанный на том, что только хлор-пентаминовая соль при действии оснований дает трудно растворимый хлорид амидо-хлор-пентамина. Подлежащую разделению смесь двух солей в возможно крепком растворе обрабатывают избытком аммиака, отсасывают выделившийся бледно-желтый осадок, промывают его небольшим количеством ледяной воды и затем переводят в $[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]Cl_3$ действием разбавленной соляной кислоты.

Из аммиачного фильтрата удаляют аммиак на водяной бане, подкисляют соляной кислотой и выделившийся продукт очи-

щают кристаллизацией. По внешнему виду, по данным анализа и по всем характерным реакциям, в получающемся таким образом веществе нельзя не признать плати-гексаминовую соль $[Pt_6NH_3]Cl_4 \cdot H_2O$ Дрекселя-Гердеса.

Навеска 0,0855 гр. : 0,0265 гр. Pt

Навеска 0,0588 гр. : 0,0252 гр. Pt.

Навеска 0,0471 гр. : 0,0149 гр. Pt.



Вычислено % Pt: 42,69 ; % Cl: 31,02.

Найдено % Pt: 42,69 ; 42,86 ; % Cl: 31,61.

Выходы обоих соединений, образующихся при данной реакции, оставляют желать много лучшего. Значительная часть платины остается в этом случае в виде соединений, нерастворимых в разбавленной соляной кислоте, главным образом в виде хлористого дихлоротетрамина $[Pt_4NH_3Cl_2]Cl_2$. Вероятно удастся значительно усовершенствовать этот способ, если употреблять еще больший избыток амиака и вместо стеклянных трубок работать в автоклаве.

Во всяком случае значительно проще и удобнее работать по двум другим способам, к описанию которых мы и переходим.

Карбонатный способ. 20 гр. хлороплатината аммония и 30 гр. продажного углекислого аммония помещают в стеклянку, закрывающуюся притертой пробкой, обливают 200 куб. сант 20% водного амиака и сохраняют при комнатной температуре в течение 12—14 дней всего лучше на свету при ежедневном взбалтывании. Прямыми опытами установлено, что химич. реакция между приведенными ингредиентами совершается и в отсутствии света, но значительно медленнее. Изучение ее с точки зрения фотохимии представляет по этому несомненный интерес.

С течением времени, желтый цвет хлороплатината постепенно переходит в белый. Появление белого вещества сначала наблюдается у стенок сосуда. Когда желтый цвет совершенно исчезает, осадок отделяют фильтрованием, промывают холодной водой и затем растворяют в разбавленной (20—25%) уксусной кислоте. Растворение сопровождается обычным выделением углекислого газа. Отфильтрованный от незначительного осадка раствор осаждают приливанием крепкой соляной кислоты в избытке, полученный белый игольчатый осадок растворяют в воде при легком нагревании и снова осаждают избытком HCl .

Для более полной очистки полученного таким образом хлорида $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$, его еще раз растворяют в воде и осаждают прибавлением аммиака в виде $[Pt4NH_3(NH_2)_2Cl]Cl_2$. Отфильтровав полученный осадок и промыв его небольшим количеством ледяной воды, можно из фильтрата получить еще некоторое количество того же соединения, но несколько менее чистого, прибавлением хлористого аммония.

Полученный таким образом хлористый амидо-хлор-тетрамин служит исходным материалом для получения различных солей ряда $[Pt5NH_3Cl]X_3$. Для этого названное соединение растворяют в разбавленной уксусной кислоте и затем осаждают избытком соляной кислоты HCl .

Подобно тому, как при взаимодействии между хлороплатинатом аммония и сжиженным аммиаком, наряду с хлоридом амидо-хлор-тетрамина образуется также некоторое количество хлорида основания Гердеса-Дрекселя, и при реакции с углекислым амmonием имеет место образование того же побочного продукта, но в очень незначительном количестве. Именно, хлорид плати-гексамина накапливается в фильтрате после осаждения $[Pt4NH_3(NH_2)Cl]Cl_2$ аммиаком. Удалив этот последний испарением, можно кристаллизацией остатка из разбавленной HCl получить некоторое количество хлорида $[Pt6NH_3]Cl_4 \cdot H_2O$, в характерных для этой соли формах, описанных Гердесом (иголочки, при других условиях кристаллизации — ромбоэдры).

Навеска 0,013 гр.: 0,0486 гр. Pt.

Навеска 0,0930 гр.: 15 к. с. азота при 18 и 754 мм.



Вычислено % Pt: 42,69; % N 18,16.

Найдено % Pt: 43,04; % N 18,51.

Данные анализа, а также тщательное сравнение препаратов нитрата $[Pt5NH_3Cl](NO_3)_3$, полученных: 1) при помощи сжиженного аммиака и 2) при помощи водного NH_3 и углекислого аммония, на их отношение к след. реагентам: NH_3 , Na_2HPO_4 , $Na_4P_2O_7$ и K_2CrO_4 показали их полную тождественность во всех отношениях.

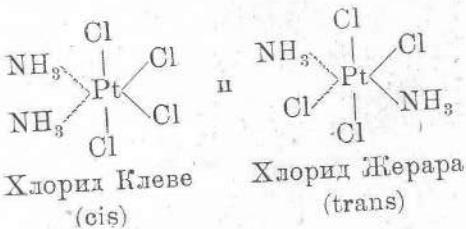
Третий фосфатный способ получения солей хлорпентаминового ряда в водной среде сводится к следующему.

15 гр. хлорплатината аммония с двойным по весу количеством крист. фосфорннатриевой соли (двуметальной) помешают

в круглодонную колбу, обливают 300 куб. с. 20% NH_3 и 450 к. с. воды и нагревают при постоянном взбалтывании на голом огне. Нагревание ведут постепенно, под конец почти до кипения. При этом сначала фосфорная соль и почти весь хлороплатинат переходят в раствор, затем цвет жидкости начинает бледнеть; вместе с тем появляется белый или едва окрашенный кристаллический осадок (иглы), количество которого быстро увеличивается. Когда раствор почти обесцветится, сохранив лишь бледно-желтый оттенок, реакцию можно считать законченной. Осадок отсасывается от горячей еще жидкости и несколько раз промывается водой. При удачно проведенной операции осадок под микроскопом имеет совершенно однородный вид и состоит из бесцветных иголочек или призмочек.

Хотя полученный таким образом продукт и не является аналитически-чистым веществом, однако в главной своей массе он представляет фосфат плати-хлор-пентамина $[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] \text{PO}_4$. Он легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. Такой раствор, отфильтрованный от незначительного нерастворимого остатка с избытком HCl , дает обильный осадок хлорида $[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] \text{Cl}_3$, который для очистки вновь растворяют в теплой воде и осаждают избытком HCl . Наконец, очищенный хлорид перерабатывают на хлористый амидо-хлор-тетрамин $[\text{Pt}4\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}] \text{Cl}_2$, как это было указано выше.

Кроме только что указанных основных реакций, практически удобных для получения солей хлоропентаминового ряда, как уже было указано в общей части, те же соединения получаются также при действии углекислого аммония и аммиака на изомерные тетра-хлор-плати-диаммы:



Условия реакции здесь те же, как и в том случае, когда исходным продуктом является хлороплатинат аммония. Только здесь реакция протекает значительно *скорее* — уже в течение нескольких часов. Продуктом ее в главной части является карбонат

хлорпентаминовой соли, идентификация которого была осуществлена превращением ее в хлорид, нитрат и характерный хлористый амидо-хлор-тетрамин. Другие продукты, образующиеся при действии аммиака и углекислого аммония на изомерные модификации плати-тетрахлор-диамина пока ближе не исследованы.

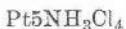
Соли плати-хлор-пентамина.

Хлористая соль $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ в чистом виде получается растворением хлористого амидо-хлор-тетрамина в разбавленной соляной или уксусной кислоте и осаждением избытком HCl. Может быть перекристаллизован из горячей воды, подкисленной HCl, или из водного спирта.

Навеска 0,1148 гр.: 0,0580 гр. Pt.

Навеска 0,0786 гр.: 10,7 к. с. N ($18^\circ, 762$ мм.).

Навеска 0,1723 гр.: 0,2327 гр. AgCl.

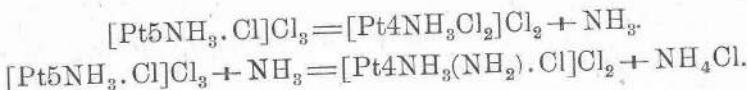


Вычислено % Pt 46,23; % N 16,59; % Cl 33,60

Найдено % Pt 46,17; % N 16,76; % Cl 33,41.

Вещество кристаллизуется в характерных иголочках или призмах, легко растворимых в холодной воде, еще легче в горячей. При 0° в 100 гр. воды растворяется 17,36 гр. соли. Из водных растворов соляная кислота вновь осаждает исходный хлорид. Из четырех атомов хлора в молекуле $Pt_5NH_3Cl_4$ — 3 имеют характер ионов, четвертый — прочно связан с атомом Pt, не осаждается ляписом и вообще является составной частью комплексного катиона $[Pt_5NH_3Cl]^{4+}$, трехвалентность которого была установлена по способности хлорида вызывать свертывание коллоидального раствора трехсернистого мышьяка.

При хранении в сухом состоянии хлорид с течением времени подвергается саморазложению. При хранении его в закрытой стеклянке, в этой последней можно обнаружить по запаху и по реакциям присутствие аммиака; кроме того на ряду с неизменившимся хлоридом — хлорид плати-хлор-тетрамина $[Pt_4NH_3Cl]Cl_2$, характеризующийся весьма трудной растворимостью в воде и хлорид амидо-хлор-тетрамина $[Pt_4NH_3(NH_2)Cl]Cl_2$. Вероятно, разложение хлористого хлорпентамина происходит по следующей схеме:



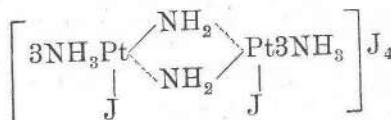
Если к раствору хлорида или какой-либо иной соли хлорпентамина (напр. ниже описанного нитрата) прибавить иодистого калия или натрия, то жидкость немедленно окрашивается в буро-коричневый цвет, а при нагревании весьма быстро наступает выделение почти черных кристаллов иодида $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{J}_2]\text{J}_2$, состав которого был проверен анализом:

0,2668 гр. вещества дали 0,0660 гр. Pt.

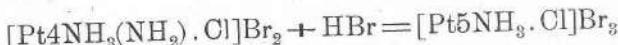
Вычислено % Pt 25,81

Найдено % Pt 24,74.

Кроме того для иодида была подтверждена способность его при нагревании с водным аммиаком переходить в оранжево-красные кристаллы сложной комплексной соли:



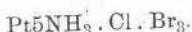
Бромистая соль $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Br}_3$ была получена растворением бромистого амидо-хлор-тетрамина в сильно разбавленной бромистоводородной кислоте:



и осаждением посредством концентрированной HBr. Выделяется смотря по быстроте кристаллизации в виде мелкого неясно-кристаллического порошка или же в виде игольчатых кристаллов бледно-желтого цвета довольно трудно растворимых в воде.

При анализе получены результаты, подтверждающие вышеизписанную формулу.

Навеска: 0,2176 гр.: 0,0759 гр. Pt



Вычислено % Pt 35,18

Найдено % Pt 34,88.

Из водного раствора соль ляписа осаждает только бром: хлор остается в виде трехвалентного хлорпентаминового иона, который и образует нитрат $[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] (\text{NO}_3)_3$.

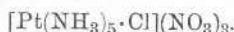
Азотнокислая соль $[Pt_5NH_3 \cdot Cl](NO_3)_3$ получается осаждением раствора хлортетрамин-хлорида в слабой уксусной кислоте избытком азотной кислоты. Для очистки выпавший осадок вновь растворяют в воде и снова осаждают HNO_3 ; эту операцию повторяют раза 2—3. Наконец полученную соль перекристаллизовывают из воды или из разбавленной азотной кислоты. Повторное осаждение азотной кислотой необходимо потому, что иначе, вследствие склонности хлорпентаминового радикала образовывать смешанные соли, легко получаются препараты, содержащие некоторое количество ионизированного хлора.

Очищенный, как только что было указано, нитрат совершенно чист, на что указывают следующие аналитические данные:

Навеска 0,1139 гр.: 0,0441 гр. Pt.

" 0,1147 гр.: 21,8 к. с. N ($17^{\circ}767$ мм.).

" 0,1653 гр.: 0,0474 гр. AgCl.



Вычислено % Pt: 38,90 % N 22,38 % Cl 7,07.

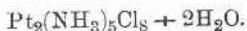
Найдено " 88,72 " 22,14 " 7,09.

При кристаллизации из горячей воды нитрат выделяется в довольно крупных призматических кристаллах; он сравнительно трудно растворим в холодной, легче в горячей воде. Определение растворимости дало такие результаты: При 0° в 100 ч. воды растворяется 0,993 гр. нитрата, при 21° —2,161 гр. В отличие от хлорида, нитрат обладает высокой степенью устойчивости и может быть в течение долгого времени сохранен без заметного изменения. Водные растворы его показывают все характерные реакции на ион $[Pt_5NH_3 \cdot Cl]^{+++}$. В нейтральной и кислой среде хлор, связанный с платиной, удерживается весьма прочно и в присутствии ляписа не вступает или почти не вступает в реакцию, даже при долговременном нагревании на водяной бане. Наоборот, остатки NO_3 обнаруживают все реакции, свойственные нитратному иону (дифениламиновая проба, осаждение уксусно-кислым раствором нитрона и проч.).

Хлорплатинат $[Pt_5NH_3 \cdot Cl] \xrightarrow[\text{Cl}]{\text{PtCl}_6} + 2H_2O$ получается посредством осаждения хлорида хлорплатиновой кислотой и представляет тонкие желто-оранжевые листочки или чешуйки ромбического habitus'a.

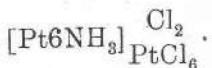
Тщательно отжатое между листами фильтровальной бумаги, вещество дало при анализе такие результаты:

Навеска 0,1355 гр.	: 0,0678 гр. Pt.
"	0,1500 гр. : 0,0748 гр. Pt.
"	0,0743 гр. : 0,0867 гр. Pt.
"	0,1233 гр. : 0,0617 гр. Pt.
"	0,0188 гр. NH ₃ (отгонка и титрование 1/10 н. H ₂ SO ₄).
"	0,01701 гр. 0,0620 гр. Cl (титрование по Фольгарду).
"	0,0658 гр. 0,0286 гр. Cl.



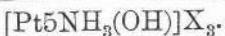
Вычислено %	Pt	49,71	% N	8,92	% Cl	36,12
Найдено	"	I 50,04	"	9,20	"	I 36,47
		II 49,87				II 36,45
		III 49,89				
		IV 50,01				

Таким образом мы имеем здесь смешанную соль, в которой из трех единиц валентности хлор-пентаминового катиона только две насыщены анионом гексахлороплатинатов, а третья насыщена хлором. Как было указано в общей части, подобный же случай мы имеем в хлороплатинате основания Дрекселя-Гердеса:



Это, конечно, не значит, чтобы полные хлороплатинаты не были способны к существованию. Которое из возможных соединений фактически выделяется из раствора, определяется в этих случаях отношениями растворимости, как это вообще бывает в равновесиях, осуществляемых при участии электролитических ионов.

Соли гидроксо-пентамина.



(Частью совместно с В. Г. Хлопиным).

Как уже было сказано в общей части, два различных пути приводят к получению солей гидроксо-пентаминового ряда: один путь ведет к ним через хлорид Пейроне, который подвергается окислению озоном в присутствии аммиака и углекислого аммония; другой имеет исходным материалом хлороплати-

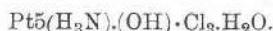
нат аммония, а промежуточным этапом — соли хлорпентамино-
вого ряда, которые далее подвергаются процессу гидролиза. Мы }
не будем здесь говорить о первом методе, хотя исторически
именно он привел к открытию гидроксопентаминовых солей,
так как в настоящее время только второй путь по своей про-
стоте и легкости осуществления заслуживает серьезного вни-
мания как метод получения. Окисление хлорида Пейроне будет
описано в отдельной статье, посвященной исследованию дей-
ствия различных окислителей на соединения двухвалентной
платины (см. следующая статья этого выпуска).

Гидролиз хлорпентаминовых солей, легко и быстро ведущий
к получению солей гидроксо-ряда, удобнее всего воспроизво-
дится путем нагревания хлористого хлорпентамина или, еще
лучше хлористого амидо-хлортетрамина с 2—3% раствором
едкого натра почти до кипения. Щелочи берется в 2—3 раза
более, чем требуется по теории. Нагревание (почти до кипе-
ния) ведут до тех пор, пока не растворится весь осадок. Ра-
створ отфильтровывают от небольшой муты и пересыпают со-
ляной кислотой. По охлаждении выкристаллизовывается хло-
рид гидроксо-соли, трудно растворимый в холодной разбавлен-
ной соляной кислоте. Заменяя соляную кислоту азотной, легко
получить нитрат.

Хлористая соль $[Pt_5NH_3(OH)]Cl_3H_2O$ кристаллизуется из
горячей воды в характерных ромбических таблицах, иногда
в иголочках.

Анализ дал такие результаты:

I	Навеска 0,2847 гр.	: 0,0121 гр. H_2O .
II	"	: 0,0819 гр. : 0,0879 гр. Pt.
III	"	: 0,1362 гр. : 0,0626 гр. Pt и 0,1895 гр. AgCl.
IV	"	: 0,1048 гр. : 0,0484 гр. Pt и 0,1055 гр. AgCl.
V	"	: 0,0907 гр. : 0,0419 гр. Pt.
VI	"	: 0,0603 гр. : 0,0608 гр. AgCl.
VII	"	: 0,1487 гр. : 21,7 к. с. N (764,6 мм. и 20°).
VIII	"	: 0,1773 гр. : 25,5 к. с. N (766 мм. и 20°).



Вычислено	0% Pt	46,28	0% Cl	25,22	0% N	16,61%	0% N_2O	: 4,27.
Найдено	0% II	46,27	0% III	25,34	0% VII	16,33	0% I	4,25.
	" III	45,97	" IV	24,91	" VIII	16,70	"	
	" IV	46,19	" VI	25,35				
	" V	46,19	"					

Вода выделяется лишь с большим трудом при нагревании вещества до 110°.

Все вышеприведенные анализы были сделаны (В. Г. Хлопиным) с препаратами, изготовленными с помощью озонного метода из хлорида Пейроне. Аналогичные результаты были впоследствии получены с препаратом, приготовленным из хлорида амидо-хлор-тетрамина посредством гидролиза:

I Навеска 0,1383 гр.: 0,0643 гр. Pt.

II " 0,1684 гр.: 0,0763 гр. Pt.

III " 0,1360 гр.: при нагрев. по Фольгарду (после предварит. сплавления с содой) 9,6 куб. с. 1/10 AgNO₃.

IV " 0,1663 гр.: 11,8 с. 1/10 AgNO₃.

Вычислено по формуле % Pt; 46,28 % Cl: 25,22.

Найдено " I 46,49 " III 25,02.
 " II 46,69 " IV 25,16.

Хлорид сравнительно трудно растворим в холодной воде, легче в горячей. При 0° в 100 гр. воды растворяется 2,82 гр. безводной соли.

Определение электропроводности при 25° дало такие результаты (1 грамм-молекула в V литрах; μ -молекулярная электропроводность):

V	μ
500	422,8
1000	444,8

Эти цифры хорошо согласуются с координационным строением, приписываемым нами гидроксо-пентаминовым солям. Для большей уверенности в правильности этого строения было сделано определение коагулирующей способности хлористой соли по отношению к раствору коллоидального трехсернистого мышьяка.

Как известно, Шульце первый нашел, что различные катионы обладают весьма неодинаковой коагулирующей силой по отношению к этому коллоиду, а Фрейндлих показал, что этим свойством можно пользоваться для определения валентности ионов, отвечающих различным металлам.

Следуя указаниям Фрейндлиха, мы пользовались раствором, содержащим около 6 миллиграмм-молекул в литре. Для каждой пробы бралось по *10 куб. сант такого раствора и к нему добавлялось по 1,5 куб. сант. коагулянта определенной концентрации. После двухчасового стояния жидкость отфильтровы-

валась через фильтр Шлейхера-Шюлля, и фильтрат испытывался колориметрически на полноту коагуляции. Так как в нашем распоряжении было очень мало надежных данных для суждения о коагулирующей силе как раз интересовавших нас многовалентных ионов, притом ионов комплексных, предварительно был поставлен ряд опытов с комплексными катионами различной валентности. Эти опыты дали результаты, хорошо согласующиеся с катионами, установленными Фрейндлихом, как видно из следующей таблички:

Валентность,	Вещество.	Концентрация растворов в миллиграмм-молекулах на литр.		
		Коагуляция наступает.	Коагуляции нет.	Нормы Фрейндлиха.
2	$[Pt4NH_3]Cl_2$	1,3	1,0	1,2—0,9
3	$[Co6NH_3]Cl_3$	0,14	0,12	Около 0,13.
	$[Co3E^n]Cl_3$	0,15	0,13	
	$\left[Pt \begin{smallmatrix} 5NH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right]Cl_3$	0,14	0,12	
4	$[Pt6NH_3]Cl_4$	0,054	0,04	Нет данных.

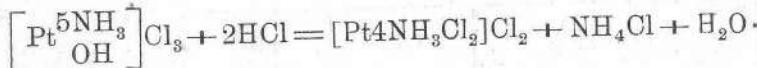
Из этого сопоставления видно, что хлорид гидроксо-пентаминов вполне определенно подходит под группу солей с трехвалентными катионами. Возможность более высокой или более низкой валентности здесь таким образом устраниется.

Хлористая соль отличается выдающейся устойчивостью. При обыкновенной температуре она может быть сохранена в течение нескольких лет без малейшего изменения. Разложение наступает только при нагревании ее до высокой температуры; вещество начинает выделять аммиак и постепенно переходит в аморфный продукт желтого цвета, ближе пока не исследованный. При еще более высокой температуре вместе с аммиаком выделяются пары хлористого аммония, и остается металлическая платина, иногда покрывающая стенки сосуда в виде зеркала.

Как уже было указано в общей части, гидроксильная группа в комплексном катионе солей этого ряда необыкновенно прочно связана с атомом платины. Был сделан ряд попыток, исходя из хлорида гидроксооснования, обратно заместив вод-

ный остаток хлором, вернуться к хлор-пентамин-хлориду. Применялось действие соляной кислоты на холду и при нагревании и при различной концентрации кислоты; применялось действие пятихлористого фосфора (растирание на холду, нагревание в присутствии хлор-окиси фосфора и без прибавления последнего) и пр. Но искомого результата ни в одном из этих опытов достигнуть не удалось.

Нагревание с соляной кислотой, весьма мало действующей на вещество при 100°, воспроизведенное при более высокой температуре (150°), хотя и не привело к замещению гидроксила хлором, но зато позволило осуществить другое интересное превращение, свойственное гидроксо-солям: отщепление 1 молекулы аммиака с переходом в хлорид дихлор-тетрамина:



Реакция велась с нормальным раствором соляной кислоты; продукт ее выделялся в виде трудно-растворимого мелко-кристаллического осадка, анализ которого дал такие результаты:

Навеска	0,1180	гр.	: 0,0572	гр.	Pt	и	0,1673	гр.	AgCl.
"	0,0495	гр.	: 0,0240	гр.	Pt.				
"	0,1060	гр.	: 14	к. с.	N (21°, 754 мм.).				
"	0,1137	гр.	: 14,6	к. с.	(19°, 765 мм.).				



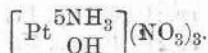
Вычислено %	Pt	: 48,18	Cl	: 35,00	N	13,83.
Найдено	"	48,47	"	35,07	"	14,6.
		48,48				14,7.

Азотно-кислая соль $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$ может быть получена или осаждением хлорида азотной кислотой, или пересыщением азотной кислотой раствора, получающегося при гидролизе соли амидохлортетрамина действием едких щелочей. Пerekристаллизованная из воды или из разбавленной азотной кислоты соль эта образует блестящие белые чешуйки, трудно растворимые в холодной, несколько легче — в горячей воде.

Анализ дал такие результаты:

Навеска	0,0803	гр.	: 0,0324	гр.	Pt.	
"	0,0868	гр.	: 18,3	к. с.	N (22,5°, 758 мм.)	

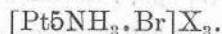
Вещество ничего не теряет при нагревании до 100—110°.



Вычислено % Pt 40,40 % N 23,20.
Найдено , 40,35 " 23,57.

И в этой соли гидроксил весьма прочно связан с атомом платины и неподдается замещению; наоборот нитратные группы имеют вполне ионогенный характер.

Соли плати-бром-пентамина.



Исходным материалом для солей этого ряда служил бромоплатинат калия, который получался растворением губчатой платины в бромистоводородной кислоте, содержащей свободный бром. Реакция идет при нагревании с обратным холодильником; по окончании ее жидкость испаряют на водяной бане, остаток растворяют в воде и осаждают бромоплатинат прибавлением твердого бромистого калия.

5 гр. бромоплатината и 10 гр. крист. двуметалльного фосфата натрия, 100 куб. с. 20% аммиака и 150 куб. с. воды нагревают на голом огне, постепенно повышая температуру почти до кипения. Из обесцвечивающейся жидкости выделяется кристаллический осадок, почти бесцветный и под микроскопом представляющий характерные иголочки. Выход около 1,8 гр.— следовательно значительно хуже, чем при аналогичной реакции с хлороплатинатом. Описанный продукт, в главной массе представляющий фосфат комплексного основания $[\text{Pt}^5\text{NH}_3\text{Br}](\text{OH})_3$, служил исходным материалом для получения остальных солей этого основания.

Бромид $[\text{Pt}^5\text{NH}_3\text{Br}]\text{Br}_3$ может быть получен растворением сырого фосфата в сильно разбавленной бромистоводородной кислоте и последующим осторожным осаждением с помощью той же кислоты, но удельного веса 1,48. При неосторожном ведении последней операции легко может вместо ожидаемого бромида получиться трудно растворимый бромид плати-дибромтетрамина.

Перекристаллизованная из горячей воды, подкисленной бромистым водородом, бромистая соль выделяется в призматических кристаллах желтого цвета, растворимых в воде.

Анализ их дал такие результаты:

Навеска	0,1807	гр. : 0,0597	гр. Pt.
"	0,1422	гр. : 0,0467	гр. Pt.
"	0,2903	гр. : 0,1228	гр. Br (титрование по Фольгарду).
"	0,12253	гр. : 0,1192	гр. Br.



Вычислено % Pt 32,48 Br : 53,35.

Найдено % Pt I 33,04 Br I 53,15.
Pt II 32,92 Br II 52,91.

Бромид может служить материалом для получения других солей бромпентаминового ряда. Так разбавленная серная кислота осаждает из его растворов труднорастворимый сульфат; азотная кислота, прибавленная в избытке осаждает соответствующий нитрат. Соли эти до сих пор, однако, не были еще анализированы.

Что касается до характерных реакций свойственных бромпентаминовым солям, то я не имею ничего прибавить к тому, что об этом было сказано выше в общей части.