

# О реакциях окисления комплексных соединений платины.

Статья вторая<sup>1</sup>.

Окисление при помощи персульфатов и свободного кислорода.

Л. А. Чугаев и И. И. Черняев.

Составил Э. Фрицман.

В предыдущей статье показано, что, при действии перекиси водорода на соединения двухвалентной платины, последние, в большинстве случаев, переходят в четырехвалентное состояние, путем присоединения к каждому атому платины двух гидроксильных групп, если только не образуется свободный галоген. Эта реакция протекает довольно правильно; при этом окислению подвергаются в одинаковой степени и изомерные соединения вида цис и транс без того, чтобы конфигурация их при этом существенно изменилась.

Действие озона, как было установлено, более энергично и вместе с тем более сложно и в сильной степени зависит от реакции среды. В соляно-кислой среде, обуславливающей возможность образования свободного галогена, хлор внедряется во внутреннюю координационную сферу, увеличивая валентность центрального атома до четырех. Но в щелочной среде реакция протекает иначе, причем оказывается сильное влияние конфигурации молекулы: в случае хлористых соединений типа цис, оба хлора легко замещаются другими группами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$  и т. п.), но, в случае транс-расположения атомов хлора, один из них легко замещается, а другой остается без изменения и под влиянием накопившихся групп иной природы

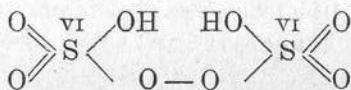
<sup>1</sup> Первая статья — в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., в. 5, стр. 85; Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., 151, 258, 1926.

Работа эта тесно связана с предыдущей и исполнена в 1915/1916 учебном году в Химич. Лаборатории Ленинградск. университета.

становится чрезвычайно устойчивым и неспособным к замещению. Кроме того, реакция усложняется еще вследствие образования побочных продуктов.

В связи с этими данными большой интерес представляют собою явления окисления тех же соединений при помощи других окислителей, до сих пор еще мало изученных. Нами было намечено изучение механизма окисления соединений двухвалентной платины с помощью персульфатов, а затем и свободного кислорода.

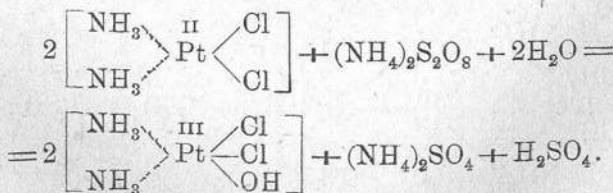
Конституция надсерной кислоты  $H_2S_2O_8$  соответствует таковой надфосфорной кислоты. В настоящее время ей приписывают строение:



т.-е. она содержит группу  $-\text{O}-\text{O}-$ , которая характерна для перекиси водорода  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , и, следовательно, надсерная кислота должна быть хорошим окислителем, близко стоящим по своему действию к перекиси водорода. Опыт вполне оправдал наши надежды.

При действии надсерноаммониевой соли на ряд комплексных солей двухвалентной платины наблюдаются совершенно сходные явления: с одной стороны, увеличивается валентность атома платины, а с другой стороны, происходит присоединение гидроксильных групп к атому платины, но не двух, а лишь одной. В результате такого присоединения, только одной группы или одного атома галогена, получаются соединения трехвалентной платины, относящиеся к классу соединений, до сих пор мало известных и почти неисследованных.

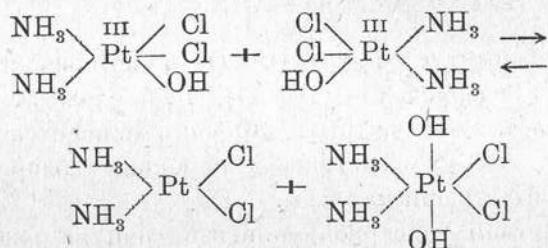
Соль Пейроне (типа цис) в нейтральной среде присоединяет под влиянием персульфата аммония одну гидроксильную группу, переходя при этом в гидроксосоединение дихлордиамин-платины:



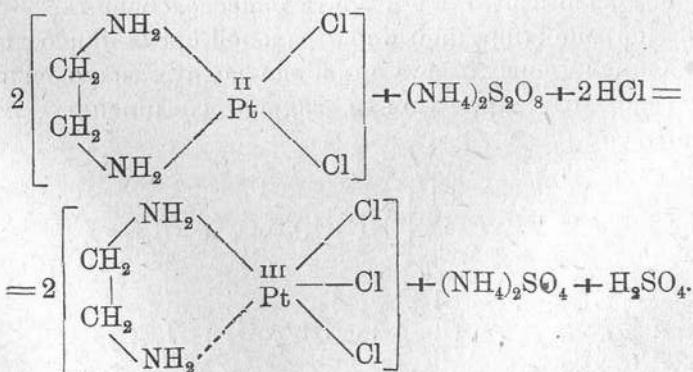
Это гидроксосоединение трехвалентной платины при кипячении с водой претерпевает перегруппировку гидроксильных групп и образует более устойчивые при данных условиях (нейтральная среда) соединения двух- и четырехвалентной платины, а именно: соль Пейроне и дигидроксопроизводное.

В слабокислой среде новое гидроксосоединение является более устойчивым, чем дигидроксопроизводное: оно образуется при аналогичной перегруппировке гидроксильных групп, если дигидроксосоединение кипятить с водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты, причем наблюдается частичный гидролиз с образованием соли Пейроне.

Таким образом мы имеем здесь интересный случай равновесия обратимого процесса, направление которого зависит от условий среды и температуры:

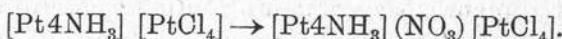


Аналогично действию пероксида водорода и озона в кислой среде или в присутствии хлористых солей на соединения двухвалентной платины, происходит и окисление последних под влиянием персульфата аммония в тех же условиях возможного образования свободного хлора, как это нами изучено для соединения  $[\text{EnPtCl}_2]$ :



Совершенно подобные явления наблюдаются также при окислении соли Магнуса посредством персульфата аммония, с тою только разницей, что, соответственно сложности молекулы, здесь и группировка присоединяющихся элементов более сложная.

Аналогичное окисление мы имеем для соли Магнуса при действии азотной кислоты определенной концентрации в присутствии пероксида водорода, с тою только разницей, что здесь не участвуют гидроксильные группы в реакции, но зато присоединяется радикал  $\text{NO}_3$ , подобно тому как в предыдущем случае  $\text{Cl}$ , — но связь и положение которого не установлено:



Таким образом во всех рассмотренных выше случаях, как и в случае пероксида водорода, происходит только присоединение различных групп к центральному атому, без особых изменений при этом в структуре исходных комплексных соединений; получаемые при этом соединения очень легко дают обратно исходные соединения двухвалентной платины. Это обстоятельство чрезвычайно важно, так как в известной степени дает нам почти единственную возможность судить о структуре этих соединений.

Все полученные нами таким путем соединения трехвалентной платины нерастворимы в воде и других растворителях, что не позволяет определить их молекулярный вес. Хотя этилендиаминовое соединение, как единственное пока исключение, и способно при нагревании переходить в раствор, но распад его при этом на компоненты весьма вероятен, несмотря на видимое отсутствие признаков разложения. Кроме того, все эти соединения обладают рядом сходных свойств, образуя как-бы одно целое семейство.

Другая замечательная особенность этих соединений заключается в том, что их удается получить исключительно из цис-соединений двухвалентной платины. Эта особенность, в свою очередь, служит немаловажным подспорьем для суждения о их структуре, указывая на то, что все они должны иметь цис-строение.

Из транс-соединений пока не удалось приготовить ни одного соединения трехвалентной платины. Так, например, если взять соль II основания Рейзе, то она не реагирует

с персульфатом аммония ни в кислой, ни в нейтральной среде; если же к реакционной смеси прибавить немного амиака, то сразу получается нерастворимый сульфат четырехвалентной платины.

Наконец, следует особенно подчеркнуть еще и ту характерную особенность, что соединения трехвалентной платины получаются из малорастворимых соединений, вроде солей Магнуса, Пейроне и т. п. Нерастворимость исходных и получающихся веществ и создает те благоприятные условия, при которых получаются соединения трехвалентной платины. С одной стороны, незначительная растворимость исходных веществ регулирует ход реакции в том смысле, что вещество, по мере течения реакции, не сразу, а постепенно, переходит в раствор или постепенно вступает во взаимодействие с реагентами. С другой стороны, весьма малая растворимость образующихся продуктов вызывает быстрое удаление их из сферы взаимодействия реагирующих веществ. Может быть, вследствие этих-то обстоятельств или благодаря лишь этим условиям удается зафиксировать первую стадию окисления, с образованием соединений трехвалентной платины; в противном же случае наступила бы вторая стадия окисления, с образованием соединений четырехвалентной платины, являющихся несравненно более устойчивыми, чем предыдущие.

Кроме всего сказанного, нужно еще отметить, что нами были сделаны попытки получения производных трехвалентной платины и прямым синтетическим путем, исходя из треххлористой платины и жидкого амиака. Те немногие данные, которые при этом удалось получить, говорят за то, что и здесь мы имеем дело с соединениями трехвалентной платины.

### Экспериментальная часть.

#### 1. Окисление соли Пейроне.

А. Окисление соли Пейроне в отсутствии  $K_2PtCl_4$ . Если взять два грамма соли Пейроне и столько же надсерно-аммониевой соли и взбалтывать с 15—20 куб. см воды, то сразу наступает почернение. Для окончания реакции и получения чистого короткоигольчатого осадка требуется 10—15 мин. энергичного взбалтывания. Состав такого осадка соответствует эмпирической формуле  $[2 NH_3 PtCl_2 OH]$ .

Такое же почернение наступает и при действии серной, азотной и вообще кислот, способных образовать надкислоты, на соль Пейроне, если к ним прибавить немного 30%-ой перекиси водорода. Аналогично действует и HF, но не действуют HCl и HBr.

Соединение черного цвета получается также, если соединение  $[2\text{NH}_3\cdot\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$ , полученное при действии перекиси водорода на соль Пейроне (см. статью I), подвергнуть слабому восстановлению цинком в присутствии нескольких капель уксусной кислоты: после пятиминутного действия получается заметное почернение вследствие образования упомянутого выше соединения трехвалентной платины.

Относительно свойств, характеризующих это соединение, можно отметить следующее: по отношению к холодной воде оно вполне устойчиво, но при кипячении с водой оно образует первоначальное соединение  $[2\text{NH}_3\text{PtCl}_2]$  в осадке и дигидрокосоединение  $[2\text{NH}_6\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$  в растворе; если же отфильтровать соль Пейроне и фильтрат выпаривать дальше, то получается осадок черного соединения; повидимому оно устойчиво и по отношению к горячей воде при наличии дигидрокосоединения.

Если взять смесь из  $[2\text{NH}_3\text{PtCl}_2]$  и  $[2\text{NH}_3\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$ , и кипятить с водой, предварительно подкисленной несколькими каплями серной кислоты, до тех пор пока все не растворится, то, по охлаждении раствора, выпадает соль Пейроне и черное трехвалентное соединение.

Слабые кислоты вообще на холода на него не действуют, за исключением соляной кислоты и производных, диссоциирующих в воде с образованием ионов  $\text{Cl}'$ , которые разлагают его, что ясно видно по появлению желтого цвета, свойственного продуктам распада. Щелочи и аммиак моментально вызывают распад соединения, причем  $\text{NH}_3$  даже в газообразном состоянии действует на сухую соль.

Органические соединения, как, например, спирт, эфир и т. п., не действуют.

Из этих данных видно, что новое соединение, при известных условиях, сравнительно устойчиво и, при соблюдении некоторых предосторожностей, может быть получено в чистом виде.

Чтобы исключить возможность перегруппировки гидроксильных элементов, с образованием воды, и какие-либо другие

сомнения, было предпринято непосредственное определение окислительного коэффициента платины. Оно основано на том, что платину восстанавливают определенным количеством цинка и соляной кислоты (серная не годится); выделяющийся при этом водород собирают и измеряют и затем, по разности между теоретически вычисленными и фактически полученными количествами водорода, определяют количества водорода, пошедшего на восстановление платины, а отсюда вычисляют окислительный коэффициент.

Восстановление платины комплексного соединения производилось в колбе Вюрца, емкостью около 100 куб. см, отводная трубка которой была соединена с прибором Траверса, наполненным 50% раствором едкого кали. В горло колбочки вставлен на резиновой пробке  $\text{J}$ -образный тройник с коротким верхним и двумя длинными отростками: нижний длинный отросток, немного оттянутый и суженный у конца, доходит до дна колбочки; боковой длинный отросток соединен с пробиркой, наполненной  $\text{NaHCO}_3$ , а в верхний короткий отросток вставлена маленькая капельная воронка.

Для определения, на дно колбочки кладут навеску вещества (0,3—0,4 г) и взвешенное количество аналитически чистого цинка (около 0,7 г), после чего прибор герметически собирают, затем начинают подогревать пробирку с  $\text{NaHCO}_3$  при помощи двух горелок: получается сильный ток  $\text{CO}_2$ , вытесняющий воздух из прибора (колбочки). Примерно по прошествии 15 мин. весь воздух вытеснен, что видно по полному поглощению пузырьков  $\text{CO}_2$  щелочью; тогда через капельную воронку вводят 5—10 куб. см воды, отнимают затем от пробирки одну горелку<sup>1</sup> и подставляют ее под колбочку, ослабляя огонь обоих горелок так, чтобы в прибор Траверса шел слабый ток  $\text{CO}_2$  и жидкость в колбочке едва кипела.

После того как все урегулировано, в воронку наливают соляной кислоты, разбавленной 2 объемами воды, и по каплям пропускают из нее кислоту так, чтобы новая капля приливалась только тогда, когда уже кончилось выделение водорода от предыдущей капли.

<sup>1</sup> Вторую горелку ни на минуту нельзя удалить от прибора, иначе щелочь из прибора Траверса переходит в колбочку. Не следует забывать закрыть кран бюретки прибора.

Восстановление продолжается, в зависимости от устойчивости исследуемого комплексного соединения, от 30 м. до 1 ч. После того как восстановление закончилось и весь цинк растворился, колбочку наполняют из воронки водою почти до отводной трубы и затем пропускают еще в течение 5—10 мин. более быстрый ток  $\text{CO}_2$ .

Собранный водород оставляют над щелочью в течение часа, изредка перебалтывая, затем переводят в азотометр Лунге, в шарик которого подводится палочка  $\text{KOH}$ , и снова оставляют в нем на полчаса; наконец едкое кали вымывают водою и производят отсчет водорода.

До начала работы с прибором полезно его проконтролировать, производя определение количества водорода, выделенного одним только чистым цинком. В произведенном нами опыте 0,21964 г цинка дали 82 куб. см  $\text{H}_2$  при  $t = 17^\circ$  и  $h = 741$  мм, что соответствует 0,2194 г цинка; ошибка = 0,11%.

Анализ черного вещества дал следующие результаты, причем для каждой новой навески взяты вещества разных способов приготовления:

- 1) 0,1810 г вещества дали 0,1110 г Pt;
- 2) 0,15541 " " 0,09608 " "
- 1) 0,17469 " " 0,15642 "  $\text{AgCl}$ ;
- 2) 0,30855 " " 0,27714 " "  
0,19923 " " 16 куб. см  $\text{N}_2$  при  $t = 17^\circ$ ,  $h = 780$  мм;  
0,35922 " " и 0,78822 г Zn дали 249 куб. см  $\text{H}_2$  при  $t = 17,5^\circ$   
и  $h = 752$  мм, что соответствует 0,11022 г Zn, пошедших на восстановление платины.

Для  $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{OH}$

вычислено: Pt 61,54%; Cl 22,38%; N 8,87%;

найдено: " 61,33%; " 22,15%; " 9,08%;

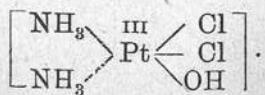
" 61,79%; " 22,58%.

Окислительный коэффициент = 2,98, вместо теор. = 3.

Отношение Pt:Cl:N = 3,2:6,8:6,3 = 1:2:2.

16733 30.9  
61.54 92.38  
61 - 22.33  
61 - 11.022  
195 - 11.022

На основании аналитических данных и всего вышеизложенного относительно условий образования черного вещества, последнему можно приписать структуру:



Б. Окисление соли Пейроне в присутствии  $K_2PtCl_4$ . Если взять по 2 ч. соли Пейроне, надсерноаммониевой соли и хлороплатинита калия и эту смесь взбалтывать с водой, то образуется осадок, состоящий из очень длинных игл, краснобурого цвета при отраженном свете и светлосинего цвета при проходящем свете. Природа и строение полученного соединения окончательно не выяснены, а только отчасти.

С азотно-серебряной солью соединение дает осадок хлороплатинита серебра телесно-розового цвета, а с солью I основания Рейзе — зеленую соль Магнуса. Это дает нам право заключить, что в этом соединении присутствует ион  $[PtCl_4]^{n-}$ , или нестойкое сочетание этого иона с водой или гидроксилом.

При действии аммиака, соляной кислоты и горячей воды соединение разлагается с образованием исходной соли Пейроне и иона  $[PtCl_4]$  или соединения, легко диссоциирующего на этот ион. Холодная вода, спирт и эфир на него не действуют. Иногда удается его перекристаллизовать из воды, но чаще всего при этом наблюдается разложение.

Анализ этого соединения дал следующие результаты, причем для повторных анализов взяты вещества различного приготовления:

1) 0,11987 г вещества дали 0,06991 г Pt;	
2) 0,17501 „	0,11008 „
1) 0,22869 „	0,22441 „ Ag Cl;
2) 0,21649 „	0,2227 „ „
Найдено: Pt 63,06%; Cl 24,83%; N 8,05%;	
„ 62,87%; „ 25,45%; „ 7,99%;	
„ 62,81%; — —	

Окислительный коэффициент = 2,64.

Отношение Pt : Cl : N = 3,2 : 7,0 : 5,75 = 3 : 7 : 6.

Следовательно, это соединение состоит из иона  $\left[ \overset{\text{II}}{Pt}Cl \right]^{n-}$  и из двух ионов, содержащих по Pt<sup>IV</sup>.

## 2. Окисление этилендиамин-платехлорида.

Если нагреть 1 г этилендиамин-платехлорида с 1 г персульфата аммония в присутствии воды и нескольких капель соляной кислоты, то образуется осадок в виде крупных табличек красного цвета. После осторожной кристаллизации из воды (подкисление соляной кислотой несущественно), вещество довольно часто выпадает в виде мелких игл.

Реакция протекает и при обыкновенной температуре, без всякого нагревания, если к реакционной смеси прибавить немного  $K_2PtCl_4$ , который действует катализически, по всей вероятности активируя персульфат аммония.

Полученное вещество гораздо более устойчиво, чем черное соединение  $[2 NH_3PtCl_2OH]$ , так как оно легко может быть перекристаллизовано из воды. Кислоты на него не действуют даже при нагревании; также и соли, в том числе и те, которые способны образовать ионы  $Cl^-$ , не вызывают разложения. Аммиак при нагревании раствора окрашивает его в розовый цвет; прибавление хлороплатинита калия к розовому раствору дает фиолетовый осадок.

Анализу подвергнуты препараты этого соединения, приготовленные различными путями, причем получены следующие результаты:

- 1) 0,14809 г вещества дали 0,07997 г Pt;
- 2) 0,14532 " " 0,07849 "
- 3) 0,15452 " " 0,08295 "
- 1) 0,15963 " " 0,18927 " Ag Cl;
- 2) 0,14167 " " 0,1684 " "

Для  $PtC_2H_8N_2Cl_3$  вычислено: Pt 53,98%; Cl 29,42%;

найдено: " 54,00%; " 29,26%;

" 54,01%; " 29,91%;

" 53,68%; —

Отношение Pt: Cl = 2,76 : 8,3 = 1 : 3.

Следовательно, состав этого красного соединения отвечает формуле  $[EnPtCl_3]$ .

Чтобы окончательно убедиться в том, что мы здесь имеем перед собою индивидуальное соединение, а не молекулярную смесь соединений двух- и четырехвалентной платины, нами была предпринята попытка приготовить оба возможных здесь координационных изомера:  $[2 EnPt][PtCl_6]$  и  $[2 EnPtCl_2][PtCl_4]$ .

Первый изомер был получен пятичасовым нагреванием смеси  $[2 EnPt][PtCl_4]$  и этилендиамина на водяной бане с обратным холодильником и последующей обработкой полученного соединения  $[2 EnPt]Cl_2$  хлороплатинитом калия. Этот изомер телесно-розового цвета и по своим свойствам ничего общего с красным соединением трехвалентной платины не имеет.

Попытка получения второго изомера, путем воздействия хлором на соединение  $[2\text{EnPt}]\text{Cl}_2$  (с образованием в промежуточной стадии, после вступления хлора во внутреннюю координационную сферу, соединения  $[2\text{EnPtCl}_2]\text{Cl}_2$ ) и последующей обработки последнего хлороплатинитом калия, дала пока отрицательный результат.

### 3. Окисление соли Магнуса.

Если смесь равных весовых частей (2 г) зеленой соли Магнуса и персульфата аммония взбалтывать с 10—15 куб. см воды, то, по прошествии примерно 15 мин., образуется осадок из мелких игл золотистого цвета с розоватым отливом. В чистом виде вещество получить довольно трудно, так как при отмыке персульфата аммония водой при обыкновенной температуре оно разлагается, почему необходимо промывать ледяной водой; продукты разложения не были ближе исследованы.

Свойства полученного соединения довольно характерны. В сухом виде оно довольно устойчиво. Комнатная вода его разлагает; спирт при обыкновенной температуре восстанавливает свежеполученное соединение до соли Магнуса, причем сам окисляется в альдегид. Последнее обстоятельство указывает на присутствие гидроксила, связанного особенным образом. Все попытки ввести это соединение в какие-нибудь реакции обмена кончались полной неудачей, ибо в итоге воздействия на него самыми различными реагентами неизменно получалась зеленая соль Магнуса.

Единственное взаимодействие, которое удалось осуществить, это реакция с пиридином: сухой пиридин, прибавленный к сухой соли, дает вещество яркого кроваво-красного цвета. Так как это соединение получается не в кристаллическом, а исключительно в аморфном виде, и так как оно при нагревании с водой разлагается с образованием зеленой соли Магнуса, то его невозможно было получить в чистом состоянии и подвергнуть более подробному исследованию. Это пиридиновое соединение повидимому устойчиво по отношению к холодной воде при промывании; может быть, при этом следы пиридина оказываются такое же влияние, какое следы персульфата аммония оказывают при промывке исходного розовато-золотистого вещества водою при обыкновенной температуре, т.-е., лишь только они начинают исчезать, наступает разложение.

Анализ розовато-золотистого вещества дал следующие результаты для препаратов разного приготовления:

- 1) 0,17238 г вещества дали 0,09708 г Pt;
- 2) 0,18570 " " 0,07756 " "
- 3) 0,15222 " " 0,0873 " "
- 4) 0,18818 " " 0,10981 " "

Навески (2) и (3) из одной порции; навески (1), (2), (3) состояли из веществ с заметным разложением, (4) — со следами разложения.

- 5) 0,28873 г вещества дали 0,24192 г Ag Cl;
- 6) 0,28878 " " 0,06805 „ Ba SO<sub>4</sub>;
- 7) 0,36118 " " 0,07756 " "
- 8) 0,32897 " " 0,05674 " "
- 9) 0,25937 " " 17,9 куб. см N<sub>2</sub> при t = 16,0° и h = 758 мм.

Для Pt<sub>4</sub> Cl<sub>8</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>

вычислено: Pt 58,61%; Cl 21,84%; SO<sub>4</sub> 7,21%; N 8,34%;

найдено: " 56,82%; " 20,73%; " 9,00%; " 8,18%;  
" 57,16%; " 8,56%;  
" 57,35%; " 7,18%;  
" 58,09%;  
" 58,70%.

Данные анализа (5), (6) и (7) указывают на неполноту отмычки персульфата, почему и данные для (1), (2), (3) и (4) понижены; поэтому они не взяты в расчет для вычисления отношения:

Отношение Pt : Cl : SO<sub>4</sub> : N = 2,9 : 5,8 : 0,74 : 5,8 = 4 : 8 : 1 : 8.

Окислительный коэффициент = 2,71, 2,56.

#### 4. Окисление соли Магнуса азотной кислотой в присутствии перекиси водорода.

Аналогично предыдущему идет окисление соли Магнуса при помощи азотной кислоты с прибавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Реакция окисления велась следующим образом: к 15 куб. см разбавленной азотной кислоты, полученной разведением кислоты уд. в. 1,4 в три раза, прибавляется 25 капель 30% перекиси водорода<sup>1</sup>; раствор этот охлаждается до нуля, затем прибавляют 2 г соли Магнуса и взбалтывают смесь в течение 15 мин. при комнатной температуре: соль Магнуса превращается в фиолетово-розовое вещество. Конец реакции ясно обозначается выделением пузырьков кислорода, так как с этого момента перекись водорода начинает каталитически разлагаться

<sup>1</sup> Перекись водорода не следует брать больше во избежание всучивания, мешающего промыванию. Кроме того, более слабая кислота не реагирует вовсе, а более крепкая дает соль Гро.

вместо того, чтобы тратиться на окисление. Реакционная смесь переносится на возможно широкий фильтр, промывается охлажденной азотной кислотой той же первоначальной концентрации (вода вызывает гидролиз), которую затем отмывают спиртом.

Анализ этого соединения следует производить сразу, как только оно высыхнет, не давая ему долго стоять, ибо, при хранении его в сухом виде, элементы азотной кислоты начинают улетучиваться в виде окислов азота, причем окраска соединения бледнеет и принимает оттенок, очень похожий на цвет предыдущего соединения, полученного окислением соли Магнуса персульфатом аммония.

Полученное соединение по своим свойствам сходно с предыдущим. Оно так же неустойчиво по отношению к различным реагентам, как и соединение с серной кислотой, но вследствие отсутствия в нем гидроксильных групп, оно не обладает окислительными свойствами сернокислого соединения: даже при нагревании спирт не окисляется до альдегида. При действии  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  и т. д. оно переходит снова в соль Магнуса. При выветривании соединения, оно не переходит в соль Магнуса, так как получающийся при этом продукт не имеет зеленого оттенка. Пиридин с ним взаимодействует, образуя красного цвета продукт с вероятным составом  $[4 \text{ NH}_3\text{PtNO}_3\text{Py}] \text{PtCl}_4$ .

Анализ различных препаратов этого соединения дал следующие результаты:

0,12521 г вещества дали 0,07550 г Pt;

0,18683 " " 0,08152 " "

0,21057 " " 0,18964 "  $\text{AgCl}$ ;

0,20871 " " 18,6 куб. см  $\text{N}_2$  при  $t = 16,0$  и  $h = 757$  мм.

Для  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$

вычислено: Pt 58,95%; Cl 21,42%; N 10,58%;

найдено: Pt 60,80%; Cl 22,29%; N 10,50%;

" 59,80%.

Отношение Pt:Cl:N = 3,0:6,2:7,5 = 2:4:5.

##### 5. Действие жидкого аммиака на треххлористую платину.

В связи с предыдущими опытными данными, указывавшими на возможность получения сравнительно устойчивых соединений трехвалентной платины, нами было изучено и действие жидкого аммиака на  $\text{PtCl}_3$ . (Эта работа произведена параллельно с другими опытами с жидким аммиаком, приведшим

к открытию класса пентаминовых соединений, один представитель которых, хлор-пентамин, по постановлению Четвертого Менделеевского съезда 1925 г., назван солью Чугаева).

Исходное вещество  $\text{PtCl}_3$  получалось по способу Вёлера нагреванием двуххлористой платины в токе хлора в электрической печи при  $395^\circ$ . Полученное соединение  $\text{PtCl}_3$  подвергалось действию жидкого аммиака в запаянной трубке при обыкновенной температуре. В начале образовался бурый раствор, но в дальнейшем  $\text{PtCl}_3$  не растворялся. После вскрытия трубки осадок и раствор отдельно обрабатывались жидким аммиаком, но без всяких видимых результатов. Лишь после недельного стояния осадок и раствор побелели; когда оставались лишь следы черно-буровой окраски, то, по вскрытии трубки, аммиак удалялся отсасыванием через серную кислоту.

Полученный осадок хорошо растворим в воде и едких щелочах. Водный раствор нового вещества, при прибавлении кислоты, выделяет аморфные осадки. При прибавлении иода водный раствор буреет и от уксусной кислоты выпадает затем тяжелый осадок темного цвета; в нем можно было определить платину и азот, но не иод, который улетучивается, при прокаливании комплекса с содой, вследствие легкой разлагаемости этого соединения. С хлороплатинитом калия раствор дает зеленоватый осадок.

Хотя нет полной уверенности в чистоте продуктов, так как они очень плохо кристаллизуются из воды, мы однако приводим результаты анализов последних двух. Не исключена возможность получить эти сведения в чистом виде путем дробного осаждения из их щелочных растворов и окончательно выяснить их природу.

Анализ иодного производного:

0,15988 г вещества дали 0,0546 г Pt;

0,18504 г " 14 куб. см  $\text{N}_2$  при  $t = 16^\circ$  и  $h = 741$  мм.

Найдено: Pt 84,15%; N 8,71%.

Отношение Pt : N = 175 : 622 = 2 : 7.

Анализ хлороплатинитного соединения:

0,1903 г вещества дали 0,1218 г Pt;

0,23593 " " 0,28281 " AgCl.

Найдено: Pt 64,01%; Cl 29,65.

Отношение Pt : Cl = 33 : 83 = 3 : 8 или 2 : 5.