

О нитросоединениях платины.

Статья V.

Реакция Зинина.

И. И. Черняев.

В предыдущих статьях¹ мною неоднократно подчеркивался факт чрезвычайной прочности связи нитрогруппы с центральным атомом платины. Эта прочность, закономерно повторяющаяся в очень разнообразных соединениях, как-будто указывала на отсутствие в платиновых комплексах нитро-нитрито-изомерии и, при сопоставлении аналогичных фактов из химии кобальта и углерода, могла бы сама по себе служить доказательством непосредственной связи атома платины с азотом в соединениях, имеющих радикал PtNO_2 . Приходилось только принять на веру, что нитрогруппа в платине связывается с центральным атомом так же, как в кобальте, а в этом последнем так же, как в углероде. Разумеется, желательно было получить гораздо более точные сведения о взаимной связи атомов в нитритных комплексах платины; с этой целью и было предпринято настоящее исследование, тем более, что и в значительно лучше исследованной области комплексных соединений кобальта вопрос этот далек от бесспорного решения. Как известно, А. Вернер², для геометрически изомерных соединений $2\text{En}2\text{NO}_2\text{CoX}$ и $\text{EnNO}_2\text{EnNO}_2\text{CoX}$ ³, существующих каждое в двух изомерных формах, принял наличие солевой изомерии,

¹ Известия Института по изуч. платины и друг. благор. металлов, вып. 4, 5, 6.

² Werner. Ber., 40, 768, 1907.

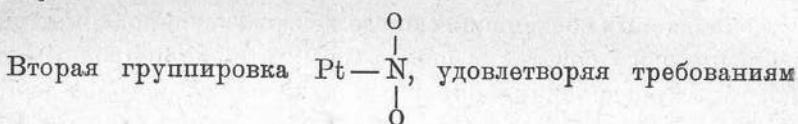
³ О написании геометрических изомеров посредством типографской строки см. IV статью автора в 6 вып. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. металлов. Граница внутренней сферы обозначена центральным атомом, а поэтому скобки опущены.

вызванной, по его мнению, различным способом связи нитро-группы с центральным атомом кобальта, т.-е. для одних он принял строение (I) $\text{Co}-\text{ONO}$, а для других (II) $\text{Co}-\text{NO}_2$. Для тех соединений, которые были неустойчивы, переходили в другой солевой изомер и легко отщепляли нитрит-ион при действии кислот, А. Вернер принял строение I нитрито, или связь через кислород, а для более стойкого солевого изомера строение II нитро, или связь через азот. Допущение А. Вернера, основанное, в сущности, только на простой аналогии с соответствующими нитро-нитрито-соединениями углерода, с первого взгляда кажется в достаточной мере произвольным, т. к. не каждая особенность теории строения органических соединений может быть без поправок перенесена на комплексные соединения. В комплексных соединениях нигде не зарегистрированы случаи цепеобразного сочетания центральных атомов, непрочны водородистые соединения, вопрос о циклах ближе связан с вопросом о сопряженной системе Тиле, чем с бензольной или терпенной проблемой, обычное понятие о валентности не применимо к комплексным соединениям и т. д., и т. д. Стоит только вспомнить судьбу теории С. М. Иергенсена, пытавшегося, не выходя из рамок углеродной постоянной валентности, построить теорию комплексных соединений, чтобы убедиться в большой рискованности прямого переноса понятий из химии углерода в химию комплексных соединений.

Если для азотистой кислоты принять простейшую и весьма возможную структурную формулу $\text{O}=\text{N}-\bar{\text{O}}\text{H}^+$, то как-будто отрицательно заряженный кислород должен дать очень прочную комбинацию с положительно заряженным атомом кобальта или платины, т.-е. обычные электрохимические представления требуют для комплексов большей прочности нитрито-соединений. С этой точки зрения не было бы слишком удивительным если бы оказалось, что в комплексных соединениях, в противоположность углероду, нитрито-соединения оказались прочней, чем нитро. Обратно этому, большую прочность связи через азот и, следовательно, нитро-строения комплексов можно вывести из следующих соображений: прочные соединения с кобальтом и платиной дают молекулы, имеющие в своем составе азот: аммиак, для которого связь через водород как-будто не очень вероятна, гидроксиамин, амины, нитрилы, изонитрилы,

оксимы и т. п. Нитрогруппа, если принять для нее связь с металлом через азот, вполне естественно входит в этот ряд, и, признавая связь через азот как причину стойкости всех подобных комплексных соединений, мы избавляемся от необходимости отыскивать для каждого из них свою собственную особенность, вызывающую стойкость комплексного соединения.

Другой довод в пользу связи через азот — гипотеза трансвлияния: если принять связь через кислород, то получится очень маловероятная цепь атомов Pt—O—N—O, в которой атомы кислорода и азота, занимая центральное положение, делают группировку нестойкой термически, а кроме того, будут способствовать очень легкому разрыву связи платина — кислород.



прочности (накопления на одной прямой атомов с большим трансвлиянием — нет), дает трансвлияние через платину гораздо большее, чем первая (в которой, если принять объем атомов азота и кислорода одинаковыми, трансвлияние должно быть порядка гидроксила). Опыт же обнаруживает у нитрогруппы очень большое трансвлияние.

Непосредственным доказательством связи углерода с азотом в нитросоединениях, как известно, служит реакция Зинина — восстановление нитросоединений в амины. Эту реакцию, казалось бы, для соединений платины совершенно нельзя применить, т. к. сернистый аммоний непригоден уже по одному тому, что тогда не будет уверенности, что амиак, заменивший восстановленную нитрогруппу, — действительно амиак комплексный, а не амиак из сернистого аммония.

Видоизменение реакции Зинина — восстановление водородом *in statu nascendi* в кислом растворе (Béchamp) — издавна укоренилось в аффинажной и аналитической практике для выделения следов благородных металлов из раствора, поэтому можно было предполагать, что и при нитритах произойдет просто редукция платины до металла. Потенциалы восстановления тоже как-будто подтверждают невозможность первоначального восстановления нитрогруппы, т. к. потенциал восстановления NO_2 — порядка 2 вольт, а потенциал восстановления

платины из хлороплатината калия — менее одного вольта¹, и первым эффектом водорода *in statu nascendi* следовало бы опять ожидать редукции платины до металла.

Ближайшее исследование этого вопроса сразу же выяснило, что дело обстоит совершенно иначе. Уже давно, производя анализы на хлор путем восстановления комплексов цинком и серной кислотой, я подметил, что комплексы, содержащие внутрисферный хлор, как правило, значительно легче и быстрей восстанавливаются до металла, чем такие, во внутренней сфере которых нет хлора. Последним толчком предпринять настоящее исследование послужили нелепые цифры анализов на хлор в комплексе $\text{En}(\text{N}_2\text{O})_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}_2\text{O}$, полученные моей сотрудницей А. Н. Федоровой при определении в этом комплексе хлора восстановлением цинком и серной кислотой. Анализ дал повышенные и очень колеблющиеся цифры, которые мы приписали адсорбции на хлористом серебре платиновых соединений, невосстановившихся до конца.

Надеясь на повышение прочности комплексов при циклобразовании и связанное с этим непосредственно уменьшение редукции платины до металла, я начал опыты восстановления нитрогруппы с соединения $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}_2$. Для опыта было взято 1,3 г $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}$ (испытанного предварительно на содержание $\text{En}_2\text{NH}_3\text{PtCl}_2$) в 10 куб. см воды, 0,75 г цинка и двойной против теории избыток соляной кислоты. Реакция велась при комнатной температуре в течение полуторых часов, при чем цинк подбрасывался небольшими порциями, кислота подливалась тоже постепенно, но таким темпом, чтобы раствор все время содержал избыток кислоты и выделение избытка водорода шло достаточно энергично. Сначала выделения водорода, несмотря на достаточно кислую реакцию, почти не наблюдается, но потом реакция, по мере выделения металлической платины, постепенно расходится, под конец раствор делается почти непрозрачным, окрашенным в темный цвет. Однако, несмотря на столь сильную окраску, металла выделяется так мало, что я пренебреж его весом, т. к., когда раствор был профильтрован под давлением через фильтр поверхностью около

¹ По определениям М. П. Ильинского, любезно сообщенным мне, но пока неопубликованным.

² И. Черняев. Изв. Инст по изуч. плат. и др. благор. металлов, вып. 6.

одного кв. см, то снять эту платину с фильтра не было никакой возможности. К совершенно прозрачному, горячему фильтрату был прилит избыток насыщенного раствора хлороплатинита калия, сразу же выпал аморфный светлофиолетовый осадок хлороплатинита $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtPtCl}_4$, который был отфильтрован, промыт водой и высушен. По весу его оказалось 1,5 г, что составляет 65% теоретического выхода. Из фильтрата, по охлаждении, выпало около полуграмма смеси хлороплатинитов $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtPtCl}_4$ и $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}_2\text{PtCl}_4$, что дает практически всю непрореагировавшую соль, и если принять в расчет и этот остаток, то выход на восстановленную соль следует поднять почти до теоретического. Хлороплатинит $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtPtCl}_4$, вероятно вследствие своей плохой кристаллизации, оказался телом, дающим без перекристаллизации из воды анализы, довольно плохо сходящиеся с требованиями теории. Сырой (аморфный) продукт дал следующее содержание платины;

Навеска 0,1010 г дала 0,0616 г Pt; Pt = 60,99%; теория = 62,32%.

После I перекристаллизации:

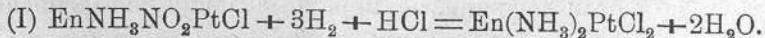
Навеска 0,1111 г дала 0,0683 г Pt; Pt = 61,48%; теория = 62,32%.

После II перекристаллизации (вещество выпало в виде темновишневых сферокристаллов):

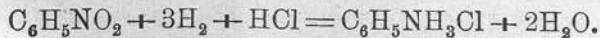
Навеска 0,1026 г дала 0,0638 г Pt; Pt = 62,18%; теория = 62,32%.

Навеска 0,1909 г дала 0,1722 г AgCl; Cl = 22,36%; теория = 22,64%.

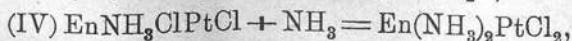
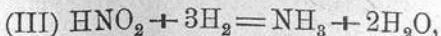
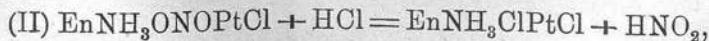
Вне всякого сомнения, реакция мононитросоединения с водородом протекла по уравнению:



Аналогия этой реакции с реакцией Зинина очевидна:

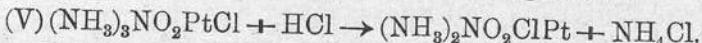


Другой мыслимый ход реакции, выражающийся уравнениями:



исключается, потому что аммиак в кислом растворе (а раствор при тех условиях, в которых я проводил восстановление, был все время кислым), т.-е. в виде солей аммония, не замещает внутрисферного хлора в комплексах платины, — напротив, кислоты переводят богатые аммиаком соединения в комплексы более белые им. На основании вышеизложенных фактов я считаю, что связь платины с нитрогруппой через азот следует считать доказанной настолько же прочно, насколько реакция Зинина доказывает непосредственную связь азота с углеродом.

Значительно менее благоприятны условия для восстановления нитрогруппы в соли Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича $3\text{NH}_3\text{NOPtCl}^1$, — растворимость ее гораздо меньше, чем у предыдущей соли. Кроме того, при более значительной концентрации соляной кислоты идет реакция отщепления аммиака с образованием $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ по уравнению:

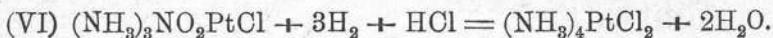


Последняя соль, как имеющая один внутрисферный хлор, легко восстанавливается до металла. Повысить растворимость нитросоли Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича нагреванием раствора вследствие этого обстоятельства нельзя, так как реакция, выраженная V уравнением, при нагревании протекает с чрезчур большой быстротою, что сильно уменьшает выход на продукты восстановления. Реакция велась на холodu, было взято 1,7 г $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtCl}$ (испытанной предварительно на содержание соли I Рейзе $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$), 0,8 г цинка, 20 кб. см воды и двойной против теории избыток соляной кислоты. Кислота и цинк, чтобы избежать разогревания и побочной реакции (уравнения V), прибавлялись в реакционный сосуд постепенно. При подбрасывании первых порций цинка наблюдается очень любопытное явление задержки общезвестного катализитического действия платиновых солей на реакцию цинка с соляной кислотой. Несмотря на достаточно большую концентрацию соляной кислоты, довольно значительное время (около 5—10 мин.) никакого выделения водорода не наблюдается и поверхность металла остается блестящей. Если при той же концентрации кислоты к тому же цинку прибавить несколько капель пятипроцентного раствора хлорплатинита калия, то реакция начинается

¹ Изв. Ин-та по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 2.

сразу: на поверхности цинка выделяется платина и жидкость мутнеет от пузырьков водорода. Очевидно, пока соляная кислота не даст (по уравнению V) некоторого количества легко восстановляемой $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, до тех пор никакой металлической платины не выделяется и не может образоваться пары цинк — платина, необходимой для выделения водорода.

После появления первых пузырьков водорода реакция начинает идти все быстрей и быстрей и заканчивается в течение двух часов. Соль, взятая для реакции, растворилась не вся: было отфильтровано 0,26 г нерастворенной соли; выделение платины ничтожно и я им пренебрег при расчете. К фильтрату, нагретому до кипения, был прибавлен избыток раствора хлороплатинита калия, — почти сразу выделились темнозеленые, крупные иглы соли Магнуса, доказывающие, что и в этом случае реакция пошла по уравнению:



Осадок соли Магнуса — $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ — весил 0,80 г, что дает выход 30% теории. Определение платины в ней доказало, что выделившаяся соль достаточно чиста.

Навеска 0,1260 г дала 0,0816 г Pt; % Pt = 64,76; теория = 65,02%.

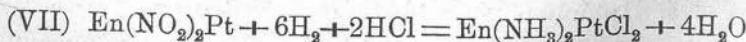
Из фильтрата, по охлаждении, выделился хлорплатинит исходной соли А. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$, окрашенный примесью иголочек соли Магнуса в грязновато-бурый цвет, в количестве 1,2 г. Если принять в расчет выхода и этот осадок, то выход реакции уравнения VI достигнет почти 80% теории. Во всяком случае, выходы настолько значительны, что считать реакцию восстановления нитрогруппы в аммиак побочной нет разумных оснований. Можно поднять выходы еще выше, если вести восстановление более мягко, не прибегая к такому большому избытку кислоты; но зато при тех условиях восстановления, которых придерживался я, сохранилась абсолютная уверенность, что реакция раствора ни на один момент не делалась нейтральной, а тем более щелочной; следовательно, аммиак, получившийся при полном распаде комплекса или возникший по уравнению III, не мог встать во внутреннюю сферу.

Мононитриты платины, имеющие устойчивую нитрогруппу, оказались нитро-соединениями. Возник дальнейший вопрос: не

окажутся ли динитросоли динитрито- или нитро-нитрито-соединениями.

Опыты с динитросолями я начал с $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$. Провести реакцию на холodu не оказалось никакой возможности из-за малой растворимости комплекса. Результаты получались неизменно отрицательные. Пришлось прибегнуть к нагреванию, заранее отказавшись от надежды избежать редукции до металла, т. к. давно установлено опытным путем, что выделению благородных металлов цинком сильно способствует нагревание растворов. $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ было взято 3,5 г, растворены при кипении в 250 кб. см воды и к горячему раствору было постепенно прибавлено 6 г цинка и двойной избыток соляной кислоты (каждая новая порция цинка прибавлялась после полного растворения предыдущей). Чтобы избежать излишнего перегрева раствора, колба время-от-времени снималась с огня и оставлялась медленно охлаждаться при комнатной температуре, при чем, как только замечалось начало выделение кристаллов динитросоли, раствор снова подогревался до их растворения, а затем снова охлаждался. По мере уменьшения исходного вещества, температура реакции постепенно понижалась: сначала раствор имел температуру около 100°, а под конец около 30°. Процесс восстановления потребовал около 4 часов. Когда весь цинк растворился, жидкость была снова нагрета до кипения и отфильтрована от металлической платины, которой оказалось 0,37 г, т.-е. нацело разрушилось только 19% комплекса. По охлаждении раствора из него выделилось обратно 0,06 г $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$.

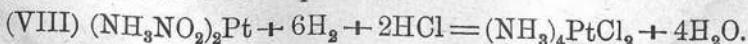
После выделения динитрита раствор был снова нагрет до кипения, и прибавление хлороплатината калия почти сразу же дало светлофиолетовый осадок соли $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtPtCl}_4$, которого получилось 2,36 г, или 37,5% теории (от соли, взятой в реакцию). После однократной перекристаллизации соль содержала 61,57% платины, т.-е. оказалась тождественной с хлороплатинитом, полученным восстановлением $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, — выход более чем достаточный, чтобы иметь право написать уравнение:



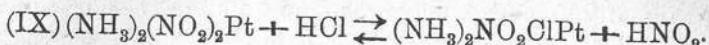
и тем самым принять, что обе нитрогруппы комплекса $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ связаны с платиной через азот. Истинный выход аминосолей несомненно значительно выше полученного, потому что раствор-

римость $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtPtCl}_4$ вовсе не безгранично мала и довольно значительная часть этой соли осталась в растворе; кроме того, при реакции весьма вероятно образование промежуточного продукта $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, хлороплатинит которого и вовсе не мог быть выделен из такого объема раствора.

Перейдя к восстановлению нециклических динитросоединений, я уменьшил количество цинка. Чтобы получить сравнимые (для изомеров) результаты, я брал цинк и восстанавливаемый комплекс в равных весах. Реакция велась приблизительно в тех же условиях, как и с $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, — сначала при нагревании почти до кипения, а потом температура медленно понижалась до комнатной. 2,8 г $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ и 2,8 г цинка в 500 кб. см воды с двойным против теории избытком соляной кислоты, прибавленной за один раз при начале реакции, потребовали для своего восстановления около 5 часов; после чего раствор был нагрет до кипения и отфильтрована металлическая платина, которой получилось 0,31 г, или 18% теории. По охлаждении раствора, после суток стояния, выпало обратно 1,17 г непрореагированного цис-динитрита, что составляет 42% теории. К кипящему раствору был прибавлен избыток почти кипящего раствора хлороплатинита калия (опыт показал, что соль Магнуса следует высаживать из кипящих растворов, — тогда она получается чище и ее легче промыть, а кроме того, таким путем можно отделить ее от других возможных при реакции хлороплатинитов). Соли Магнуса $(\text{NH}_3)_4\text{PtPtCl}_4$, по анализу совершенно чистой (навеска 0,1223 дала 0,0795 г Pt; % Pt = 65,01; теория = 65,02%), село 0,71 г и затем на другой день из охлажденного раствора выделилось еще 0,06 г, но с довольно значительной примесью хлороплатинита $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtPtCl}_4$. Выход соли Магнуса на всю взятую для реакции соль 15%, если же вычесть динитрит, выпавший обратно в неизмененном виде, то получится 26% теории. Ясно, что и в этом случае действительные выходы гораздо выше полученных, т. к. в 500 кб. см воды могли раствориться довольно значительные количества динитрита и мононитрита. Принимая во внимание трудности опыта, выходы вполне достаточны, чтобы и здесь написать уравнение реакции, показывающее, что обе нитрогруппы динитрита имеют функцию нитросвязь с платиной через азот:



Геометрический изомер предыдущей динитросоли $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ показал совершенно другое отношение к цинку и соляной кислоте. Оказалось невозможным восстановить его обычным путем. Как было показано мною ранее, одна из нитрогрупп в этом комплексе обнаруживает сильную подвижность и соляная кислота, вместо того, чтобы действовать на цинк, отщепляет от комплекса азотистую кислоту по уравнению:



Азотистая кислота, распадаясь, сдвигает равновесие вправо, происходит одновременное окисление платины до четырехвалентной и в результате получается желтый осадок, состоящий из смеси $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ и металлической платины. Только при одном разведочном опыте мне удалось получить минимальные количества (исходная навеска была около 0,1 г) хлороплатинитов, при микроскопическом исследовании схожих по цвету и кристаллической форме с солями Магнуса и мононитрита Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича. Понижая до минимума концентрацию соляной кислоты, все-таки не удается получить сколь-нибудь заметные выходы аммиачных соединений, т. к. при нагревании, без которого в данном случае обойтись нельзя, окислы азота начинают выделяться уже при концентрации кислоты не более 0,01 %, а работать с еще меньшими концентрациями кислоты нецелесообразно потому, что тогда реакция раствора может временами становиться нейтральной и даже слабо щелочной от присутствия цинка. Столь сильная подвижность нитрогруппы как-будто указывает на то, что геометрическая изомерия в данном случае осложняется солевой и трансдинитрит имеет строение $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ONO}\text{Pt}^1$, — но на поверку вышло совсем иное. Чтобы избежать выделения и последующего разложения азотистой кислоты, затемняющего действительную суть дела (уравнение IX), я взял уксусную кислоту вместо соляной и сразу же получился совершенно другой результат. Было взято 3,06 г $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, 3,06 г цинка, 200 кб. см воды, 12 кб. см ледяной уксусной кислоты. Реакция велась аналогично предыдущей: сначала при сильном нагревании, а затем температура все понижалась, цинк и уксусная кислота прибавлялись постепенно, в продолжение 5 часов.

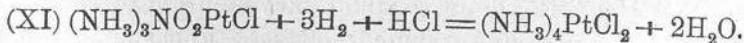
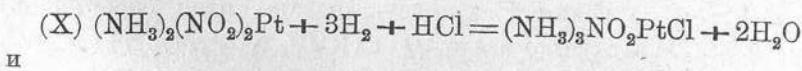
¹ Cp. Reihlen. Ztschr. f. anorg. Ch., 159, 343, 1927.

Следя за течением реакции под микроскопом (время-от-времени при всех описываемых реакциях под микроскоп брались пробные капли и в них производились в малом виде нужные реакции), я был поражен полным отсутствием в начале реакции соли Магнуса и выпадением от прибавления хлороплатинита калия осадка, похожего на хлороплатинит $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$. Соль Магнуса начала появляться в заметных количествах, когда растворилась, приблизительно, половина цинка, а под конец ее появилось еще больше. По окончании реакции, раствор был нагрет до кипения и отфильтрован от металлической платины, которой получилось 0,30 г, или 16% теории. Из охлажденного раствора, после суток стояния, ничего не выделилось. Когда же к раствору, вновь нагретому до кипения, был прибавлен горячий раствор хлороплатинита, то получился осадок соли Магнуса, весивший 0,77 г; по анализу соль оказалась чистой: навеска 0,1002 г дала 0,0652 г Pt; % Pt = 65,07; теория = 65,02%, что соответствует выходу от взятой в реакцию соли в 19%. По охлаждении раствора, из него выпала смесь солей, окрашенная в розовый цвет, состоящая в главной массе из хлороплатинита Л. А. Чугаева и Кильтыновича, с примесью 10—15% соли Магнуса; эта смесь дала следующий анализ:

Навеска 0,1044 г дала 0,0669 г Pt; Pt = 64,08%; теория для нитросоли = 63,54%.

Навеска 0,1568 г дала 0,1074 г AgCl; Cl = 17,94%; теория для нитросоли = 15,31%.

Если эту смесь для простоты расчета принять за чистую соль $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$, то выход ее равняется 49% теории, т. к. смеси, по весу, получилось 2,17 г. Оба продукта восстановления динитрита — моно-нитро-соль и соль Магнуса — доказывают, что обе нитрогруппы в транс-динитрите имеют функцию нитро, а не нитрито, при чем реакция восстановления, в отличие от цис-изомера, идет по следующим стадиям:

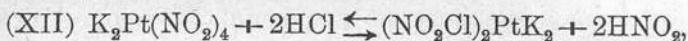


С целью убедиться, что реакция с цис-динитритом течет несколько иначе, чем с транс-, я повторил восстановление $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ в условиях, тождественных с транс-изомером. Было взято 2,74 г динитрита (цис), 2,74 г цинка, 180 кб. см

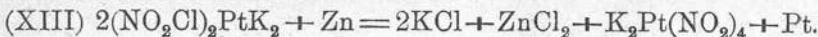
воды и 11 кб. см уксусной кислоты; получилось: металлической платины 0,32 г, т.-е. те же 18 % теории, что и с соляной кислотой; 0,61 г соли Магнуса (13 %, вместо 15 %) и 0,35 г смеси соли Магнуса и моно-нитро-хлороплатинита, т.-е. 9 % теории от взятой в реакцию соли. Динитрита (цис) получилось обратно 0,37 % г, или 13 %, при чем эта последняя цифра, вероятно, значительно ниже действительной, т. к. динитрит довольно хорошо растворим в уксусной кислоте и в растворе его могло остаться значительно больше, чем при реакции с соляной кислотой. В отличие от транс-изомера, соль Магнуса можно было выделить из раствора, как только началось восстановление комплекса. Эта несомненная разница при восстановлении изомеров довольно трудно поддается истолкованию. Если они оба проходят через стадию моно-нитрита по уравнению X, то остается предположить, что цис-динитрит восстанавливается труднее, чем мононитрит, и тогда главная масса водорода будет тратиться на переведение моно-нитрита в соль Магнуса. (С точки зрения транс-влияния, возможно, что транс-динитрит будет восстанавливаться легче, чем цис, т. к. вблизи транс-влиянием нитрогруппы в транс-изомере направится ко второй нитрогруппе и сможет ее восстановить, тогда как в цис-динитrite он направится к аммиакам и сможет восстановить только центральный атом — платину). Вторая возможность объяснения заключается в том, что при восстановлении оба динитрита проходят через промежуточные стадии, предположительно через нитрозосоединения. В пользу первого предположения говорит то, что мне ни разу не удалось получить транс-динитрит, при восстановлении его обратно, в неизмененном виде, тогда как цис получается легко. Остается непонятным, почему в начале восстановления не удается обнаружить переход цис-динитрита в сколь-нибудь заметных количествах в моно-нитрит, т. к. сам моно-нитрит восстанавливается до соли I основания Рейзе далеко не с такой большой легкостью. Второе предположение кажется мне более вероятным — группа NO в гипотетическом промежуточном транс-соединении $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{N}^{\text{+}}\text{Pt}^{\text{-}}$, находясь в изолированном положении от нитрогруппы, может легко далее восстанавливаться до аммиака. В цис-изомере, промежуточное соединение $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{N}^{\text{+}}\text{Pt}^{\text{-}}$ имеет нитрогруппу и NO пространственно связанными и могут образовать группировку схожую по свойствам с N_2O_3 , т.-е. отличающуюся большой реакци-

онной способностью. Возможно, разумеется, что обе причины действуют совместно. Проверить эти предположения, работая с такими грубыми восстановителями, как цинк и кислоты, и не ведя при этом учета потребленного водорода, вряд ли возможно; может быть удастся выяснить вопрос, перейдя к более деликатным восстановителям, но это вопрос будущего.

Платонитрит калия $K_2Pt(NO_2)_4$, имеющий по гипотезе трансвлияния две подвижные нитрогруппы, должен вести себя аналогично транс-динитриту и, действительно, с соляной кислотой цинк легко редуцирует комплекс до металлической платины и на холоду и при нагревании. Наблюдается выделение окислов азота еще более обильное, чем при транс-динитrite, очевидно вследствие реакции:



аналогичной реакции уравнения IX. Чтобы убедиться в легкой восстанавливаемости $(NO_2Cl)_2PtK_2$, я подействовал на это соединение цинком и уксусной кислотой на холоду. Приблизительно через сутки (цинк был взят в виде сплошного куска и уксусная кислота прилита вся сразу) первоначально желтый раствор обесцвекился, цинк покрылся металлической платиной и из раствора начали выделяться довольно характерные кристаллы платонитита цинка. Следовательно, реакция попала нижеследующим аномальным путем:



Нитрогруппа при восстановлении мигрирует от одного атома платины к другому. Реакция эта выясняет, почему при восстановлении нитритов благородных металлов, получаются металлические продукты, а не аммиачные производные¹, т. к. в условиях, обычно соблюдаемых на практике, реакция ведется в сильно кислом растворе, и нитрит, реагируя сначала по уравнению XII, дает сначала легко восстанавливаемый смешанный нитрит; последний, выделяя половину металла по уравнению XIII, дает снова платонитрит, последний снова, по уравнению XII, дает смешанный нитрит и т. д., пока не выделится весь металл.

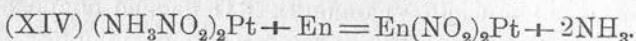
¹ Не исключена, однако, возможность и возникновения аммиачных производных, которые бесцветны и восстанавливаются трудно, поэтому при выделении цинком благородных металлов из растворов, могущих содержать азотную и азотистую кислоту, требуется быть осторожным.

Повидимому, водород, восстанавливающий платину до металла, должен сначала как-то проникнуть во внутреннюю сферу, чтобы отдать центральному атому свой электрон; если целостность внутренней сферы не нарушена, то поверхность атома платины относится пассивно к водороду, но если во внутренней сфере, благодаря транс-влиянию, появляется возможность нарушения целости наружной оболочки комплекса, то атом платины восстанавливается, поэтому хлориды и транс-нитро-хлориды платины и редуцируются легко. Как-будто водороду для того, чтобы восстановить платину, нужно первоначально образовать комплекс, а для того, чтобы он образовался, нужно свободное или могущее легко сделаться свободным координационное место.

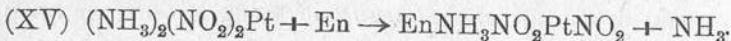
Сдвинув равновесие уравнения XII налево посредством замены соляной кислоты уксусной, мне удалось получить нормальные продукты восстановления и для платонитрита калия. Было взято 7,81 г $K_2Pt(NO_2)_4H_2O$, 7,81 г цинка, 100 кб. см воды и 25 кб. см ледяной уксусной кислоты, реакция велась при комнатной температуре в течение недели, цинк вводился в реакцию небольшими порциями, при чем каждая новая порция цинка прибавлялась только после растворения предыдущей. Таким замедленным темпом реакция велась для того, чтобы, по мере накопления промежуточных диаминдинитритов, они имели время выделиться из раствора. По окончании реакции, раствор был нагрет до кипения и отфильтрована металлическая платина, ее получилось 0,92 г, или 29% теории. Из фильтрата, после суток стояния, выпала смесь изомерных динитритов, по зрительному впечатлению (под микроскопом) состоящая преимущественно из изомера цис. Смеси получилось 1,85 г, т.-е. 35% теории. Анализ ее дал удовлетворительную цифру: навеска 0,1271 г дала 0,0773 г Pt; % Pt = 60,82; теория = 60,75%.

Чтобы хотя приблизительно определить процентное соотношение между цис и транс-изомерами в этой смеси, я сначала попробовал воспользоваться наклонностью транс-динитрита давать пересыщенные растворы. Растворив в кипящей воде смесь, я охладил раствор насколько возможно быстро и сразу же отфильтровал выпавший осадок, состоящий главным образом из цис-динитрита. После суток стояния, из раствора выпал осадок транс-динитрита, почти однородного под микроскопом, в количестве 0,3 г. Раствор, упаренный до очень малого объема, дал еще

некоторое (небольшое) количество смеси динитритов, присоединенное мной к ранее выпавшему цис-динитриту, которого в сумме получилось 1,5 г. Для более точного анализа смеси, я прибег к реакции с этилендиамином, описанной мною ранее¹. С целью эlimинировать (по возможности) влияние концентрации на выходы этилендиаминового динитрита, я брал во всех опытах теоретическое количество этилендиамина, разбавляя водой эту смесь с таким расчетом, чтобы 1 грамм комплекса приходился на объем в 10 кб. см. Смесь кипятилась до получения прозрачного раствора, затем охлаждалась, и выпавший $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ отфильтровывался. 1 г заведомого цис-динитрита при этих условиях дал в среднем 0,65 г $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ по реакции:



Из 0,5 г смеси динитритов (содержавших гл. обр. цис-изомер) получилось 0,25 г $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, что соответствует 0,38 г цис-динитрита. Транс-динитрит, полученный выше из первоначальной смеси, дал из 0,3 г 0,02 г $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, или в нем содержалось 0,03 г цис-изомера. Из фильтрата после $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ удалось выделить некоторое количество $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$, что служит качественным доказательством транс-динитрита, т. к. этот изомер реагирует по уравнению:



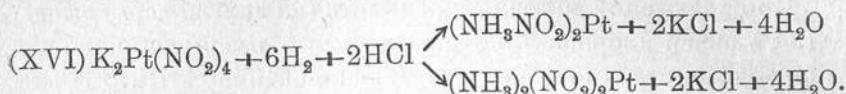
Если подсчитать общий выход цис-динитрита из всей смеси динитритов, то получится 1,19 г из 1,80, т.-е. почти точно $\frac{2}{3}$ цис- и $\frac{1}{3}$ транс-изомера. Принимая, что реакция восстановления платонитрита идет по стадиям, и считая, что промежуточным продуктом будет невыделенная до сих пор, но возможная теоре-

тически соль типа Косса, $K \left[\begin{smallmatrix} \overset{1}{\text{NO}_2} & \overset{2}{\text{NO}_2} \\ \underset{4}{\text{NH}_3} & \underset{3}{\text{NO}_2} \end{smallmatrix} \right]$, переходящая далее,

путем восстановления одной из ее нитрогрупп, в динитрит, приходим к выводу, что реакция восстановления платонитрита идет по теории вероятностей (если только полученные изомеры выпадают в осадок в тех же самых пропорциях, в которых они получаются в растворе). Очевидно, что если в соли Косса восстановится сначала 1 или 3 нитрогруппа, то получится цис-изомер, если же восстановится 2, то получится транс, т.-е. шансы обра-

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 4, стр. 266.

зования цис-динитрита, при прочих равных условиях, вдвое больше шансов образования транс-изомера. Реакция восстановления платонитрита выражается следующим уравнением:



Кроме смеси динитритов, обработав фильтрат хлороплатинитом при соблюдении условий, неоднократно описанных выше, я получил: 0,7 г соли Магнуса (7 % теории) и 0,2 г соли Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича, или 3 % теории. Соль Магнуса дала следующий анализ: навеска 0,1141 г дала 0,0740 г Pt; % Pt = 64,85 %; теория = 65,02 %. Можно принять, что все четыре нитрогруппы в платонитrite связаны с платиной через азот.

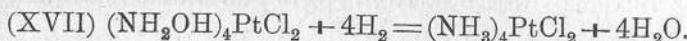
Процесс восстановления нитрогруппы не может сразу идти до конечного продукта — аммиака, т. к. для этого, по уравнению, требуется одновременная встреча по крайней мере четырех молекул (трех молекул водорода с одной молекулой нитрита). Если принять, что процесс восстановления идет через те же стадии, что и в углероде, то платиновые комплексы должны проходить через стадию гидроксиламиновых соединений, в которых уже, в силу одного этого соображения, нужно признать непосредственную связь платины с азотом гидроксиламина. Опытному изучению подверглись пока только некоторые гидроксиламиновые производные, при чем оказалось, что гидроксиламиновые соединения платины аналогичны α гидроксиламинам углерода, имеющим строение $RONH_2$, а соответствуют β гидроксиламинам строения $RNOH$, или оксимам $R=NOH$, отличаясь от последних на два лишних атома водорода, поэтому для платиновых соединений гидроксиламина я предлагаю термин — гидроксими.

Опыты начались с восстановления соли $(\text{Hx})_4\text{PtCl}_2$ ¹: было взято 1 г комплекса в 15 кб. см воды, двойное против теории количество соляной кислоты у. в. 1,19 и 1 г цинка, реакция велась в продолжение двух часов, при чем цинк и кислота прибавлялись постепенно. Из раствора на холоду не выпало никакого осадка, платины было отфильтровано 0,03 г, или 6% теории. Затем раствор был нагрет до кипения и хлороплатинитом калия

¹ Известия Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 1.

была высажена соль Магнуса, которой оказалось 0,71 г, или 47% теории, соль оказалась чистой: навеска 0,1120 г дала 0,0728 г; % Pt = 65,01; теория = 65,02%.

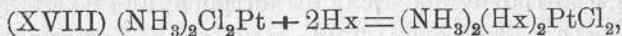
По охлаждении маточного раствора, (на другой день) выпало 0,13 гр смеси хлороплатинитов, главным образом состоящей из хлороплатинита исходного тетрагидроксима $(\text{Hx})_4\text{PtPtCl}_4$, остальная часть навески осталась в растворе частью в виде исходной соли, хлороплатинит которой сравнительно легко растворим, частью в виде $(\text{Hx})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, которая легко получается при нагревании тетрагидроксима с соляной кислотой. Выход соли Магнуса следует признать достаточным, чтобы иметь право заключить, что все четыре гидроксиламина связаны одинаково и действие водорода на тетрагидроксим происходит по уравнению:



Дальнейшие опыты имели целью выяснить: не влияет ли вступление кислого остатка во внутреннюю сферу на характер связи гидроксиламина с платиной и не происходит ли при восстановлении гидроксиламина изомеризации, вследствие перемены места внутрисферными заместителями. Наиболее доступным для опытов комплексом является соль Александера¹ $(\text{Hx})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, но, при восстановлении ее, пришлось преодолеть некоторые трудности. Эта соль, имеющая два внутрисферных хлора, легкоредуцируется до металла, при чем в разведенных растворах и на холоду и при нагревании на стенках сосуда выделяется зеркало платины. Считая вероятной причиной этого явления гидролиз, я повел реакцию в сильно кислом растворе, при возможно большой концентрации $(\text{Hx})_2(\text{Cl}_2)_2\text{Pt}$, с тем расчетом, чтобы продукт реакции — соль II основания Рейзе $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, которая сама тоже легко выделяет металл, могла выпасть из раствора. К 3,38 г соли Александера было прибавлено 8 куб. см воды и 4 куб. см соляной кислоты у. в. 1,19. В кипящий раствор (часть соли Александера осталась в твердой фазе) постепенно было прибавлено 1,7 г цинка и еще 4 куб. см соляной кислоты у. в. 1,19. Раствор несколько раз охлаждался, затем снова нагревался, прибавлялась новая порция цинка и снова охлаждался, пока при исследовании под микроскопом перестали садиться красные иглы соли Александера и осталась только металлическая платина и соль II Рейзе.

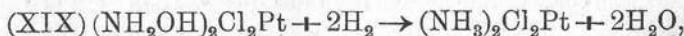
¹ Ibid.

Раствор был нагрет до кипения, затем отфильтрован; из фильтрата выпала соль II Рейзе, которая была отделена от раствора, а последний был снова нагрет до кипения, и осадок платины с солью II Рейзе снова был промыт этим кипящим раствором, и эта операция повторялась до тех пор, пока вся соль II Рейзе была отмыта от металлической платины. Последняя была еще несколько раз промыта горячей водой. Металла выделилось 0,95 г, или 47% теории, соли II основания Рейзе 0,68 г, или 22% теории, по анализу не совсем чистой: навеска 0,1080 г дала 0,0691 г Pt; % Pt = 63,98%; теория = 65,02%. Соль II Рейзе была испытана реакцией Л. А. Чугаева с серной кислотой на примесь соли Пейроне,— реакция на соль Пейроне отсутствует даже при нагревании. Чтобы избежать хлопотливой и не всегда удающейся при таких малых количествах вещества очистки соли II Рейзе и иметь положительное доказательство ее присутствия, я обработал ее гидроксиламином¹ и получил сначала хлорид-дигидроксиламин-диамин платины по уравнению:



а затем и хлороплатинит $(NH_3)_2(Hx)_2PtPtCl_4$. Хлорид выпал из горячего раствора, как это было уже описано, в виде снежно-белых кристаллов, а хлороплатинит оказался обладающим характерной для диамин-дигидроксим платины окраской, темнозеленой при дневном свете и неопределенного фиолетово-зеленого цвета при вечернем. Анализ дал содержание платины несколько ниже теории, но эта соль дает вообще несколько пониженные анализы на платину²: навеска 0,1000 г дала 0,0613 г Pt; % Pt = 61,30; теория = 61,75%.

Следовательно, восстановление соли Александера протекает по схеме:



т.е. никакой перемены места не происходит, а т. к. соль II Рейзе, полученная по этому способу, ничем не отличается от обычной соли II Рейзе, то можно считать вполне доказанным предположение Л. А. Чугаева³, который принимал, что в дигидроксиламиновых комплексах гидроксиламин занимает ту же диагональ

¹ Ibid.

² Ibid.

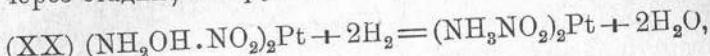
³ Ibid.

квадрата двухвалентной платины, что и в аммиачных. Интересно также, что путем этой реакции установлена непосредственная связь между транс-рядом гидроксиламиновых производных с транс-рядом аммиачных соединений платины. Обычно эта связь доказывалась обходным путем замещения в соли Александера хлоров аммиаком, а в соли II Рейзе гидроксиламином и считалась доказанной тем фактом, что продукт, полученный из соли Александера, и продукт из соли II Рейзе обладали одинаковыми свойствами.

Отсутствие гидроксимов при восстановлении нитропроизводных, не содержащих гидроксиламина во внутренней сфере, указывает на то, что если восстановление нитрогруппы до аммиака и проходит через стадию гидроксиламинов, то внутрисферный гидроксиламин восстанавливается до аммиака значительно легче самой нитрогруппы. Для проверки этого вывода я исследовал полученный мною ранее комплекс $(HxNO_2)_2Pt^1$. В этом соединении одновременно присутствует во внутренней сфере гидроксиламин и нитрогруппа. Если бы нитрогруппа восстановилась до аммиака или гидроксиламина раньше, чем сам гидроксиламин, то в растворе без особого труда можно было бы обнаружить хотя бы какой-нибудь из следующих гидроксимов: $(Hx)_4PtX_2$; $(Hx)_3NH_3PtX_2$; $(Hx)_2(NH_3)_2PtX_2$; $(HxNH_3)PtX_2$; $Hx(NH_3)_3PtX_2$. Опытным путем после реакции восстановления нельзя было найти ни малейшего указания ни на одно из соединений этого ряда, хотя многие из них дают достаточно характерные реакции. Гидроксиламин восстановился до аммиака гораздо ранее начала восстановления нитрогруппы. Для опыта было взято 3,63 г $(HxNO_2)_2Pt$, 3,63 г цинка, 50 куб. см воды и 12 куб. см ледяной уксусной кислоты. Кислота была прилита сразу и раствор нагрет до растворения всего комплекса, после чего в течение четырех часов подбрасывался цинк. Чтобы исходная соль не выпадала из раствора обратно, температура поддерживалась подогреванием время от времени и к концу третьего часа реакция велась почти при комнатной температуре. Раствор был нагрет до кипения, отфильтрована металлическая платина, которой оказалось 0,55 г, или 27 % теории, и по охлаждении из фильтрата выпало динитро-соединение $(NH_3NO_2)_2Pt$, в количестве 0,51 г, или 15 % теории.

¹ Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, вып. 4 и 6.

Этот динитрит был испытан посредством реакции с этилендиамином на примесь транс-изомера (см. уравнение XIV, стр. 66), при чем 0,51 г дали 0,34 г $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ вместо ожидаемых 0,33, т.-е. соединение оказалось вполне чистым цис-динитроплатином. Полученная при этом этилендиамин-динитроплатина дала следующий анализ: навеска 0,1678 г дала 0,0904 г Pt; % Pt = 56,03; теория = 56,20 %. Реакция восстановления $(\text{HxNO}_2)_2\text{Pt}$ идет через стадию, которую можно выразить уравнением:



аналогичным, стереохимически, уравнению XIX. Уравнение XX доказывает, что при восстановлении цис-гидроксимов платины до аммиачных производных не происходит никакой изомеризации, и реакция течет по простейшему из возможных путей, и связь гидроксиламина в смешанных нитро-гидроксиламиновых соединениях платины с центральным атомом осуществляется нормальным способом, т.-е. через азот. Кроме того, методом восстановления подтверждается родство цис-гидроксиламинового ряда с цис-аммиачным, доказываемое раньше путем замещения гидроксиламина аммиаком¹. На характер связи нитрогруппы с платиной замена аммиака гидроксиламином тоже не имеет влияния.

Кроме цис-аммиачного динитрита, обрабатывая обычным способом фильтрат хлорплатинитом калия, удалось выделить 1 г соли Магнуса (17 % теории), по анализу чистой: навеска 0,1010 г дала 0,0656 г Pt; % Pt = 64,95; теория = 65,02 %, и еще 0,2 г соли Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича, т.-е. 5 % теории.

Попытка восстановить аналогичным способом динитро-ди-гидроксим-платину (транс- $(\text{Hx})(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$)² привела к несомненному получению ожидаемых солей Магнуса и Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича, но выходы на соль Магнуса не превысили 0,5 % теории, и на мононитрит 4 %. Никакого динитродиамина платины (транс) получить не удалось, и единственной уликой в пользу нормального хода процесса восстановления являются большие выходы мононитрита, по сравнению с солью Магнуса

¹ Известия Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, вып. 6, стр. 60, 1928.

² Ibid., вып. 4 и 6.

(ср. стр. 62). Такой не очень убедительный результат объясняется нестойкостью дигидроксим динитроплатины в кислом растворе. Растворы, которые я получал, всегда окрашиваются очень быстро в интенсивный темнобурый, почти черный цвет, выделяя при этом пузырьки азота и какие-то сильно окрашенные аморфные продукты. Редукция до металла достигала 60—70% теории. Во всяком случае, на основании этих опытов вывести заключение о различном характере связи цис- и транс-динитро-гидроксимов никоим образом нельзя. С большой долей вероятности возможен как-раз обратный вывод: транс-соль не представляет исключения из общего правила.

Выводы.

- 1) При действии кислот и металлического цинка на нитриты и гидроксиламины двухвалентной платины, они восстанавливаются в соответственные аммиачные комплексы, т.е. на них распространяется реакция Зинина.
- 2) Связь платины с нитрогруппой и гидроксиламином осуществляется через азот, как в углеродных нитросоединениях, оксиках и β гидроксиламинах.
- 3) На характер связи нитрогрупп не влияют: число их во внутренней сфере и геометрическая изомерия.
- 4) Изомерные цис- и транс-динитриты восстанавливаются по различным схемам.
- 5) При совместном нахождении гидроксиламина и нитрогруппы во внутренней сфере, первым восстанавливается гидроксиламин.
- 6) При восстановлении гидроксиламинов, они не меняют своего координационного положения.

(Поступило в редакцию 19 апреля 1928 г.).
