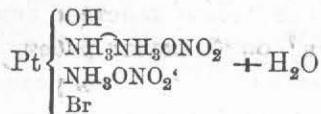


Прибавление брома к раствору нитрата плато-монодиамина, дает желтое окрашивание жидкости и по испарении получаются золотистые корки мелких, плохо откристаллизованных пластинок. Бромнитрат легко растворим в воде.

Анализ: 0.4300 г дали 0.1555 г Pt и 0.2895 г AgBr = 0.1232 г Br; Pt = 36.16%; теория = 35.92%; Br = 28.65%; теория = 29.04%.

Соединение целиком отдает свой бром при кипячении с нитратом серебра, причем образуется предыдущий нитрат (№ 2).

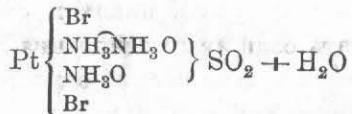
4) Основнойmono-бромнитрат



получился при обменном разложении между дибромнитратом (№ 3) и нитратом серебра, в количестве достаточном для осаждения половины брома. Соединение образует соломенно-желтые, плохо развитые микроскопические пластинки, без труда растворимые в воде. Из охлажденного раствора осаждение солями серебра не происходит моментально, но при кипячении бромом осаждается целиком.

Анализ бромнитрата, высущенного над серной кислотой: 0.3360 г дали 0.1850 г Pt и 0.1270 г AgBr = 0.0540 г Br; Pt = 40.18%; теория = 40.56%; Br = 16.07%; теория = 16.40%.

5) Бромосульфит



получается при прибавлении брома к раствору сульфата плато-монодиамина. Соединение кристаллизуется в сплошных корках желтоватого цвета. Без труда растворимо в воде и под микроскопом имеет вид агрегатов мельчайших иголочек. При нагревании до 100—110° бромосульфат теряет 1.99%, что соответствует одной молекуле воды на две молекулы бромосульфата.

Анализ сульфата, высущенного над купоросным маслом: 0.8005 г дали 0.1130 г Pt и 0.2095 г AgBr = 0.0892 г Br и 0.1400 BaSO₄ = 0.0192 г S; Pt = 87.60%; теория = 87.84%; Br = 30.65%; теория = 30.60%; S = 6.89%; теория = 6.12%.¹

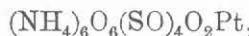
¹ Перечень соединений плато-монодиамина, а также оглавление радикалов опущены (И. Ч.).

ПЛАТИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Первое сообщение обоснованиях платины, в которых часть аммиака замещена органическими основаниями, появилось в 1848 г., когда Раевский¹ опубликовал статью, в которой он показал, что двуххлористая платина дает два соединения с анилином: 1) $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2$ и 2) $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_4\text{Cl}_2$. Впоследствии Вюрц² показал, что недавно открытые основания этиламина и метиламина могут соединяться с платиной с образованием основных радикалов. Андерсон³ описал несколько соединений платины содержащих пиридин и николин, атомное строение которых было объяснено Бломстрандом.⁴ Соединения, содержащие хинолин и пиперидин были описаны Г. Вильямсом.⁵ Хидениус⁶ исследовал действие анилина на двуххлористую платину и сульфит. Гордон⁷ опубликовал работу хлоридами оснований платины, содержащими этиламин, анилин, толуидин и т. д. Статья о некоторых соединениях платины, содержащих вместе аммиак и анилин или этиламин, была опубликована мной и я далее публикую полный отчет об опытах, на основании которых была написана эта работа.

I. ПЛАТИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИЛИН

Согласно Раевскому анилин с двуххлористой платиной дает два хлорида, один содержащий две молекулы анилина, и другой — четыре. Последнее соединение очень сомнительно, так как ни Хидениус ни Гордон не смогли его получить. Хидениус утверждает, что хлорид с двумя молекулами анилина, при взаимодействии с ляписом, сначала дает белый осадок, но вскоре начинается разложение и получаются окрашенные продукты. Хидениус не мог получить никаких солей этого основания. Я также пробовал получить соли этого основания путем взаимодействия с солями серебра, но добился только сильно окрашенных растворов. При обработке хлорида сульфитом аммония, получилась бесцветная жидкость, при испарении выделившая тонкие бесцветные иголочки. Анализ этого соединения, высущенного при 100° дал: Pt=31.62%, S=20.33%. Соединение не содержит анилина и анализ подходит под сульфит



¹ Raevsky. C. R., **26**, 428.

² Würz. Ann. Chim. Phys., (3) **30**, 1850, 443.

³ Anderson. Ann. Chem. Pharm., **96**, 1855, 199.

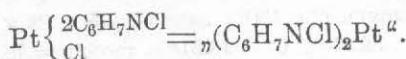
⁴ Blomstrand. Chemie d. Ietztzeit, 1869, 409.

⁵ G. Williams. Iahresbericht, 1858, 357.

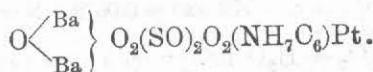
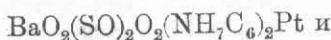
⁶ Chydenius. Om anilins inverkan på platina Klorur och svafvel syrlig Platina oxydul. Helsingfors, 1859.

⁷ Gordon. Ber., **3**, 1870, 170.

описанный Лангом,¹ для которого теория: $Pt = 31.62\%$, $S = 20.45\%$. Следовательно, я не мог с очевидностью доказать строение хлорида, но из замечания Хидениуса, что раствор дает осадок с ляписом, в первый момент белый, мало вероятно, что это хлороплатинит, но скорее хлорид платино-анилинового основания. Так как хлорид получается тем же самым способом, как и хлорид платосемидамина, всего вероятнее, что формула его:

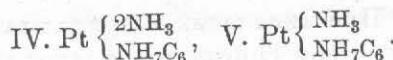
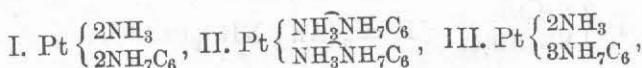


Хидениус описал несколько сульфитов платиново-анилинового основания. Приливая анилин к раствору сульфита платины он получил соединение $(C_6H_8N)_2O_2(SO)_2O_2 (C_6H_7N)_2Pt + H_2O$, в формуле которого я предполагаю на два атома водорода более, чем Хидениус. Соответственные соли серебра и бария выражаются так:

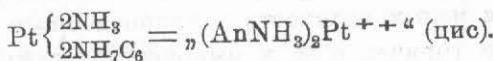


Все анилиновые соединения платины, полученные мной содержат только двуатомную платину. Платино-анилиновые соединения с четырехатомной платиной вероятно не существуют.

Радикалы соединений, содержащих анилин и аммиак, которые я проанализировал могут быть написаны следующим образом:



Соединения радикала



1) Хлорид, RCl_2 , был получен нагреванием хлорида платосемидамина в запаянной трубке с анилином в присутствии водного спирта. Вместе с некоторым количеством бурой резиноподобной материи, получается белый кристаллический осадок. После промывания холодным спиртом он был высушен над серной кислотой. Хлорид легко растворим в воде и легко теряет часть анилина.

¹ Om några nya platina-oxidul föreningar. Upsala, 1861, 28.

Анализ: 0.3940 г дали 0.1570 г Pt = 39.85%; теория = 40.48%; 0.3880 г дали 34.5 куб. см N₂ (t° воды = 14°, Bar. = 772 мм, t° = 15°) = 0.0410 г N = 12.16%; теория = 11.46%; 0.4410 г дали 0.1750 г Pt и 0.2670 г AgCl = 0.0653 г Cl; Pt = 39.68%; Cl = 14.81%; теория = 14.51%.

2) Хлороплатинит RCl₂Cl₂Pt, выпадает в виде розового объемистого осадка тонких микроскопических иголочек, при сливании растворов хлорида (№ 1) и хлороплатинита калия.

Анализ: 0.2885 г (высуш. при 100°) дали 0.1495 г Pt и 0.2160 г AgCl = 0.0534 г Cl; Pt = 51.82%; теория = 52.24%; Cl = 18.51%; теория = 18.72%.

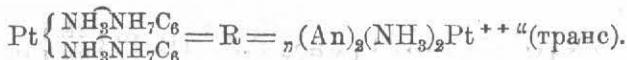
3) Нитрат RO₂(NO₂)₂ получается прибавлением анилина к теплому раствору нитрата платосемидамина. По охлаждении жидкости нитрат получается в блестящих ромбических пластинках, окрашенных в розово-красный цвет малым количеством резиноподобной материи. Нитрат настолько хорошо растворим в горячей воде, что раствор застывает по охлаждении. Нитрат, подвергнутый анализу, был дважды перекристаллизован.

Анализ: 0.2450 г дали 0.0880 г Pt = 35.92%; теория = 36.52%; 0.3655 г дали 48.5 куб. см N₂ (t° воды = 16°, Bar. = 772 мм) = 0.0572 г N = 15.64%; теория = 15.50%.

4) Оксалат RO₂C₂O₄ + H₂O получился при осаждении нитрата (№ 3) раствором оксалата аммония. Он образует слегка розовый микрокристаллический осадок, трудно растворимый в воде.

Анализ: 0.4650 г высущенного при 100° вещества дали 0.1760 г Pt = 37.77%; теория = 37.85%.

Соединения радикала



1) Хлорид RCl₂. При кипячении хлорида платозамина с водой, анилином и таким количеством спирта, чтобы анилин растворился в воде получается слегка бурый раствор, из которого, по охлаждении, выпадают мелкие ромбические пластинки с перламутровым блеском. Хлорид обычно нечист от примеси малых количеств резиноподобного вещества. Он без труда растворим в горячей воде и выкристаллизовывается по охлаждению. При кипячении с царской водкой, анилин разрушается и выпадают желтые октаэдрические кристаллы, похожие на хлорид платинамина.

Анализ хлорида высущенного при 100°: 0.4130 г дали 0.1745 г Pt и 0.3523 г AgCl = 0.0624 г Cl; Pt = 42.25%; теория = 40.48%; Cl = 15.08%; теория = 14.51%; 0.4113 г дали 0.1718 г Pt = 42.25%; 0.2575 г дали 27 куб. см N₂ (t° воды = 18°, Bar. = 755 мм, t° = 17°) = 0.0308 г N = 11.97%; теория = 11.46%; 0.2655 г дали 0.2675 г CO₂ = 0.0729 г С и 0.1050 г H₂O = 0.0117 г H; C = 27.48%; теория = 29.46%; H = 4.41%; теория = 4.09%.

Анализ дал больше платины и меньше углерода, чем следует по формуле. Произошло это вследствие малой примеси хлорида платовамина, что я обнаружил впоследствии. Тем не менее никаких сомнений в правильности формулы не может быть. Со щавелевой кислотой раствор хлорида дает тяжелый осадок ромбоэдрических кристаллов, и с хлороплатинитом калия двойной хлорид аналогичный зеленому хлориду Магнуса. При кипячении хлорида с раствором иодистого калия выделяется сильный запах анилина и осаждается желтое вещество. Это вещество по анализу содержит 40.05% Pt и, следовательно, есть иодид платозамина, который содержит 40.73% Pt. Желтый осадок содержит малые количества анилина.

2) Хлороплатинит $R_2Cl_2Cl_2Pt$ выпадает при смешении горячих, насыщенных растворов хлорида (№ 1) и хлороплатинита калия. Двойной хлорид немедленно осаждается в виде розового, блестящего осадка, под микроскопом состоящего из иголочек, образующих сростки, похожие на перья. Соединение очень мало растворимо.

Анализ: 0.4122 г (высушено при 100°) дали 0.2157 г Pt и 0.3148 г AgCl = 0.0778 г Cl; Pt = 52.33%; теория = 52.24%; Cl = 18.87%; теория = 18.72%.

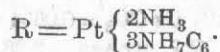
3) Нитрат RO_2NO_2 получается при приливании растворенного в спирту анилина к кипящему раствору нитрата платозамина. При охлаждении соединение кристаллизуется в тонких, бесцветных или слабо окрашенных в розовый цвет, почти квадратных пластинках. Нитрат легко растворим в горячей воде и кристаллизуется по остыванию раствора.

Анализ: 0.4168 г дали 0.1528 г Pt = 36.70%; теория = 36.52%; 0.4860 г дали 67.5 куб. см N_2 (t° воды = 17°, Bar. = 773 мм, t° = 16°) = 0.0794 г N = 16.84%, теория = 15.50%.

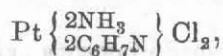
4) Сульфат RO_2SO_4 получается при приливании анилина к кипящему раствору сульфата платозамина. Соединение вскоре выделяется в тонких почти бесцветных ромбических пластинках.

Анализ сульфата высущенного при 100°: 0.4970 г дали 0.1910 г Pt и 0.2310 г $BaSO_4$ = 0.0317 г S; Pt = 38.43%; теория = 38.51%; S = 6.87%; теория = 6.23%.

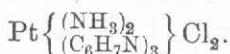
Соединения радикала



Хлорид этого радикала, вероятно, образуется при действии избытка анилина на хлорид платосемидиамина, так как однажды я получил при этой реакции продукт, состав которого близко согласуется с формулой $Pt_2(NH_3)_4(NH_7C_6)_5Cl_4$, но при повторении опыта я получил хлорид



из чего я заключаю, что впервые полученный хлорид был смесью, содержащей хлорид



Сульфат RSO_4 получается при добавлении анилина к горячему раствору сульфата платосемидамина. По охлаждении жидкости сульфат выделяется в виде тонких иголочек, образующих звездчатые сростки. Сульфат легко теряет часть анилина и при кипячении раствора часть анилина улетает с парами воды, а другая осмоляется. Мои первые анализы были произведены над частично разложившимся сульфатом и дали формулу $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2\text{C}_6)_5\text{O}_4(\text{SO}_2)_2$. Позднейшие анализы сульфата, просушенного только два дня над серной кислотой, дали следующие результаты.

Анализ: 0.2780 г дали 0.0938 г Pt и 0.1050 г $\text{BaSO}_4 = 0.0144$ г S; Pt = 33.56%; теория = 32.60%; S = 5.18%; теория = 5.27%; 0.4810 г дали 0.5865 г $\text{CO}_2 = 0.1599$ г C и 0.2020 г $\text{H}_2\text{O} = 0.0224$ г H; C = 33.24%; теория = 35.59; H = 4.65%; теория = 4.45%.

Анализированный сульфат под микроскопом имеет однородное строение, но как ясно видно из анализа, он не содержит достаточного количества анилина. Однако, никакая другая формула не подходит под анализ.¹

Соединения радикала



1) Хлорид RCl_2 получается при кипячении хлорида платосемидамина с водой и анилином. Через некоторое время хлорид растворяется и при испарении раствора на водяной бане остается темнофиолетовый сироп. При обработке спиртом, резиноподобное (коллоидное, И. Ч.) красящее вещество переходит в раствор и остается беловатый осадок, который промывается спиртом. Осадок затем растворяется в горячей воде, и профильтрованный раствор выделяет бесцветные, объемистые кристаллы.

Анализ хлорида, высушенного при 100°: 0.3117 г дали 0.1557 г Pt и 0.2248 г $\text{AgCl} = 0.0556$ г Cl; Pt = 49.95%; теория = 49.99%; Cl = 17.84%; теория = 17.92%. 0.2480 г дали 21 куб. см N_2 (t° воды = 17°, Bar 758 t° = 17°) = 0.0242 г N = 9.79%; теория = 10.62%; 0.3600 г дали 0.2400 г $\text{CO}_2 = 0.0654$ г C и 0.1150 г $\text{H}_2\text{O} = 0.0128$ г H. C = 18.17%; теория = 18.19%; H = 3.55%; теория = 3.28.

Прибавление иодистого калия к раствору хлорида дает желтый осадок, при этом слышен сильный запах аммиака. Осадок оказался иодидом



¹ Очевидно, один анилин присоединяется „кристаллизационно“ (И. Ч.).

2) Хлороплатинит $(R)_2Cl_2 \rightarrow PtCl_2$. При смешении растворов хлорида с раствором хлороплатинита калия немедленно выпадает двойной хлорид в виде тонких, бронзового цвета, блестящих пластинок.

Анализ двойного хлорида, высущенного при 100° : 0.3185 г дали 0.1755 г Pt и 0.2575 г $AgCl = 0.0637$ г Cl; Pt = 55.10%; теория = 55.98%; Cl = 20.00%; теория = 20.06%; 0.3325 г дали 0.1770 г $CO_2 = 0.0483$ г C и 0.0850 г $H_2O = 0.0094$ г H; C = 14.51%; теория = 13.58%; H = 2.83%; теория = 2.45%.

Соединения радикала



Иодид PtI_2 получился действием иодистого калия на раствор хлорида



причем иодид выделяется в виде желтого осадка. Он был проанализирован после непродолжительного кипячения жидкости.

Анализ: 0.3185 г дали 0.1103 г Pt = 34.63%; теория = 35.23%; 0.4360 г дали 0.2180 г $CO_2 = 0.0581$ г C и 0.0865 г $H_2O = 0.0096$ г H; C = 13.32%; теория = 12.18%; H = 2.20%; теория = 1.78%.

Так как хлорид



получается при потере анилина хлоридом



иодид



очевидно, возникает при потере последним хлоридом 1 мол. аммиака и 1 мол. анилина.

II. ОСНОВАНИЯ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭТИЛАМИН

Вюрц получил хлорид и сульфат основания, содержащего платину, и этиламин, отвечающий платодиамину:



и при действии этиламина на двуххлористую платину он получил соединение эмпирической формулы $Pt(NH_7C_2)_2Cl_2$.

К какому из четырех известных изомерных соединений общей формулы $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ соответствует это соединение неизвестно с точностью. Вероятно это не хлороплатинит, так как согласно Гордону, он дает с аммиаком хлорид формулы $\text{Pt}(\text{NH}_7\text{C}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Если бы хлорид был хлороплатинитом он дал бы при этой реакции смесь хлорида платодиамина и хлоридов $\text{Pt}(\text{NH}_7\text{C}_2)_4\text{Cl}_2$ или $\text{Pt}(\text{NH}_7\text{C}_2)_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$. Выбор между формулами



более сомнителен. Соединения, содержащие и аммиак и этиламин, полученные мной, происходят от следующих радикалов:



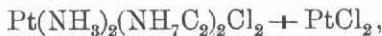
Соединения радикала



1) Хлорид RCl_2 получается при кипячении хлорида платосемидамина с водным этиламином. Хлорид легко растворяется и, при испарении раствора на водяной бане, а под конец над серной кислотой, получается желтоватая, похожая на мед, масса.

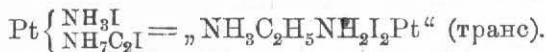
Анализ хлорида, высущенного над серной кислотой: 0.7000 г дали 0.3450 г Pt и 0.5113 г $\text{AgCl} = 0.1264$ г Cl; Pt = 49.29%; теория = 50.38%; Cl = 18.06%; теория = 18.05%.

Хлорид не кристаллизуется, и исходя лишь из одного анализа правильность формулы не может быть удовлетворительно доказана. Я получил поэтому двойной хлорид с двуххлористой платиной и подверг его полному анализу. Этот двойной хлорид точно отвечал формуле



почему у меня нет сомнения в формуле хлорида.

При обработке хлорида иодистым калием слышен сильный запах аммиака и получается хромовожелтый осадок. Этот желтый осадок есть иодид



2) Хлороплатинит $\text{RCl}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ немедленно выпадает в кристаллическом виде при смешении растворов предыдущего (№ 1) соединения с хлороплатинитом калия, цвет осадка зеленый.

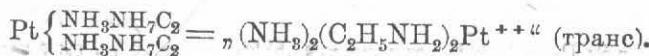
Анализ двойного хлорида, высушенного при 100°: 0.2845 г дали 0.1405 г Pt и 0.2055 г AgCl = 0.0508 г Cl; Pt = 59.91%; теория = 59.82%; Cl = 21.66%; теория = 21.44%; 0.2700 г дали 19.25 куб. см N₂ (t° воды = 17°; Bar. = 770 мм, t° = 16°) = 0.0225 г N = 8.84%; теория = 8.46%; 0.180 г дали 0.0980 г CO₂ = 0.0267 г C и 0.1120 г H₂O = 0.0124 г H; C = 6.89%; теория = 7.26%; H = 2.96%; теория = 3.02%.

Я не получил других соединений радикала



При кипячении нитрата или сульфата платосемидиамина с этиламином, по испарению раствора на водяной бане выделялось некоторое количество металлической платины и темная, похожая на гуммиарабик, масса.

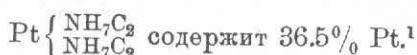
Соединения радикала



1) Хлорид RCl₂. Хлорид платозамина легко растворяется при кипячении с водным этиламином, и бесцветный раствор по охлаждении выделяет тонкие белые иголочки. Хлорид хорошо растворим в горячей воде, и раствор при охлаждении застывает от массы выделившихся кристаллов. Хлорид, высушенный над серной кислотой, не меняет своего веса при нагревании до 100°.

Анализ: 0.4275 г дали 0.2150 г Pt и 0.3115 г AgCl = 0.0770 г Cl; Pt = 50.29%; теория = 50.88%; Cl = 18.06%; теория = 18.05%.

Этот хлорид гораздо менее растворим в воде, чем изомерное соединение (A. № 1). Если к раствору прилить иодистого калия, получаются снежнобелые с перламутровым блеском пластинки. Они не были проанализированы, но это, вероятно, иодид RI₂. При кипячении раствора с иодистым калием, медленно выделяется аммиак, и выпадают желтые кристаллы. Этот желтый иодид содержит больше этиламина и дает 37.65% Pt при прокаливании. Иодид платозамина содержит 40.7% Pt, а иодид



При этой реакции я надеялся получить иодид платозамина. Вероятно более сильное основание — этиламин — болееочно связан, чем аммиак.

2) Хлороплатинит RCl₂Cl₂Pt выпадает в виде объемистого кристаллического осадка красивого зеленого цвета, при смешении раствора предыдущего хлорида с раствором хлороплатинита калия.

¹ Клеве несомненно получил смесь (NH₃)₂I₂Pt и (C₂H₅NH₂)₂I₂Pt (И. Ч.).

Анализ: 0.5310 г дали 0.3210 г Pt и 0.4635 г AgCl = 0.1146 г Cl; Pt = 60.45%, теория = 59.82%; Cl = 21.58%, теория = 21.44%.

3) Сульфат RSO₄. Сульфат платозамина соединяется с двумя молекулами этиламина при кипячении раствора с основанием. Реакция идет медленно, ее можно считать вполне законченной тогда, когда прибавление соляной кислоты к нескольким каплям раствора, даст белые кристаллы вместо желтого осадка хлорида платозамина. По испарении раствора на водяной бане, при стоянии, выпадает сульфат в виде бесцветных, плоских и длинных иголочек. Сульфат легко растворим в воде. В сухом воздухе кристаллы белеют от потери воды. При 100° сульфат обезвоживается. Кристаллическая соль, вероятно, содержит 6 молекул H₂O (найдено 18.76% воды, высчитано — 20.15%). Сульфат уже потерял некоторую часть воды).

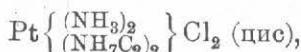
Анализ сульфата, высушенного при 100°: 0.3030 г дали 0.1430 г Pt и 0.1800 г BaSO₄ = 0.0247 г S; Pt = 47.19%; теория = 47.37%; S = 8.15%; теория = 7.65%.

4) Нитрат легко получается при нагревании раствора нитрата платозамина с этиламином. Нитрат хорошо кристаллизуется в тонких бесцветных иголочках, которые легко растворимы в воде. При обработке нитрата хлором он дает мелкие, лимонножелтые, ромбические кристаллики, вероятно, соответствующие нитрату Гро.

Соединения радикала



1) Иодид RI₂ выпадает в виде желтого осадка, при прибавлении иодистого калия к горячему раствору хлорида



причем выделяется аммиак и этиламин.

Анализ иодида, высушенного при 100°: 0.2155 г дали 0.0850 г Pt = 39.44%; теория = 38.50%; 0.3025 г дали 0.0575 г CO₂ = 0.0157 г C и 0.0625 г H₂O = 0.0069 г H C = 5.19%; теория = 4.67%; H = 2.29%; теория = 1.94%.

III. ОСНОВАНИЯ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

А) Метиламиновые соединения. При взаимодействии двуххлористой платины с метиламином Вюрц получил соединение формулы



имеющее зеленый цвет и, вероятно, аналогичное хлориду Магнуса. В этом случае его формулу подобает написать: Pt(NH₅C)₄Cl₂ = Cl₂Pt.

Вюрц получил также хлорид: $\text{Pt}(\text{NH}_5\text{C}_4)_4\text{Cl}_2$, которое аналогично хлориду платодиамина.

Б) Бутиламиновые соединения. Гордон получил хлорид



и зеленое соединение формулы $\text{Pt}(\text{NH}_{11}\text{C}_4)_2\text{Cl}_2$, которое при обработке аммиаком дает хлорид $\text{Pt}(\text{NH}_{11}\text{C}_4)_2(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$. Судя по этой реакции (зеленое соединение вряд ли аналогично соли Магнуса).

С) Толуидиновые соединения. Желтое соединение формулы



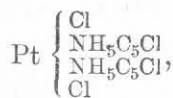
было получено Гордоном.

Д) Есилидиновые соединения. Хлорид формулы: $\text{Pt}(\text{NH}_{11}\text{C}_8)_2\text{Cl}_2$ было получено Гордоном.

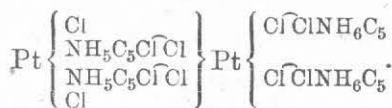
Е) Пиперидиновые соединения. Согласно Вилльямсу существует соединение $\text{Pt}(\text{NH}_7\text{C}_9)_2\text{Cl}_2$.

Ф) Хинолиновые соединения. Вилльямс получил соединение формулы: $\text{Pt}(\text{NH}_7\text{C}_9)_2\text{Cl}_2$?

Г) Пиридиновые соединения. Согласно Андерсону пиридин с платиной дает основной радикал, хлорид которого представлен Бломстрандом в следующем виде:



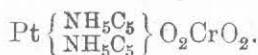
т. е. соответствует хлориду платинамина (транс, И. Ч.).¹ Этот хлорид с четыреххлористой платиной и хлоргидратом пиридина, дает соединение, которому Бломстранд приписывает формулу:



Эта формула чрезвычайно замечательна и не имеет аналогий среди хлороплатинатов. Соединения пиридина, соответствующие платозамину, также существуют: хлорид

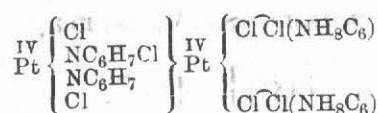


и хромат



¹ Впоследствии Иергенсеном было показано, что хлорид Андерсона имеет радикал платинсемидамина, т. е. цис конфигурацию (И. Ч.).

Н) Пиколиновые соединения. Андерсон получил также соединение пиколина:

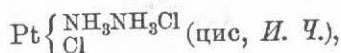


Я считаю эту формулу сомнительной, так как двойные хлориды четырехвалентной платины, в которых все четыре атома хлора трехвалентны, вообще неизвестны.

IV. ОСНОВАНИЯ ПЛАТИНЫ, КОТОРЫЕ ВМЕСТО АММИАКА ИЛИ АММИАЧНЫХ ОСНОВАНИЙ СОДЕРЖАТ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА АММОНИЯ ИЛИ ДРУГИЕ ДВУАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гоффман¹ первый показал существование оснований платины содержащих триэтилфосфин, триэтиларсИН и триэтилстибин, хлориды которых имеют формулы: $\text{Pt}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$; $\text{Pt}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$; $\text{Pt}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$.

Не так давно некоторые интересные соединения, принадлежащие к тому же самому разряду соединений были описаны Кагуром и Гэлем,² которые при взаимодействии четыреххлористой платины с триэтилфосфином получили желтый хлорид $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$, растворимый в избытке триэтилфосфина, образуя при этом хлорид $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{Cl}_2$, который теряя две молекулы $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, преобразуются в белое соединение $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{Cl}_2$ изомерное с ранее полученным. Этот ряд превращений совершенно аналогичен следующему: хлорид платосемидамина



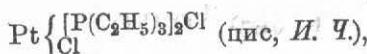
растворенный в аммиаке дает хлорид платодиамина



который теряя аммиак дает хлорид платовамина (транс, И. Ч.)



Аналогия поразительна, так как при действии триэтилфосфина на четыреххлористую платину сначала получаются хлорид триэтилфосфина $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ и двуххлористая платина, которая соединяется с триэтилфосфином. Бломстранд³ также объясняет эту изомерию, допуская, что желтый продукт полученный первым есть

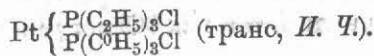


¹ Hoffman. Ann. Chem. Pharm., 103, 1857, 857.

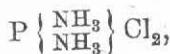
² Cahours and Gal. Journ. f. prakt. Chem., (N. F.) 2, 1870, 213, 217 и 460.

³ Blomstrand. Ber., 31, 1871.

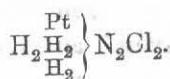
а белый изомер



Это допущение кажется мне совершенно правильным. Кольбе объясняет эту изомерию другим способом: он предполагает, что желтый хлорид аналогичен зеленому хлориду Магнуса, которому он приписывает формулу

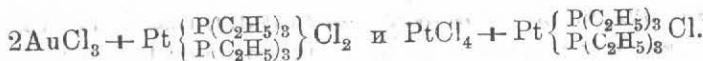


а белый хлорид аналогичен хлориду Рейзе (хлорид платозамина — транс, II. Ч.), для которого он дает формулу



Эта теория вряд ли верна, ввиду того, что зеленый хлорид Магнуса в конце концов не может быть написан согласно предположения Кольбе.

Кагур и Гэль нашли, что белый хлорид дает двойные соединения с хлоридом серебра и платины



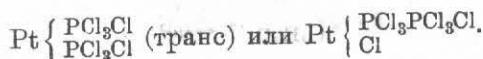
Кагур и Гэль получили аналогичные хлориды, содержащие триэтиларсин и триметилфосфин. Шютценбергер¹ получил при действии пятихлористого фосфора на металлическую платину хлорид $\text{PtPCl}_3\text{Cl}_2$, который соответствует хлориду платосемидамина



до сих пор неоткрытыму, и который, следовательно, может быть изображен

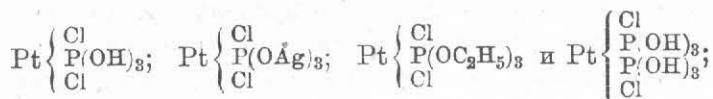


Это замечательное соединение может присоединять одну молекулу PCl_3 , причем получается соединение



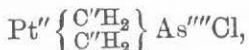
¹ Schützenberger. Bull. Soc. Chim., 1870, август, 97; сентябрь — октябрь, 178. Полное описание этих интересных соединений было недавно опубликовано в Bull. Soc. Chim., 1872, 1, 482 и 11, 101.

Которая из этих формул верна невозможно решить. В этих соединениях PCl_3 удерживает свои функции, так как 3Cl могут заместиться 3OH и 3RO ($\text{R} = \text{Ag}$, CH_3 или CH_3CH_2). Получены следующие соединения:

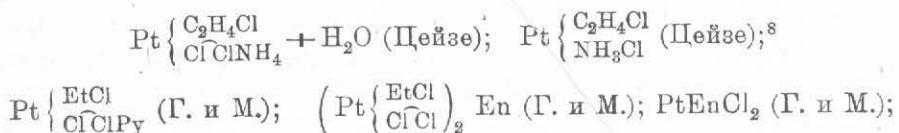


последняя кислота шестиатомна.

Бунзен¹ описал любопытное производное платины и какодила:



в котором платина, по всей вероятности, прямо связана с органическим радикалом CH_2 , а не с мышьяком, как в триэтиларсин соединениях Каугра и Гэля. Это замечательное соединение служит натуральным переходом к этилен-платиновым соединениям, открытых Цейзе² и изученным Грессом и Мартиусом³ а также Бирнбаумом.⁴ Платиновые производные ацетона также открытые Цейзе⁵ принадлежат к тому же самому классу. Гораздо более интересны соединения с карбонилом и хлором⁶ открытые Шютценбергером. Во всех этих соединениях этилен⁷ или карбонил, будучи двуатомными радикалами, имеют ту самую химическую функцию, как аммиак в аммиачных соединениях платины. Формулы этих соединений ниже приводятся:



¹ Bunsen. Pogg. Ann., **40**, 219; Ann. Chem. Pharm., **37**, 6; **42**, 19. См. также Gerhardt. Traité de Chim. Org., 1, 641.

² Zeise. Pogg. Ann., **21**, 1831, 497.

³ Griess und Martius. Ann. Chem. Pharm., **120**, 1861, 824.

⁴ Birnbaum. Zeitschr. f. Chem., **3**, 1867, 888, 518.

⁵ Zeise. Ann. Chem. Pharm., **33**, 29.

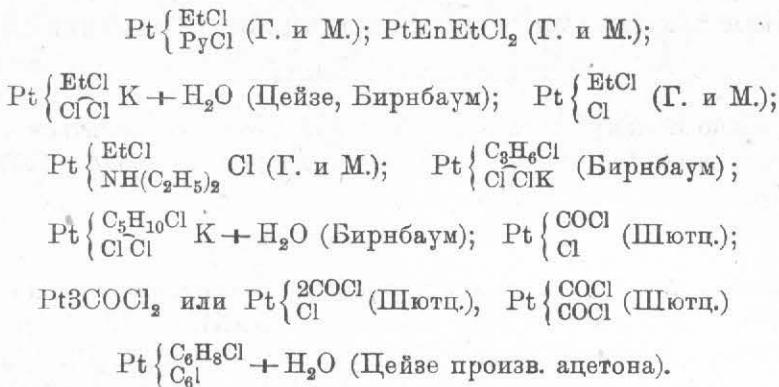
⁶ Schützenberger. Bull. Soc. Chim., 1870, июль, 17.

⁷ Аналогичное соединение ацетата этилен натрия $\text{Na}'\text{C}_2''\text{H}_4\text{O}''(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})'$ описано Ванклином (Ber., **2**, 1869, 64), также ферроэтилен хлорид Кахлера



(Ber., **2**, 1869, 15 и 510). Соединения углеводородов полученные Бертло из апетилена с солями серебра, меди, хрома, очевидно принадлежат к тому же классу. Вообще органо-металлические соединения, содержащие двуатомные радикалы, вероятно, аналогичны аммиачно-металлическим соединениям, но они теперь очень мало изучены.

⁸ Et = этилену. Py = пиридину. En = этилендиамину (И. У.).



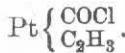
Первые два хлорида платины карбонила могут согласно Шютценбергеру соединяться с аммиаком, причем, вероятно, образуются соединения



аналогичные хлоридам платомонодиамина и платодиамина. Соединение

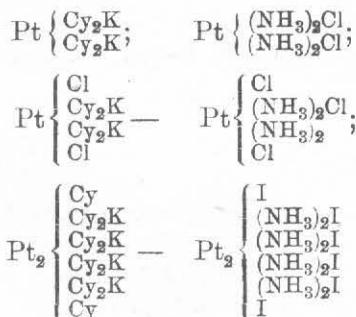


дает с этиленом соляную кислоту и соединение



Точно таким же образом, как платина соединяется с двуатомными радикалами, она может соединяться и с трехатомными подобными циану.

Бедекер, Браун и Бломстранд показали, что цианистые соединения платины аналогичны аммиачным. Это легко видеть сравнив формулу:



Таким образом аммиачно-платиновые соединения, а следовательно и другие аммиачно-металлические соединения не представляют изолированных классов химических соединений, но могут быть помещены во главе длинного ряда других.

ОБЗОР ДРУГИХ АММИАЧНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

А. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ

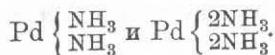
Согласно Вильму¹ трехатомный таллий может соединиться с тремя молекулами аммиака, причем получается хлорид и бромид $Tl_3NH_3Br_3$ и $Tl_3NH_3Cl_3$.

В. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА

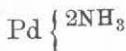
Согласно Бломстранду² хлористое золото соединяясь с аммиаком дает хлорид $AuNH_3Cl$. Роданат золота дает $AuNH_3CHS$.³ К этим двум соединениям должно прибавить следующее: $AuP(C_2H_5)_3Cl$. (Гофман,⁴ Кагур и Гэль⁵). $AuAs(C_2H_5)_3Cl$ (Гофман, Кагур и Гэль), $AuSb(C_2H_5)_3Cl$ (Гофман).

С. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ⁶

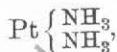
Двухвалентный, но не четырехвалентный, палладий соединяется с аммиаком, образуя основные радикалы



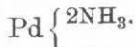
Существование радикала



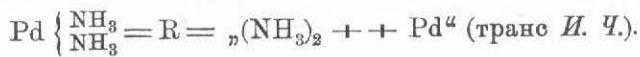
не доказано, но весьма вероятно. Существует несколько соединений палладия изомерных солями



но неизвестно, являются ли они двойными солями палладия или производными радикала



Два изомерных нитрата полученные Лангом делают эту последнюю возможность наиболее вероятной. Я считаю следующие соединения прилежащими радикалу



¹ Willm. Recherches sur le Thallium. Paris, 1865, 28 и 42.

² Blomstrand. Öfvers. af K. Vet. Ak. Förh., 26, 1869, 222.

³ Cleve. Öfvers af. K. Vet. Ak. Förh., 20, 1864, 283.

⁴ Hoffman. Ann. Chem. Pharm., CIII, 1857, 358.

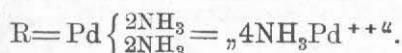
⁵ Cahours und Gal. Journ. f. prakt. Chem., 1870, 460.

⁶ Литература: Vauquelin. Ann. Chem. Phys., 88, 1818, 167. Fehling. Ann. Chem. Pharm., 39, 1840, 116. Kane. Phil. Trans. R. S. London, II, 1842, 275. Fischer. Pogg. Ann., 71, 1847, 431. H. Müller. Ann. Chem. Pharm., 86, 1853, 841. Lang. K. Vet. Ak. Handel., 5, 1864, 12. Croft. Chem. News, 1867, 58.

1) $R\text{Cl}_2$ (желтый) (Фелинг, Фишер и Г. Мюллер); 2) $R\text{Br}_2$ (желтый) (Г. Мюллер); 3) RI_2 (Г. Мюллер, Фелинг); 4) RO_2SO_2 (Г. Мюллер); 5) RO_2SO (Г. Мюллер); 6) $\text{RO}_2(\text{NO}_2)_2$ (Ланг); 7) $\text{RO}_2(\text{NO})_4\text{O}_2\text{Pd}$ (Ланг).

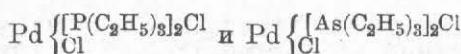
Изомерные соединения неизвестного атомного строения: 1) $\text{Pd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ (красный) (Бокелэн, Фелинг, Фишер); 2) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ (красный) (Г. Мюллер); 3) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$ (красный) (Г. Мюллер); 4) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ (Крофт); 5) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ (Крофт); 6) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{O}_2(\text{NO})_2$ (Ланг получил его прибавлением аммиака к палладонитриту калия). Настоящие соли палладозамина получаются отнятием двух молекул аммиака от соединений палладодиамина.

Палладодиамин



1) $\text{RCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Г. Мюллер); 2) RI_2 (Г. Мюллер); 3) RO_2SO (Г. Мюллер).

Некоторые соединения палладия, содержащие триэтилфосфин и триэтиларсис описаны Кагуром и Гэлем.¹ Формулы их будут:



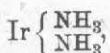
Д. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ

Согласно Скобликову² двуатомный иридий дает с аммиаком два радикала отвечающие платодиамину и, по всей вероятности, платозамину. Соединения четырехатомного, отвечающие платиндиамину также описаны этим же автором. Клаус³ описал аммиачные соединения шестиатомного дииридия.

Соединения иридозамина Скобликов приготовлял из хлорида $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, который получился при действии соляной кислоты на хлорид иридодиамина, следовательно из



путем потери двух аммиаков. По аналогии с соединениями платины я считаю очень вероятным, что иридозамин имеет формулу

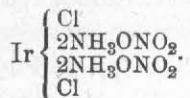


¹ Cahour and Gal. Journ. f. prakt. Chem., (N. F.) **2**, 187, 460.

² Ann. Chem. Pharm., **84**, 1852, 275.

³ Клаус. Beitrage zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854, 90 (см. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 6, 1928, 195).

Хлорид $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ при обработке серной кислотой дает сульфат иридозамина, но Скобликов утверждает, что при действии азотной кислоты он дает хлорнитрат

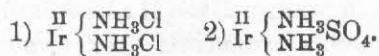


Эта последняя реакция не может быть объяснена, если формула хлорида есть

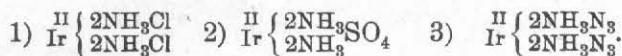


так как в ней нет диаммония. Следовательно формула несколько сомнительна.

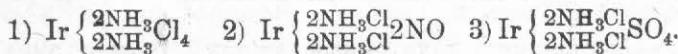
I. Соединения иридозамина:



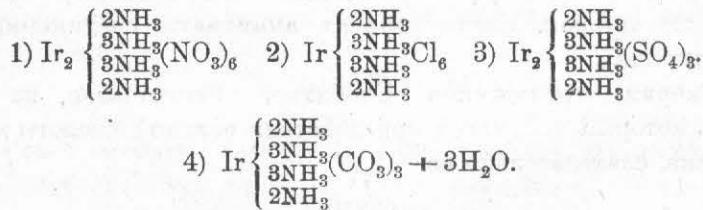
II. Соединения иридодиамина:



III. Соединение иридидиамина:

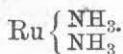


IV. Соединение диiriдитриамина:



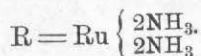
E. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ

Согласно Клаусу¹ двуатомный рутений с аммиаком даст два основания, в которых радикалы имеют состав Ru2NH_3 и Ru4NH_3 . От первого радикала происходит только гидрат $\text{Ru2NH}_3\text{2OH4H}_2\text{O}$, полученный из гидрата Ru4NH_3 (неизвестного в твердом виде) отнятием аммиака. Радикал, вероятно, имеет строение



¹ Клаус. Изв. Академии Наук, IV, 1862, 452.

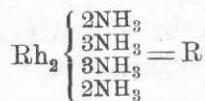
Известны следующие соединения рутендиамина



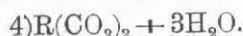
- 1) $RCl_2 + 3H_2O$; 2) $RCl_2Cl_2PtCl_2$; 3) Гидрат; 4) $R(NO_3)_2 + 2H_2O$;
- 5) $RSO_4 + 4H_2O$; 6) $RCO_3 + 6H_2O$.

F. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ

Все известные соединения родия происходят от радикала



или диродидитриамина „ $5NH_3XRhX_2$ “. Они описаны Клаусом¹ и отвечают следующим формулам; 1) RCl_6 ; 2) $R(NO_3)_6$; 3) $R(SO_4)_3 + 3H_2O$;



G. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОСМИЯ

Фреми² сделал наблюдение, что хлористый аммоний с осмитом калия дает кристаллический осадок, состав которого выражается формулой $2NH_4Cl + 2NH_3OsO_2$. Гент и Гиббс³ нашли, что это соединение с четыреххлористой платиной дает двойной хлорид и что хлор его обменяется при реакциях двойного обмена, почему ему и была присуждена формула $Os_4NH_3Cl_9 + 2H_2O$.⁴ Этот взгляд был подтвержден Клаусом⁵ и соединение можно считать хлоридом осмиодиамина.

Четырехатомный осмий тоже способен соединяться с аммиаком. Хлороосмият калия от прибавления аммиака дает бурое соединение „*Osmiumsesquiaxydulammoniak*“ (Берцелиуса). Его формула $Os_2NH_3O_2 + H_2O$ согласно Клаусу,⁶ и с соляной кислотой он дает хлорид, вероятно, формулы $Os_2NH_3Cl_4 + XH_2O$ который имеет большую тенденцию к образованию основных соединений. Интересное соединение найдено Фритцше и Струве,⁷ — османосмивая кислота, которая получается при действии

¹ Клаус. Beitrage zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854, 85.

² Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) 12, 521.

³ Genth and Gibbs. Sillim. Amer. Journ., (2) 25, 248.

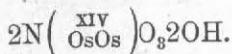
⁴ В настоящее время принята формула $OsO_34NH_3Cl_2$ (И. Ч.).

⁵ Клаус. Изв. Академии Наук, IV, 1863, 176.

⁶ Клаус. Изв. Академии Наук, IV, 1863, 176.

⁷ Fritzsche und Struve. Journ. f. prakt. Chem., 41, 97.

аммиака на осмиеовую кислоту. Это не есть соединение аммиака. Его формула H_2O_2 ($Os_2N_2O_3$), атомно она может быть написана следующим образом:



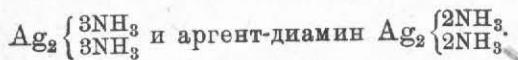
Азот непосредственно соединяется с осмием, как в некоторых соединениях, называемых меркуринитрило соединениями. Наши сведения об этой интересной кислоте очень скучны и на этом основании формула ее сомнительна.¹

Н. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА²

Соли серебра имеют большое сродство к аммиаку, но аммиачные соединения серебра легко разрушаются.

Все известные аммиачные соединения принадлежат трем различным радикалам: Ag_26NH_3 ; Ag_24NH_3 ; Ag_22NH_3 .

Иодид серебра дает с аммиаком соединение Ag_2NH_3 (Rammelsberg. Pogg. Ann., 48, 1839, 169), которое принадлежало бы четвертому радикалу Ag_2NH_3 , но этот иодид очень легко теряет свой аммиак, поэтому его состав очень сомнителен. Вряд ли возможны сомнения в атомных формулах первых двух радикалов. Наверное это аргент-триамин



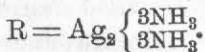
Третий радикал может быть или



или соединения содержащие Ag_2 и $2NH_3$ суть двойные соли серебра с аргент-диамином.

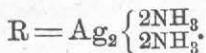
В настоящее время вряд ли возможно определить, которое из этих трех предположений правильно.

1) Соединения аргент-триамина



1) RCl_2 (Isamber. Zeitschr. f. Chem., 4, 1868, 570); 2) $RCl_2Cl_2Ag_2$ (Rose. Pogg. Ann., 20, 1830, 157; Isamber, l. c.); 3) $R2NO_3$ (Rose, l. c., 153).

Соединения аргент-диамина:

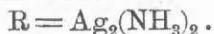


¹ Формула ее $H[NO_3Os]$ (И. Ч.).

² Серебро обычно считается одновалентным элементом, но по моему мнению более правильно принять его за двухатомный металл. При этом я следую примеру Вислиценуса (Ber., 1871, № 1, 68), обозначая хлорид серебра: Ag_2Cl_2 ($Ag = 108$).

1) R₂NO₃ (Mitscherlich. Pogg. Ann., **9**, 1827, 413; Marignac. Ann. d. Mines, **(5)** **12**, 1857, 24); 2) R₂ClO₃ (Wächter. Journ. f. prakt. Chem., **30**, 1843, 331); 3) R₂BrO₃ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **52**, 1841, 95); 4) RSO₄ (Mitscherlich, l. c.; Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 468); 5) RSeO₄ (Mitscherlich. Pogg. Ann., **12**, 1828, 143); 6) RCrO₄ (Mitscherlich, l. c.; Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 468); 7) RS₂O₃ + H₂O (Rammelsberg. Pogg. Ann., **58**, 1843, 298).

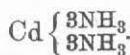
Соединения радикала



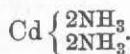
- 1) R(CN)₂ (Weith. Zeitschr. f. Chem., **5**, 1869, 380); 2) R(CNS)₂ (Ibid.);
 3) RPt(CN)₄ (Knop und Schedermann. Journ. f. prakt. Chem., **37**, 1846,
 473); 4) $Ag_4^VI RFe_2(CN)_{12}$ (Gintl. Sitzungsber. d. Ak. d. Wissensch. zu Wien,
 59, 1869, 559); 5) $Ag_4^VI RCo_2(CN)_{12} + H_2O$ (Zwenger. Ann. Chem. Pharm.,
 62, 1847, 177); 6) RSO₄ (Rose, l. c.); 7) RPtCl₆ + H₂O (Birnbaum. Zeitschr.
 f. Chem., **3**, 1867, 520).

I. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ

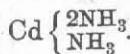
Аммиачные соединения кадмия принадлежат четырем различным радикалам. 1) Кадмий триамин



2) Кадмий диамин

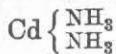


3) Кадмий монодиамин

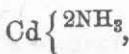


4) Cd 2NH₃.

Четвертый из этих радикалов может быть или кадмий-амин

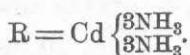


или кадмий-семидиамин



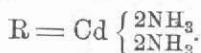
или, возможно, соединения, содержащие один атом кадмия и две молекулы аммиака, суть двойные соли кадмия и кадмий диамина.

Кадмий триамин



- 1) RCl₂ (Schüler. Ann. Chem. Pharm., **87**, 1853, 43); 2) RI₂ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 154; 3) RSO₄ (Rose. Pogg. Ann., **20**, 1830, 152).

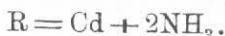
Кадмий диамин



- 1) RBr_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 242); 2) $RSO_4 + 5H_2O$ (Müller. Ann. Chem. Pharm., **149**, 1869, 70); $RSO_4 + 3H_2O$ (Malaguti und Sarzeau. Berz. Arb., 1844, 134); 3) $RCrO_4 + 3H_2O$ (Ibid); 4) RS_2O_3 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **58**, 1843, 298).

Кадмий монодиамин $Cd \left\{ \begin{array}{l} NH_3 \\ NH_3 \end{array} \right. 2BrO_3$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 75).

Соединения содержащие



- 1) RCl_2 (Croft. Berz. Arb., 1843, 154); 2) RBr_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 242); 3) RI_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 154); 4) $R(CNS)_2$ (Meitzendorf. Pogg. Ann., **56**, 1842, 83); 5) $RPtCy_4$ (Martius. Über d. Cyanverb. d. Platinmetalle, Göttingen, 1860, 58);

- 6) $R \left\{ \begin{array}{l} OSO_2O \\ OSO_2O \end{array} \right\} Cd$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **67**, 1846, 256).

J. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

Все известные аммиачные соединения цинка могут быть произведены от четырех различных радикалов.

- 1) $Zn \left\{ \begin{array}{l} 3NH_3 \\ 3NH_3 \end{array} \right.$ цинк триамин,
 2) $Zn \left\{ \begin{array}{l} 2NH_3 \\ 3NH_3 \end{array} \right.$ цинк дитриамин,
 3) $Zn \left\{ \begin{array}{l} 2NH_3 \\ 2NH_3 \end{array} \right.$ цинк диамин,

- 4) $Zn + 2NH_3$ неизвестного атомного строения.

Известны следующие аммиачные соединения цинка.

- I. $R = Zn \left\{ \begin{array}{l} 3NH_3 \\ 3NH_3 \end{array} \right.$ 1) RCl_2 (Isamber. Zeitschr. f. Cem., **4**, 1868, 571);
 2) RI_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 154).
 II. $R = Zn \left\{ \begin{array}{l} 2NH_3 \\ 3NH_3 \end{array} \right.$ 1) $RCl_2 + H_2O$ (Divers. Journ. f. prakt. Chem., **105**, 1868, 316); 2) RSO_4 (Rose. Pogg. Ann., **20**, 1830, 152).
 III. $R = Zn \left\{ \begin{array}{l} 2NH_3 \\ 2NH_3 \end{array} \right.$ 1) $RCl_2 + H_2O$ (Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 470);
 2) RI_2 (Rommelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 154); 3) $RSO_4 + 3H_2O$ (Kane.

Pogg. Ann., **44**, 1838, 470), $\text{RSO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 4) RS_2O_3 (Rammelsberg Pogg. Ann., **58**, 1843, 298); 5) $2(\text{RO}_2\text{IO}_3) \rightarrow \text{ZnOIO}_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **44**, 1838, 564); 6-a) $\text{RCrO}_4 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ (Malaguti und Sarzeau. Berz. Årb., 1844, 134), 6-b) $\text{RCrO}_4 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Bieler. Ann. Chem. Pharm., **151**, 1869, 223), 6-c) $2\text{R}_3\text{CrO}_4\text{NH}_4 \rightarrow 8\text{H}_2\text{O}$ (Malaguti und Sarzeau. Berz. Årb., 1844, 134); 7) $\text{RB}_4\text{O}_7 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ (Büscher. Ann. Chem. Pharm., **151**, 1869, 151). IV. $\text{R} = \text{Zn} \rightarrow 2\text{NH}_3$ 1) RCl_2 (Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 470) 2) RBr_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 242); 3) $\text{R}(\text{CNS})_2$ (Meitzendorf. Pogg. Ann., **56**, 1842, 83); 4) $\text{RPtCy}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Knop und Schnedermann. Journ. f. prakt. Chem., **37**, 1846, 474); 5) $\text{R}(\text{BrO}_3)_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ Rammelsberg. Pogg. Ann., **52**, 1841, 90); 6) RS_2O_3 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 242); 7-a) $\text{RSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 470), 7-b) $\text{R}(\text{SO}_4)_2 \text{ Zn}$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 154); 8) $\text{R}(\text{SO}_3)_2 \text{ Zn}$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **67**, 1846, 256); 9) $\text{R}(\text{CO}_3)_2 \text{ Zn}$ (Favre. Berz. Årb., 1845, 204).

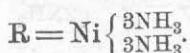
Кроме этих соединений известны следующие, хотя их атомное строение весьма неопределено.

1) Гидрат $\text{OH}[\text{Zn}(2\text{NH}_3)\text{OZnOZn}(2\text{NH}_3)]\text{OH} \rightarrow 11\text{H}_2\text{O}$? (Malaguti. Journ. f. prakt. Chem., **97**, 1866, 511; Müller, ibid., **99**, 1866, 256); 2) $\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_3\text{FeCy}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Bunsen. Pogg. Ann., **34**, 1835, 136); 3) $\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ или ZnNH_3Cl_3 (Kane. Pogg. Ann., **44**, 1838, 470).

К. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИККЕЛЯ

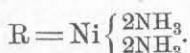
Все известные аммиачные соединения никкеля содержат три различных радикала: никкель триамин, никкель диамин и никкель амин.

Никкель триамин



1) RCl_2 (Rose. Pogg. Ann., **20**, 155; Erdmann. Jurn. f. prakt. Chem., **19**, 1840, 445); 2) RBr_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 182, 243); 3) RI_2 и $\text{R}\overset{\wedge}{\text{I}}_2\overset{\wedge}{\text{I}}_2\text{Ni}$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 159; Erdmann, l. c.); 4) $\text{R}_2\text{FeCy}_6 \rightarrow 9\text{H}_2\text{O}$ (Gintl. Sitzungsber. d. Ak. d. Wissensch. zu Wien, **57**, 1868, 384); 5) RSO_4 (Rose. Pogg. Ann., **20**, 1830, 155); 6) $\text{RCrO}_4 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Malaguti und Sarzeau, l. c.); 7) RS_2O_3 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **58**, 1843, 295); 8) $\text{R}(\text{SO}_3)_2\text{Ni} \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **67**, 1846, 394).

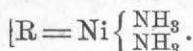
Никкель диамин



1) $\text{R}(\text{CNS})_2$ (Meitzendorf, l. c.); 2) $\text{R}_2\text{FeCy}_6 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ (Gintl, l. c.); 3) $\text{R}(\text{Ni})_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$ (Zwenger. Ann. Chem. Pharm., **62**, 1847, 174);

4) $R(NO_3)_2 \rightarrow H_2O$ (Erdmann. Journ. f. prakt. Chem., **7**, 1836, 262; Laurent. Ann. Chim. Phys., (3) **36**, 1852, 353); 5) $RSO_4 \rightarrow 2H_2O$ (Ibid.); 6) $RS_2O_3 \rightarrow 6H_2O$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **56**, 1842, 307); 7) $R(IO_3)_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **44**, 1838, 563).

Никель амин



1) $R(BrO_3)$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 243); 2) $RNiFeCy_6 \rightarrow 4$ или $9H_2O$ (Gintl. Sitzungsber. d. Ak. d. Wissensch. zu Wien, **57**, 1868, 384); 3) $RPtCy_4$ (Knop und Schnedermann, l. c.).

L. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

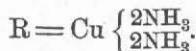
Двуатомная медь, также как и одноатомная, способна давать аммиачные соединения. Известные аммиачные соединения одновалентной меди следующие:

1) $Cu_2 2NH_3Cl_2$ (Ritthausen. Journ. f. prakt. Chem., **59**, 1853, 370); 2) $Cu_2 2NH_3Cl_2 \rightarrow Cu 2NH_3Cl_2 + H_2O$ (Ibid.); 3) $Cu_2 8NH_3I_2$ (Jörgensen. Ber., **2**, 1869, 464); 4) $Cu_2 4NH_3I_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 159; Erdmann, l. c.).

Двуатомная медь не имеет ясно выраженного стремления давать триамин; единственное соединение содержащее триамин суть:

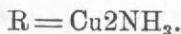
1) $Cu 6NH_3Cl_2$ (Rose. Pogg. Ann., **20**, 155; Erdmann. Journ. f. prakt. Chem., **19**, 1840, 445); 2) $Cu 5NH_3SO_4$ (Ibid.); 3) $Cu 5NH_3Br_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 243).

Диамин соединения меди очень многочислены:



1) $R(OH)_2 \rightarrow 3H_2O$ (Malaguti und Sarzeau, l. c.); 2) $RCl_2 \rightarrow H_2O$ (Kane, l. c.); 3) $RPtCl_4$ (Thomsen. Ber., **11**, 1869, 668); 4) $RI_2 \rightarrow H_2O$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 159; Erdmann, l. c.); 5) $RI_2 \rightarrow I_4$ (Jörgensen. Ber., **2**, 1869, 464); 6) $R(NO_3)_2$ (Kane, l. c.); 7) $R(ClO_4)_2 \rightarrow 2H_2O$ (Roscol. Ann. Chem. Pharm., **121**, 1862, 355); 8) $R(BrO_3)_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **52**, 1841, 93); 9) $R(IO_3)_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **44**, 1838, 563); 10) $RSO_4 \rightarrow H_2O$ (Kane, l. c.); 11) RS_2O_3 (Schweitzer. Journ. f. prakt. Chem., **67**, 1856, 430); 12) Сукцинат $RC_2H_4(CO_2)_2$ (Schiff. Ann. Chem. Pharm., **123**, 1862, 45), 13) Тартрат $RC_2H_4(OH)_2(CO_2)_2$ (Ibid.); 14) Анизат $RO_2C_8H_7O \rightarrow H_2O$ (Ibid.).

Кроме этих соединений, в которых находится диамоний, известно большое число таких, где на один атом меди приходится две молекулы аммиака, но их атомное строение неизвестно.



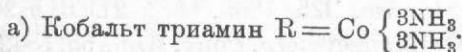
- 1) RCl_2 (Kane, I. c.); 2) RCl_4NH_4 (Ritthausen. Journ. f. prakt. Chem., **59**, 1853, 370); 3) $\text{R}_2\text{FeCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (Bunsen, I. c.); 4) $\text{RPtCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (Knop und Schnedermann, I. c.); 5) $\text{R}(\text{CNS})_2$ (Meitzendorf, I. c.); 6) Ацетат а) $\text{R}(\text{AC})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Schiff. Ann. Chem. Pharm., **123**, 1862, 45), б) $\text{R}(\text{AC})_2$ (Chydenius, I. c.); в) $\text{R}(\text{AC})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 7) RSO_4 (Kane, I. c.); 8) $\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Schiff. Ann. Chem. Pharm., **123**, 1862, 45); 9) $2\text{RCu}_2\text{PO}_4$ (Ibid.); 10) RHASO_4 (Ibid.); 11) Стеарат $\text{R}(\text{St})_2$ (Ibid.); 12) RCO_3 (Favre, I. c.); 13) RSi_2O_5 (Schiff. Ann. Chem. Pharm., **123**, 1862, 45); 14) $\text{RWO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 15) $\text{R}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 16) $\text{RH}(\text{CNO})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Wöhler. Ann. Chem. Pharm., **62**, 1847, 241); 17) Тартрат $\text{RC}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_2$ (Schiff. Ann. Chem. Pharm., **123**, 1862, 45).

Только одно из известных соединений меди содержит монодиамин, а именно: бромид $\text{Cu}_3\text{NH}_3\text{Br}_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 247). Одно соединение можно считать за производное семиамина CuNH_3SO_4 (Kane, I. c.). Некоторые из аммиачных соединений не включены в выше приведенные списки, так как их состав весьма сомнителен. Это цианиды, описанные Дюфуром (C. R., **36**, 1853, 1099) и Гилькенкампом (Ann. Chem. Pharm., **97**, 1856, 218), кобальтицианид $\text{CO}_2(\text{Cy}_{18})\text{Cu}_3 + 4\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, гидрат $3\text{CuO}4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Kane, I. c.), хромат $3\text{CuO}7\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 10\text{NH}_3$ (Malgutti und Sarzeau, I. c.) и фосфаты $3[\text{Cu}(\text{PO}_4)_2] + \text{CuO}4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Schwarzenberg. Ann. Chem. Pharm., **65**, 1848, 157) и $\text{Cu}(\text{NH}_4)_7 3\text{PO}_4 + 3\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (Metzner. Ann. Chem. Pharm., **149**, 1869, 66).

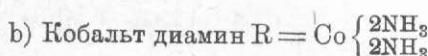
М. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт дает многочисленные радикалы с аммиаком, содержащие двувалентный, четырехвалентный и шестивалентный дикобальт (трехвалентный кобальт, *И. Ч.*). Частью это диамины, частью триамины и частью дитриамины.

I. Основания двуатомного кобальта:

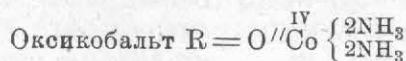


- 1) $\text{RCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) **35**, 1852, 268);
- 2) RBr_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 247); 3) RI_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 158); 4) $\text{R}_2\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) **35**, 1852, 268); 5) RSO_4 (Rose, I. c.).



- 1) RCl_2 (Ibid.); 2) RI_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 158).

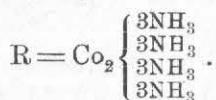
II. Основания четырехатомного кобальта:



- 1) $R_2NO_3 + H_2O$ (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) 35, 1852, 268);
 2) $RSO_4 + 3H_2O$ (Ibid.).

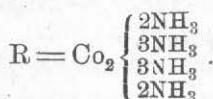
III. Основания шестиатомного дикобальта (трехвалентного кобальта, И. Ч.).

A. Дикобальт триамин (лютеокобальт)



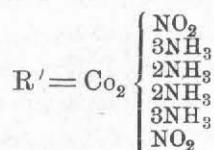
- 1) RCl_6 (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) 35, 1852, 268); 2-a) $R_3PtCl_6 + 6H_2O$, 2-b) $R_3PtCl_6 + 21H_2O$ (Genth and Gibbs. Smitsonian Contribution, 9, 1857, 35); 3) $RCl_6 Cl_6 An_2$ (Ibid.); 4) $R(SnCl_4)_3 + 10H_2O$ (Braun. Ann. Chem. Pharm., 125, 1863, 181) $R(SnCl_4)_3 + 8H_2O$ (Ibid.); 5-a) $RCl_6 Cl_2 HgCl$ (Krok. Några kobaltisalter, Ak. Afhandl., Lund, 1871, 5), 5-b) $RCl_6 Cl_6 HgCl$ (Ibid.); 6) RI_6 (Genth and Gibbs. Smitsonian Contribution, 9, 1857, 35); 7) RBr_6 (Ibid.); 8) $RCo_2 Cy_{12} + H_2O$ (Ibid.); 9) RFe_2Cy_2 (Braun. Ann. Chem. Pharm., 125, 1863, 181); 10) RCr_2Cy_{12} (Ibid.); 11) R_6NO_3 (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) 35, 1852, 268; Krok. Några kobaltisalter, Ak. Afhandl., Lund, 1871, 5; Genth and Gibbs. Smitsonian Contribution, 9, 1857, 35); 12) $RCl_4I_4O_3 + H_2O$ (Krok. Några kobaltisalter, Ak. Afhandl., Lund, 1871, 5); 13-a) $R_3SO_4 + 4H_2O$ (Fremy. Ann. Chim. Phys., (3) 35, 1852, 268), 13-b) $R_3SO_4 + 5H_2O$ (Genth and Gibbs. Smitsonian Contribution, 9, 1857, 35); 14) $RCe_6SO_4 + H_2O$ (Wing. Bull. Soc. Chim., 11, 1870, 202); 15) $R_6SO_3Co_2 + 2H_2O$ (Künzel. Centralblatt, 1858, 195), $R_9SO_3Co_4 + 25H_2O$ (Ibid.), $R_8SO_3Co_4NH_4 + 2H_2O$ (Ibid.); 16) $R(SO_4)_2Cl_2Xaq$ (Krok. Några kobaltisalter, Ak. Afhandl., Lund, 1871, 5); 17) $R_2SO_4Cl_2Pt + Cl_4$ (Ibid.); 18) $RCl_2_2SO_4(HgCl)_2Cl_2$ (Ibid.); 19) $RI_2_2SO_4$ (Ibid.); 20) $R_3CrO_4 + 5H_2O$ (Braun. Ann. Chem. Pharm., 125, 1863, 181); 21) $RCl_2_2CrO_4 + 5H_2O$ (Ibid.); 22-a) $R_3CO_3 + 7H_2O$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., 55, 1842, 247), 22-b) $R_3CO_3 + Co(OH)_2 + 5H_2O$ (Ibid.); 23) $R_3C_2O_4 + 4H_2O$ (Ibid.); 24) $R_2PO_4 + 8H_2O$ (Kane, I. c.), $3R_6H_8PO_4 + 11H_2O$ (Ibid.); 25) $3R_2H_5P_2O_7 + 39H_2O$ (Ibid.).

B. Дикобальт дитриамин



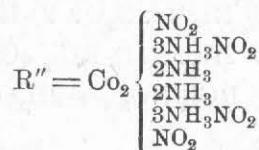
Синонимы: розео-кобальт, пурпурео-кобальт, ксанто-кобальт и флаво-кобальт.

1-a) RCl_6 (Genth and Gibbs, l. c.; Krok, l. c.), 1-b) $\text{RCl}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.); 2) $\text{RCl}_6\text{P} \rightarrow \text{Cl}_4$ (Fremy, l. c.); 3) $\text{RCl}_6\text{P} \rightarrow \text{Cl}_4 \rightarrow 8\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.; Krok, l. c.), $\text{RCO}_2\text{Cy}_{12} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.); 4) $\text{RFe}_2\text{Cy}_{12} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.), 5-a) R_6NO_3 (Fremy, l. c.), 5-b) $\text{R}_6\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.; Krok, l. c.), 5-c) $\text{RO}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$? (Genth and Gibbs, l. c.), 5-d) $\text{RO}_6\text{H}(\text{NO})_5$ (Künzel, l. c.), 5-e) $\text{RCO}_2\text{O}_5(\text{NO}_2)_4(\text{OH})_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Fremy, l. c.) (нитрат фуско-кобальта); 6) $\text{R}(\text{NO}_3)_2(\text{PtCl}_6)_2$ (Krok, l. c.); 7) $\text{R}(\text{NO}_3)_3(\text{HgCl}_3)_3$ (Ibid.); 8) $\text{RClO}_5\text{NO} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 9) Соли ксанто-кобальта (Genth and Gibbs, l. c.)



a) $\text{R}'\text{Cl}_4$, b) $\text{R}'\text{Cl}_2\text{AnCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, c) $\text{R}'2\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;

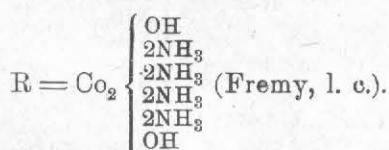
10) Тетранитrito соединения (соли флаво-кобальта)



a) $\text{R}''\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{R}''(\text{NO}_3)_2$, c) $\text{R}''(\text{NO}_2)_2$, d) $\text{R}''\text{SO}_4$;

11-a) $\text{R}_3\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (Fremy, l. c.), 11-b) $\text{R}_3\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.), 11-c) $\text{RH}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 12-a) $\text{R}_6\text{SO}_4\text{Cl}_3 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ (Wing. Bull. Soc. Chim., 11, 1870, 202), 12-b) $\text{R}(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 13) $\text{RCl}(\text{SO}_4)_4\text{HNH}_4 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ (Krok, l. c.); 14) $\text{R}(\text{SO}_4)_2(\text{HgCl}_3)_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 15) $\text{RBr}_2(\text{SO}_4)_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 16) $\text{RI}_2(\text{SO}_4)_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 17) R_3CrO_4 (Braun, l. c.); 18) $\text{R}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.); 19) $\text{RCo}(\text{SO}_3)_6 \rightarrow 9\text{H}_2\text{O}$ (Künzel, l. c.); 20-a) $\text{R}(\text{SO}_4)_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Genth and Gibbs, l. c.); 20-b) $\text{R}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Ibid.); 21) $\text{RCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Krok, l. c., 25). Этот оксалат был впервые получен Гентом и Гиббсом, но они не заметили, что он содержит хлор, который был обнаружен Кроком); 22) $\text{RH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{OH}_2\text{O}$ (Braun, l. c.).

С. Дикобальт диамин (фуско-кобальт)

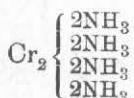


1) $\text{RCl}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{R}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{R}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$.

N. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Шестиатомный дихром соединяясь с аммиаком дает положительные радикалы. Аммиачные соединения хрома были открыты Фреми¹ и более подробно изучены мною.² Некоторые соединения содержащие родан были открыты Морландом³ и их состав исследован Рейнеке.⁴ Я тоже считаю их за аммиачные соединения дихрома. Триамины дихрома неизвестны, известны лишь димоно- и монодиамины:

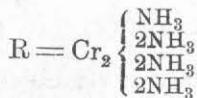
I. Дихромдиамины



(ранее хром тетрамин Клеве).⁵

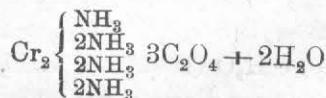
- 1) $\text{RCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{RCl}_2(\text{PtCl}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{R}(\text{HgCl}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{RCl}_2\text{Br}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 5) $\text{RBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; 6) $\text{RBr}_2\text{Cl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{RCl}_2\text{I}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 8) $\text{RI}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$? 9) $\text{RCl}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 10) $\text{RBr}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 11) $\text{RCl}_2(\text{CrO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 12) $\text{RCl}_2(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

II. Дихром-монодиамин



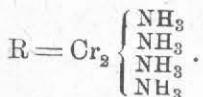
(ранее дихром-гептамин Клеве).

- 1) $2(\text{R}(\text{NO}_3)_6 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{R}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)_8 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $2[\text{RH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_8] + 3\text{H}_2\text{O}$;



(ранее хром-триамин Клеве).

III. Дихром-моноамин



¹ Fremy, l. c.

² Cleve. K. Vet. Ak. Handl., 4, 1866.

³ Morland. Quart. Journ. Chem. Soc., V, 13, 1860, 252.

⁴ Reineke. Ann. Chem. Pharm., 126, 1863, 113.

⁵ Все соединения дихромдиамина и дихроммонодиамина описаны Клеве, l. c.

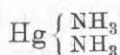
Только несколько двойных роданатов из этого класса открыты Рейнеке. Повидимому, они имеют общую формулу: $\text{Cr}_2\text{Me}_2\text{NH}_3\text{S}(\text{CNS})$, где Me обозначает один атом одновалентного металлического элемента.

О. АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

Одновалентная ртуть так же, как и двухвалентная способны давать аммиачные соединения. Они имеют большую тенденцию переходить в амидо-ртутные соединения. Последние, повидимому, аналогичны ангидро-соединениям диплатиндиамина. Таким образом, некоторые соединения ртути можно рассматривать, как аналогичные ангидро-соединениям диплатиндиамина. Эти соединения ртути, повидимому, содержат ртуть в прямой связи с азотом радикала, совершенно также как мной было указано для осмиевой кислоты (осмиамовой кислоты, И. Ч.). Громадное число соединений, содержащих аммиак, амидо-группу и азот, связанные с ртутью, могут быть расположены в следующем порядке:

I. Соединения двухвалентной ртути $\text{Hg}^{''}$.

a) Аммины или аммиачные соединения $\text{R}'' = \text{Hg}(\text{NH}_3)_2$ или

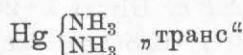


b) амидосоединения $\text{R}' = \text{HgNH}_2$, c) нитрило соединения $\text{R}' = (\text{Hg}^{''})_2\text{N}'$.

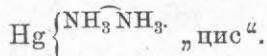
II. Соединения одновалентной ртути $\text{Hg}^{''''}$,

a) Аммины: $\text{R}'' = \text{Hg}_2(\text{NH}_3)_2$, b) амидо-соединения: $\text{R}' = \text{Hg}_2\text{NH}_2$.

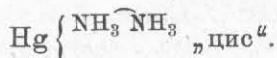
a) Меркураммины. Известно некоторое число соединений содержащих радикал $\text{Hg} - 2\text{NH}_3$, но в настоящее время едва ли возможно определить структуру этого радикала: он может быть аммином



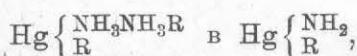
или семидиамином



Последнее мне кажется более вероятным, так как эти соединения образуются прямым присоединением аммиака к солям ртути и как последние, имеют большую склонность к образованию основных солей. Их связь с амидо-соединениями легче объясняется допущением строения



Переход соединения



тогда является следствием образования соли аммония. Соединения



будут следующие:

- 1) RCl_2 (Mitscherlich. Journ. f. prakt. Chem., **19**, 1840, 453); 2) RI_2 (Rose, l. c.; Nessler. Centralblatt, **1**, 1856, 530); 3) $(\text{ROHg})_2\text{O}_2\text{NO}_2$ (Mitscherlich. Pogg. Ann., **20**, 1830, 161; Kane. Ann. Chim. Phys., **72**, 1839, 245), $(\text{RO}_2\text{Hg}_2)_2\text{NO}_3$ (*Ibid.*); 4) $\text{R}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Hirzel. Ann. Chem. Pharm., **84**, 1852, 263); 5) $\text{RSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Millon. Ann. Chim. Phys., (3) **18**, 1846, 402).

Аналогичные соединения, содержащие анилин вместо амиака описаны Шиффом.¹

Некоторые соединения амиака со ртутью содержат только одну молекулу амиака и могут содержать или меркурисемиаммин HgNH_3 или быть двойными соединениями между солью ртути и меркуриаммином. Это следующие соединения:

- $\text{R}' = \text{HgNH}_3$. 1) RCl_2 (Rose, l. c.); 2) RBr_2 (*Ibid.*); 3) RI_2 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 170; Nessler. Centralblatt, **1**, 1856, 530); 4) RCy_2 (Rose, l. c.); 5) $\text{R}_2\text{FeCy}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (Bunsen. Pogg. Ann., **34**, 1835, 139).

b) Амидо-меркури-соединения $\text{R} = \text{HgNH}_2$.

- 1) RCl_2 (Mitscherlich, l. c.); 2) $\text{RCl} + \text{HgCl}_2$ (Millon, l. c.); 3-a) ROHgCl (*Ibid.*), 3-b) $\text{RHg}_2\text{O}_2\text{Cl}$ (Schmieder. Journ. f. prakt. Chem. **75**, 1858, 129), 3-c) $\text{RCl} + 2(\text{ROHgCl})$ (Millon, l. c.), 3-d) $\text{RHg}_2\text{O}_2\text{Cl} + \text{ROHgCl}$ (Schmieder. Journ. f. prakt. Chem., **75**, 1858, 129), 3-e) $4\text{RCl} + \text{ROHgCl}$ (Millon, l. c.). 4) ROHgI (Rammelsberg. Pogg. Ann., **48**, 1839, 170); 5) ROHgCNS (Phillip. Mon. d. Preuss. Ak. d. Wissensch., 1867, 208); 6) $\text{ROHgOH} + \text{H}_2\text{O}$ (Millon, l. c.); 7-a) ROHgNO_3 (Kane, l. c.), 7-b) $\text{ROHgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (*Ibid.*); 8) ROHgBrO_3 (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 85); 9) $\text{ROHgIO}_3 + 2\text{NH}_4\text{IO}_3$ (Millon, l. c.); 10) $\text{ROHgCH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Hirzel, l. c.); 11-a) $(\text{ROHg})\text{SO}_4$ (Kane, l. c.; Millon, l. c.; Hirzel, l. c.; Schmieder. Journ. f. prakt. Chem., **75**, 1858, 129), 11-b) $\text{ROHgNH}_4\text{SO}_4$ (Millon, l. c.), 11-c) $\text{RO}_2\text{Hg}_2\text{NH}_4\text{SO}_4$ (*Ibid.*), 11-d) $(\text{RO}_2\text{Hg}_2)_2\text{SO}_4$ (Schmieder. Journ. f. prakt. Chem., **75**, 1858, 129); 12) $\text{R}_2\text{Hg}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2$ (Hirzel, l. c.); 13) $(\text{ROHg})_2\text{CrO}_4$ (*Ibid.*); 14) $(\text{ROHg})_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Hirzel, l. c.; Millon, l. c.); 15) $2[(\text{ROHg})_2\text{CO}_3] + \text{H}_2\text{O}$; 16) $\text{ROHgNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (Hirzel, l. c.); 17) ROHg_2PO_4 (*Ibid.*); 18) RHgASO_4 (*Ibid.*).

c) Меркурнитрило-соединения $\text{R} = \text{Hg}_2\text{N}$.

- 1) R_2O (Plantamour. Pogg. Ann., **40**, 1841, 115; Veyl. Pogg. Ann., **131**, 1867, 534; Hirzel, l. c.); 2) RCl (Veyl, l. c.); 3) $2\text{RCl} + 4\text{gCl}$ (Mitscherlich, l. c.).

d) Соединения меркуроаммина $\text{R} = \text{Hg}_2\text{NH}_3$.

- 1) RCl_2 (Isamber. Zeitschr. f. Chem., **4**, 1868, 571); 2) $\text{RCl}_2 + \text{HgCl}_2$ (Rose, l. c.); 3) $\text{RBr}_2 + \text{Hg}_2\text{Br}_2$ (Rammelsberg. Pogg. Ann., **55**, 1842, 85); 4-a) $\text{ROHg}_4(\text{NO}_3)_2$ (Mitscherlich, l. c.), 4-b) $\text{R}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$ (Kane, l. c.).

¹ Schiff. Journ. f. prakt. Chem., **89**, 226.

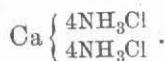
е) Соединения меркуро-амида Hg_2NH_2Cl (Kane, I. c.; Ullgren, I. c.).

Амидо- и нитрило-соединения ртути по составу аналогичны органическим амидо- и нитрило-основаниям, но отличаются от них по химическим функциям, так как азот этих ртутных соединений бывает трех- и пятивалентным. Настоящими аналогиями ртутных соединений я считаю амидо-соединения цинка изученные Франкландом:¹ $Zn(NH_2)_2$; $Zn(C_6H_5NH)_2$; $Zn(C_2H_5NH)_2$; $Zn(NHC_2H_5O)_2$ и $ZnC_2H_5NHCONHC_2H_5Zn$.

Азот, соединяясь с сильно положительными радикалами (напр. $6KH_2N$ и K_3N), не может быть пятивалентным, и эти соединения, отвечая по своему составу органическим основаниям не способны соединяться с кислотами.

Аммиачные соединения других металлов, кроме выше перечисленных, нестойки, но все-таки существуют. Хлорид свинца соединяется с аммиаком, образуя $3PbCl_2 + 4NH_3$ (Розе).²

Согласно Розе² хлориды кальция и стронция соединяются с четырьмя молекулами аммиака, образуя тетрамины:



Бромид кальция поглощает шесть молекул аммиака согласно Раммельбергу³ иодид того же самого металла дает с аммиаком соединения, содержащие шесть молекул аммиака (Изамбер). Изамбер⁴ нашел, что хлористый магний также поглощает шесть молекул аммиака.

Известно только одно аммиачное соединение марганца.



У электроотрицательных металлов (олово, сурьма, висмут и мышьяк) известны также некоторые соединения с аммиаком. $Sn(NH_3)_2Cl_4$ (Розе); $Sn_2NH_3I_2$? (Раммельберг); $Sn(C_6H_5NH)_2Cl_2$ (Шифф); $Bi(C_6H_5NH_2)_3Cl_3$ (Шифф); $(BiC_6H_5NH_2OCl)$ (Шифф); $Sb(C_6H_5NH_2)_2I_3$ (Шифф); $Sb(C_6H_5NH_2)_3Cl_3$ (Шифф); $Sb(NH_3)_3Cl_3$ (Розе); $As(NH_3)_3Cl_3$ (Шифф).

Тесно связаны с аммиачно-металлическими соединениями соединения между хлоридами: олова, титана, золота, железа, сурьмы (и т. д.) и синильной кислотой, ацетонитрилом, хлористым цианом и пр.⁵ все принадлежащие к типу аммиака.

¹ Journ. f. prakt. Chem., 73, 1858, 95.

² Rose, I. c.

³ Pogg. Ann., 55, 1842, 2, 39.

⁴ L. c.

⁵ Cm. Klein. Ann. Chem. Pharm., 78, 86; Wöhler. Ann. Chem. Pharm., 226; Henke. Ann. Chem. Pharm., 106, 231.

В органической химии соединения аналогичные аммиачным редки. Холин, формула которого согласно Штрекеру¹ есть



и может быть некоторые из аммиачных производных этилена, как будто, имеют атомное строение близко примыкающее к аммиачно-металлическим соединениям.

Из этого обзора всех известных аммиачных соединений различных металлов следует:

1) Самое высшее число молекул аммиака, встречающееся соединенным вместе в аммиачных соединениях равно четырем. Тетраммины кальция, стронция и может быть одновалентной меди — единственные представители таких соединений.

2) Триамины дают: кальций, магний, кобальт, никель, цинк, кадмий, серебро, родий, иридий. Медь как будто их не дает.

3) Диаммины дает большинство металлов, например: платина, хром, олово и пр. Дает ли их ртуть, в настоящее время нельзя решить.

4) Следовательно, как правило, более положительные металлы имеют способность соединяться с максимальным числом молекул аммиака, а более отрицательные металлы, подобные платине дают наиболее прочные соединения.

¹ Ann. Chem. Pharm., 148, 1868, 77