

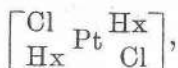
Мононитриты двухвалентной платины.

И. И. Черняева.

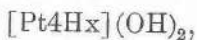
(Из Лаборатории неорганической химии I Ленинградского
Университета).

Статья I.

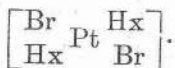
Слишком два года тому назад покойный ныне Лев Александрович Чугаев предложил мне продолжить нашу совместную работу над гидроксиламиновыми соединениями платины¹⁾. Как известно нами было показано, что соединение



полученное еще Alexander'ом²⁾, ведет себя аномально в том отношении, что оно способно, против предсказаний теории, присоединять к себе по две молекулы солей щелочных металлов или одну молекулу $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, образуя очень хорошие соединения, в которых Лев Александрович предполагал присутствие нестойкого иона $[2\text{NH}_2\text{ONPtCl}_4]''$. Лев Александрович нашел, что при действии HBr на основание Alexander'a



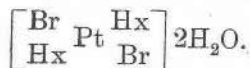
получается тело красного цвета, кристаллизующееся в октаэдрах, непохожее по свойствам на соединение, ожидаемое по теории —



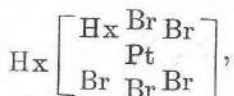
1) C. R. 161, 637; Ж. Р. Ф. Х. О. 51, 211.

2) Lieb. Ann. 246 239.

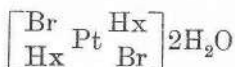
Покойный предложил мне исследовать это явление. Мне удалось показать, что слабая (10%) бромистоводородная кислота реагирует с $[Pt4Hx](OH)_2$ нормально. С хорошим выходом получаются прекрасно образованные кристаллы состава



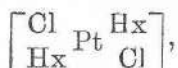
Крепкая HBr (уд. в. 1,52) при непродолжительном кипячении дает вышеупомянутое красное тело состава $2HxPt5Br$. Строение его мы предположительно выразили формулой



то же самое тело получается при действии крепкой HBr на соединение



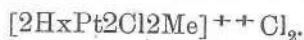
и на хлорид Alexander'a



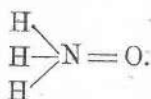
а также, повидимому, при действии на холоду газообразного Br_2 на эти тела в твердом состоянии. При действии HJ , даже слабой, получились черные аморфные продукты, по всей вероятности подобного же строения, газообразный J_2 дал идентичные продукты. Следует отметить два небезынтересных обстоятельства, вытекающие из этих наблюдений, первое, что HBr и, повидимому, HJ окисляют комплексы двухвалентной платины, хотя обычно они являются восстановителями, второе, что, если верна вышеприведенная структурная формула тела $[2HxPt5Br]$, то мы имеем первый комплекс четырехвалентной платины с гидроксиламином, интересный в виду очень большой способности гидроксиламина редуцировать соединения платины до двухвалентного состояния.

Эти результаты я должен был доложить на III Менделеевском Съезде от своего имени под заглавием „О бромгидроксиламиновых соединениях платины“, но по обстоятельствам, от меня не зависевшим, доклад не мог состояться. После смерти

Льва Александровича я счел своим долгом продолжить работу, чтобы выполнить задание любимого учителя. Мои усилия были направлены к выяснению строения соединения $[Hx_2PtBr_5]$. Так как все попытки получить хоть какое-нибудь производное от этого соединения, путем замещения брома или гидроксилamina, привели к отрицательному результату, а метод электропроводности Вернера и Миолати¹⁾ не мог быть применен к данному случаю в виду нестойкости комплекса в водном растворе, то я решил исследовать аналогичные случаи, надеясь получить вещества сходного состава, но более удобные для исследования. Прежде всего я попробовал получить стереоизомер соли Alexander'a — именно *cis*-дигидроксилamin-дихлорплатину, чтобы решить вопрос зависит ли способность давать вышеуказанные двойные соединения и окисляться до $2HxPt5Br$ у гидроксилaminовых неэлектролитов от стереоизомерии или нет. Кроме того мне казалось, что предполагаемая формула строения, данная Львом Александровичем для этих двойных соединений, может быть слегка изменена следующим образом:



На это соображение меня навела работа С. С. Колотова, который доказывал, что гидроксилamin должен иметь строение

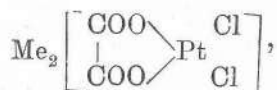


Эта формула дает возможность рассматривать гидроксилamin как тело, обладающее некоторыми свойствами окислов азота, т. е. как промежуточный член ряда $NH_3 - NH_3O - NO_2$. Обладая кислыми свойствами гидроксилamin естественно должен повышать способность комплекса связывать положительные ионы и в некоторых случаях можно было надеяться изолировать соединения типа $[2HxPtX_2 \cdot 2NH_3]$, что было бы доказательством моей формулы строения.

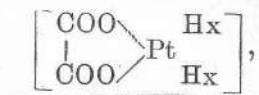
Две воды, кристаллизующиеся с $[2HxPt2Br]$, как будто тоже указывают на возможность существования подобных комплексов, которые могли оказаться более стойкими в случае *cis*

¹⁾ Zeit. phys. Chem. 12, 35; 14, 506; 21, 231; 38, 331.

изомеров. Все попытки прямого получения *cis* изомеров, сделанные ранее нами и другими авторами, не, привели к успешному результату, поэтому я попробовал осуществить классический оксалатный синтез *cis* соединений. Комплекс, наиболее пригодный для моей цели, именно



неизвестен и мне пришлось получить сначала



исходя из калийной соли платовощавелевой кислоты

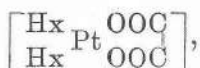


действуя на эту последнюю гидроксиламином на холоду, по рецепту Иергенсена, данному им для подобных случаев¹⁾. При этом получились два продукта — желтые прямоугольные таблички и белые иголки, при чем относительные количества тех и других не удалось варьировать сколько-нибудь закономерным образом, меняя условия. Так как вышеупомянутая реакция должна быть аналогична действию NH_3 на K_2PtCl_4 , то я заподозрил, что желтые кристаллы представляют из себя соль $[\text{4HxPt}] [\text{Pt} (\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, т. е. аналог соли Магнуса $[\text{Pt4NH}_3] [\text{PtCl}_4]$, а белые иголки нужный мне комплекс. Действительно, по реакции $[\text{Pt4Hx}] \text{SO}_4 + \text{K}_2 [\text{Pt} (\text{C}_2\text{O}_4)_2] = [\text{Pt4Hx}] [\text{Pt} (\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{K}_2\text{SO}_4$, я получил с теоретическим выходом вещество по кристаллической форме, цвету и растворимости сходное с желтым веществом.

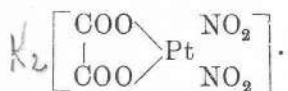
Анализ дал совершенно удовлетворительный результат. Вещество очень мало растворимо в воде, при нагревании с соляной кислотой почти моментально переходит в характерный сиреневый хлороплатинит $[\text{Pt4Hx}] [\text{PtCl}_4]$, но в 25% серной кислоте при нагревании растворяется и выпадает в виде белых иголочек, имеющих тот же процентный состав что и $[\text{Pt4Hx}] [\text{Pt} (\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Из 16% соляной кислоты при осторожном нагревании белый комплекс удастся перекристаллизовать без изменения, при более продолжительном нагревании

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 33, 489 (1886).

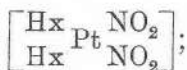
получается тот же сиреневый хлороплатинит $[Pt_4Hx][PtCl_4]$. При кипячении с водой белый изомер переходит мало по малу с количественным выходом в желтые таблички $[Pt_4Hx][Pt(C_2O_4)_2]$. На основании этих реакций я считаю весьма вероятным, что белые иголки имеют формулу строения



вопрос осложняется возможностью аномальной соли платозащавелевой кислоты, как это имеет место для солей K, Na, NH_4 и др. щелочных и щелочноземельных металлов, но эта возможность маловероятна. По всей вероятности мы здесь имеем изомеризацию подобную той, которую Лев Александрович наблюдал в случае сульфидов и изонитрилов платины, с той только разницей, что в данном случае процесс обратим, а изомеризация сульфидов необратимо протекает в сторону образования солей типа Пейроне. Причина подобного явления могла заключаться в тенденции *cis* гидроксиламиновых комплексов типа Пейроне переходить в соли типа Магнуса и, естественно, у меня явилась мысль, взяв другие кислые заместители, попробовать получить хотя бы какой-нибудь гидроксиламиновый *cis* неэлектролит. Для этой цели я воспользовался солью Везз¹⁾

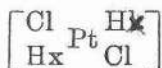


При действии на нее теоретического количества гидроксилamina наблюдается почти моментальное обесцвечивание раствора и, через некоторое время, медленно выпадает обильный осадок желтых игл, имеющий состав



все аналогии заставляют приписать этому веществу *cis* строение.

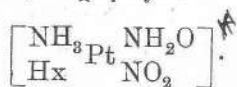
Стереизомер *trans* получается с очень хорошим выходом из соли Alexander'a



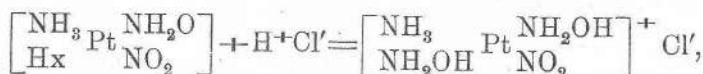
¹⁾ Journ. prakt. Chem. 83, 415; Bull. 27, 480.

и нитрита натрия, он представляет собой чуть желтоватые тонкие иглы, гораздо менее растворимые в воде, чем *cis* изомер.

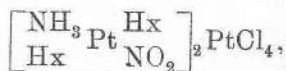
Обрабатывая оба стереоизомера аммиаком, я надеялся получить вышеупомянутые продукты присоединения. При действии небольшого избытка аммиака на *trans* изомер на холоду, получился белый осадок, состоящий из причудливо спутанных тонких нитей, совершенно нерастворимых ни в холодной ни в горячей воде. Чтобы получить вещество в более определенной форме я повторил опыт при нагревании, но получил при этом желтые прозрачные довольно крупные кристаллы уродливой формы. Состав их к моему удивлению оказался точно отвечающим формуле



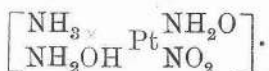
В слабых HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH вещество растворяется почти моментально, без всяких признаков выделения окислов азота по реакции:



от прибавления щелочи выпадает из раствора обратно и в избытке щелочи растворяется, словом получается почти полная аналогия с соединением подобного типа [ClPt4NH₃NH₂]Cl₂, описанным Львом Александровичем¹⁾. Крепкий раствор комплекса в соляной кислоте, от прибавления K₂PtCl₄ выделяет прекрасно образованные темно-красные кристаллы состава:

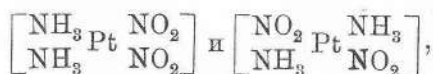


очень похожие на соль типа Клеве [3NH₃PtNO₂]₂PtCl₄, описанную Л. А. Чугаевым и С. С. Кильтиновичем. Обменные реакции совершенно подтверждают строение этой соли, напр. [Pt4NH₃]Cl₂ получается зеленая соль Магнуса: [Pt4NH₃][PtCl₄], с количественным выходом. Белый комплекс дал совершенно те же реакции, что и вещество

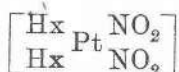


¹⁾ С. Р. 160, 840; С. Р. 161, 699.

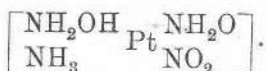
Значит при действии аммиака реакция не пошла в сторону присоединения, как я ожидал, а получилось тоже, что при действии аммиака¹⁾ на



т. е. замещение аммиаком одной нитрогруппы и образование солей типа Клеве. При действии аммиака на *cis* стереоизомер

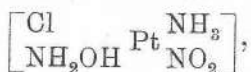


наблюдается сходная картина, при соблюдении известных условий на холоду получается снежно белый комплекс, а при нагревании желтоватое тело, кристаллизующееся в сростках довольно длинных пластинок. Состав их отвечает формуле

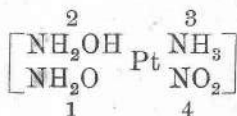


Представляя из себя стереоизомер предыдущего комплекса, это вещество резко разнится от него своей неспособностью переходить, присоединяя водород с положительным зарядом, в ионизованное состояние.

Все попытки получить, исходя из этого комплекса, стереоизомер вышеуказанной соли Клеве потерпели неудачу. Из кислот H_2SO_4 , CH_3COOH , HNO_3 вещество перекристаллизовывается без видимого изменения и растворимо в них так же, как и в чистой воде. Соляная кислота на холоду не производит никакого действия, при нагревании с теоретическим количеством ее вещество переходит, как и следовало ожидать в соединение



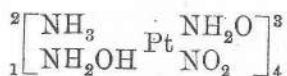
ибо по правилу Иергенсена²⁾ в соединении



¹⁾ Ж. Р. Х. О. 52, 119.

²⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 33, 489.

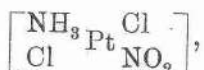
гидроксиламин 1, как находящийся в cis положении к нитро-группе, должен быть более устойчив по отношению к соляной кислоте, чем гидроксиламин 2, находящийся в trans положении. Стереизомер



при действии HCl должен был бы теоретически отщепить аммиак и дать соединение



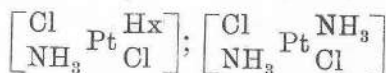
но, повидимому, реакция идет в сторону отщепления обоих гидроксиламинов с образованием кислоты типа Коссы



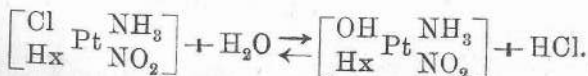
что согласуется с результатами ранее полученными Львом Александровичем совместно со мной. Соединение



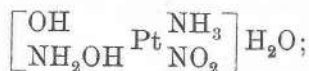
принадлежащее к интересному классу почти неизвестных соединений платины с четырьмя различными заместителями, отличается весьма большой подвижностью хлора: с ляписом реагирует моментально, при перекристаллизации из воды дает сначала белый осадок гидроксосоли и только по мере накопления в растворе HCl начинают выделяться белые иголки исходного вещества. Реакция растворов его сильно кислая на лакмус, что в ряде обыкновенных солей типа Рейзе-Иергенсена, напр.:



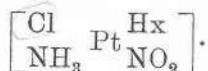
и т. д., совершенно не имеет места, очевидно в водном растворе имеет место равновесие



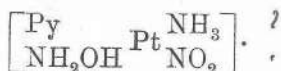
Избыток NaOH вызывает немедленно осадок длинных призм белого цвета состава



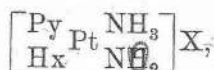
при действии HCl это белое соединение дает обратно желтые иголки



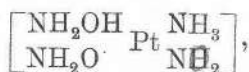
Оба эти соединения легко растворяются в избытке пиридина на холоду, а при нагревании и последующем охлаждении из раствора выделяются белые, крупные, ромбические пластинки состава



Это соединение по теории Вернера должно было бы, соединяя элементы кислоты ~~Hx~~, образовывать соли типа Клеве

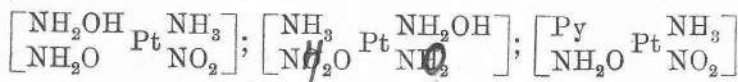


но оно так же, как и комплекс

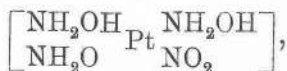


неспособно образовывать соли и не является основанием, приближаясь более к типу неэлектролитов $[\text{A}_1\text{A}_2\text{PtX}_2]$.

Эти три комплекса



и соединение, полученное мной в самое последнее время



представляют интерес со многих точек зрения: прежде всего для них оправдывается старое допущение Жерара, который принимал в комплексных соединениях замещение водородов аммиака и аминов металлом. Если комплексные основания типа $[\text{ZNH}_3\text{PtX}]\text{OH}$, во многом сходны с гидратами окислов

металлов KOH и NaOH, то полученные мной комплексы являются аналогами металлов в свободном состоянии (с точки зрения электронной теории металл в соединении и свободный металл разнятся только зарядом) и реакция



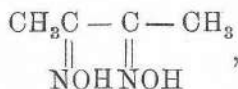
аналогична по этой теории реакции



хотя механизм реакций существенно разнится: в первой реакции положительный заряд сферы отнимается вместе с атомом водорода, а во втором отрицательный заряд переходит с водорода на ион серебра. Наконец эти соединения аналогичны лактамам и лактонам, которые как известно получаются путем дегидратации амидо- и оксикислот, т. е. совершенно сходным путем.

Интересно, как мы увидим далее, что дегидратация имеет место только при определенном положении гидроксиламина относительно нитрогруппы, точно так же, как лактамы и лактоны γ и δ окси- и аминокислоты и не дают α и β . Как известно образование лактонов и лактамов происходит, по теории Байера, вследствие приближения гидроксила или амидогруппы к карбоксилу, точно так же, как приближение гидроксиламина к нитрогруппе ведет к образованию этих аномальных комплексов.

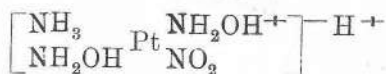
Разница между лактамами, лактонами и моими комплексами в том, что в случае лактамов происходит образование цикла, а в случае комплексов, по всей вероятности, гидроксиламин просто повышает свои кислотные свойства вследствие непосредственной близости нитрогруппы, аналогично диметил-глиоксиму



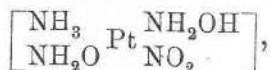
по исследованиям Льва Александровича, представляющему из себя одноосновную кислоту, или пикриновой кислоте, в которой соседство нитрогрупп с гидроксилом настолько повышает кислые свойства последнего, что получается типичная

кислота и т. п. Весьма вероятно, что нитрогруппа должна оказывать такое же влияние на соседний гидроксилламин.

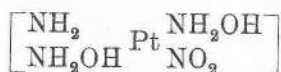
Руководясь этими соображениями я приписываю соединению



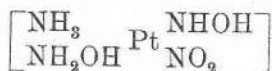
строение



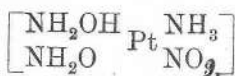
а не строение



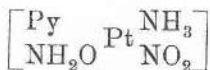
или



хотя, понятно, возможны все три изомера; для



теоретически возможны 5 изомеров, а для



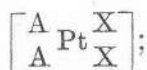
три изомера, если принять для гидроксилламина строение NH_2OH ; для формулы строения NH_2O число изомеров в первом случае равно 2, во втором — 3, в третьем — 2. В самое последнее время я получил подтверждение этим формулам, так как соль $[\text{3HxPtNO}_2]\text{X}$ оказалась способной давать нерастворимый комплекс $[\text{2HxNH}_2\text{OPtNO}_2]$.

Имея шесть комплексов, общей чертой которых было присутствие в них группировки PtNO_2 , а так же соль Льва Александровича и Кильтыновича $[\text{3NH}_3\text{PtNO}_2]\text{NO}_2^1$, я задался вопросом не зависит ли образование этих солей просто от чрезвычайной устойчивости группировки PtNO_2 , а не от изменения упругостей аммиака, как предполагал Лев Александрович, и мое дальнейшее исследование направилось к выяснению этого

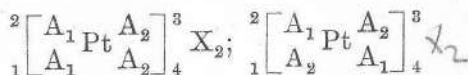
1) Loc. cit.

вопроса, потому что разрешение его в благоприятном смысле позволяло приступить к исследованию весьма интересного класса нитросолей типа Клеве¹⁾. Класс этот, общей формулы $[A_1A_2A_3PtX_4]X_1$ (A обозначает молекулу амина, а X—кислотный остаток), весьма трудно доступен для исследования в случае $X=Cl, Br, J$ и т. д. по нижеследующей причине. Как известно теория Вернера для двухвалентной платины позволяет предвидеть следующие ряды соединений платины с аминами и остатками кислот: I— $Me_2[PtX_1X_2X_3X_4]$; II— $Me[A_1PtX_1X_2X_3]$; III— $[A_1A_2PtX_1X_2]$; IV— $[A_1A_2A_3PtX_1]X_4$; V— $[A_1A_2A_3A_4Pt]X_2$, но она совершенно не дает указаний, какие из этих типов соединений будут наиболее доступными.

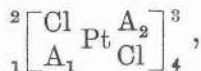
Практика работы с комплексами двухвалентной платины дала четыре закономерности, которые ограничивают разнообразие аминов и кислотных групп, связанных с одним атомом платины, а также и число доступных исследованию стереоизомеров. Первая закономерность, известная со времен исследования Пейроне, формулируется так: при действии аминов на соли типа $M_2[PtX_4]$ получаются главным образом неэлектролиты $[2APt2X]$, которым Вернер приписал cis строение



исключений из этого правила cis строения пока неизвестно, исследования Льва Александровича показали, что и нитриты не являются исключением из этой правильности. Вторая закономерность известна под названием правила Иергенсена—trans отщепления аминов¹⁾ от соединений типа $trans - trans$

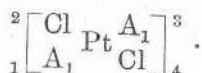


и может быть формулирована в общей форме так: если все четыре места в атоме платины заняты аминами, то при действии HCl, Cl занимает 2 и 4 места или 1 и 3, при чем в общем случае получаются соединения строения



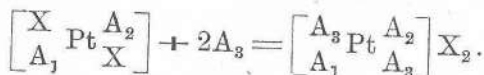
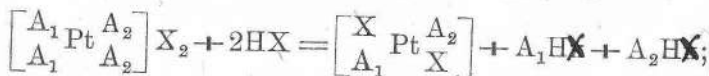
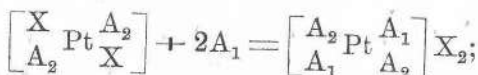
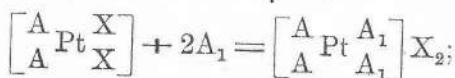
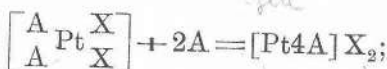
¹⁾ P. T. Cleve: On ammoniacal platinum bases, Stockholm, 1872. — Чураев. Ж. Р. Ф. О. 52 (115).

а в частном

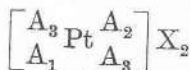


Исключения из этого правила были найдены в последнее время Львом Александровичем для веществ, слабо связанных с платиной — гидразина и ацетонитрила.

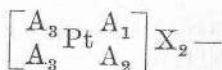
Третья закономерность — хлор, связанный с платиной, вообще склонен нацело замещаться аминами, а четвертая — амины замещают амины, связанные с платиной с величайшим трудом, часто нельзя бывает заместить даже очень слабо связанный амин, каким-нибудь другим с очень большой тенденцией к образованию комплексов с платиной. Эти четыре закономерности легко позволяют осуществить реакции следующих типов:



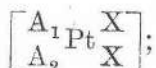
Эти реакции позволяют очень хорошо исследовать соли типа I основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{A}]\text{X}_2$ и для двух разных аминов получить все возможные комбинации и стереоизомеры, но для трех различных аминов стереоизомер



получить легко, а стереоизомер



нельзя. Класс III неэлектролитов — особенно trans изомеры — легко доступен, хотя до сих пор в литературе не известно вполне достоверных случаев cis соединений типа

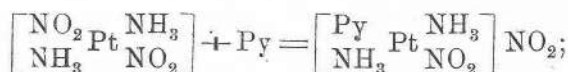


и вообще подавляющее большинство исследований в области двувалентной платины касается соединений I, III и V классов.

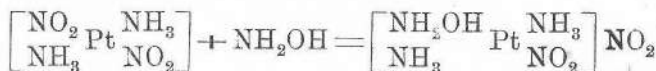
В виду этих закономерностей класс IV, как было сказано выше, трудно доступен даже для простейших комбинаций аминов — тем более интересна была представившаяся мне возможность исследовать различные комбинации аминов и стереоизомеры, возможные по теории Вернера в этом классе. Сначала я попробовал осуществить реакции



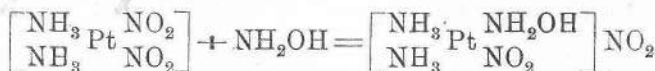
и



но обе эти реакции не пошли гладко и я не добился определенных результатов. Перешедши к реакциям

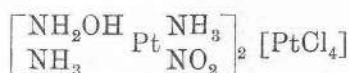


и

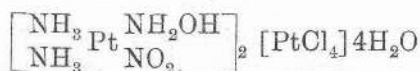


я смог их осуществить при избытке гидроксилamina, примерно в пять раз против теоретического.

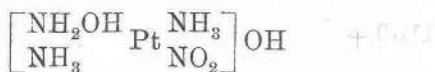
Обе реакции сопровождаются обильным выделением азота. После нейтрализации раствора уксусной кислотой, прибавление K_2PtCl_4 в обоих случаях вызывает осадки соответственных хлороплатинитов типа Клеве:



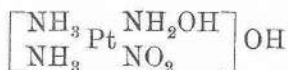
(крупные иголки красного цвета с шоколадным оттенком) и



(темно-красные ромбические пластинки, очень похожие на вышеописанный хлороплатинит $[2\text{HxNH}_3\text{PtNO}_2]_2\text{PtCl}_4$, иногда получающийся с примесью иголок буро красного цвета, представляющих из себя безводный хлороплатинит). Стереизомерные основания



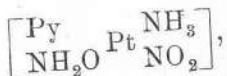
и



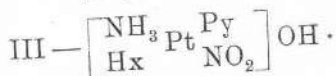
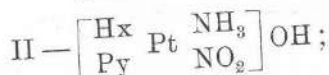
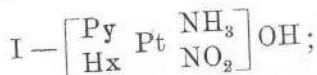
резко разнятся по своей силе — первое основание растворимо в воде, и из соответственных солей едкие щелочи и аммиак не дают никакого осадка, тогда как второе (cis гидроксиламин нитро) основание легко выделяется в виде белого аморфного осадка, довольно хорошо растворимого в горячей воде, по охлаждении выпадающего в белых иголочках, что указывает на гораздо меньшую силу его, зависящую от cis положения гидроксиламина. Слабые основные свойства этого соединения представляют по всей вероятности переход к образованию комплексных металлов (см. выше), подобно тому как в I группе периодической системы гидраты $\text{Ag}(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, обладающие более слабыми основными свойствами, легко выделяют свободный металл, а сильно основные гидраты $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$ и пр. в водном растворе не обладают этой способностью. Так как ряд VI — S; VII — Cl; O — Ag; I — K; II — Ca по валентности совершенно аналогичен ряду $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$; $\text{K}[\text{NH}_3\text{PtCl}_3]$; $[2\text{NH}_3\text{Pt}2\text{Cl}]$ $[3\text{NH}_3\text{PtCl}]\text{Cl}$; $[4\text{NH}_3\text{Pt}]\text{Cl}_2$, то следует ожидать по аналогии повторения некоторых свойств I группы периодической системы солями IV класса комплексов. В случае замещения Cl нитрогруппой и хотя бы частичного замещения аммиака гидроксиламином, следует ожидать более полного проявления этой аналогии. Гидроксиламин, представляя более нестойкое соединение азота чем, аммиак, должен быть более чувствительным к влиянию нитрогруппы чем аммиак, а свойства атома по современным воззрениям сводятся к влиянию положительно наэлектризованных α частиц на электроны, α частицу друг на друга и электронов друг на друга. Комплексное соединение, представляя из себя синтетический атом, построенный из очень грубых сравнительно с электронами частиц, не всегда

понятно будет аналогично атомам элементов. Иногда сходство с атомами поразительно, например для пентаминов платины. Для моего случая аналогия с I группой периодической системы пока обнаруживается в окраске хлороплатинитов, их кристаллической форме, растворимости, силе оснований, способности образовывать комплексные металлы, гидратной воде.

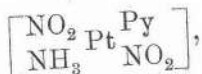
Соединение



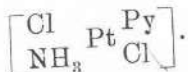
имеющее четыре разных заместителя по аналогии с подобными же соединениями углерода, олова, селена и пр. должно быть смесью двух оптических антиподов, и по разделении их оно должно было бы вращать плоскость поляризации, потому что вероятность, чтобы все четыре заместителя были расположены в одной плоскости, как это принимает Вернер, чрезвычайно мала¹⁾. К сожалению неспособность его давать соли не позволила осуществить разделение антиподов. По схеме Вернера основание $[\text{PyHxNH}_3\text{PtNO}_2]\text{OH}$, должно существовать в трех стереоизомерных формах



Надеясь, что II конфигурация в силу trans положения гидроксилamina будет более сильным основанием, чем I (см. выше), я попытался получить ее исходя из динитрита

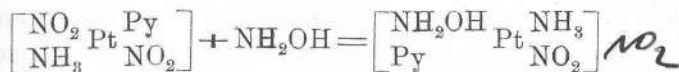


который я получил заменяя нитрогруппой хлор в соли Иергенсена

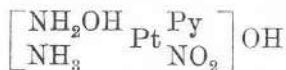


¹⁾ Остромысленский. Ж. Р. Х. О. 42, 611 — 24. Бер. 43, 2768 — 74. Чугаев. О химическом строении комплексных соединений (С. Петербург. 1910 стр. 101).

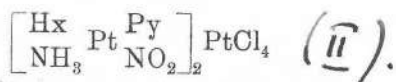
Реакция



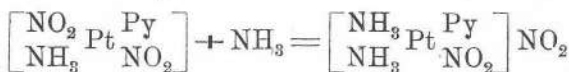
действительно имеет место при избытке гидроксилamina. Основание



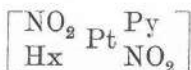
хорошо растворимо в воде; образования комплексного металла я ни разу не заметил. Хлороплатинит



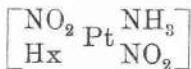
довольно трудно растворим в холодной воде, розового цвета, кристаллизуется в парных сростках ромбических пластинок. Аммиак по реакции



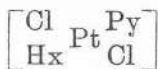
тоже способен замещать одну нитрогруппу в динитрите, хлороплатинит светло-желтого цвета. При попытке заместить нитрогруппу пиридином я потерпел неудачу. Я приготовил еще два динитрита сходного типа:



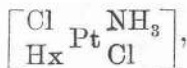
и



путем действия NaNO_2 на соединения



и



но при непосредственном действии NH_3 , Py и Hx мне не удалось перейти к хлороплатинитам Клеве. Мне ни разу не удалось получить хлороплатинитов типа I Рейзе — (образование их мне легко было бы заметить потому, что раствори-

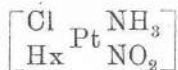
Фрагмент
вставки

мость их в воде сравнительно мала) — и, таким образом, положение об устойчивости группировки PtNO_2 не опровергалось этими опытами, но было очень желательно доказать эту устойчивость положительным результатом получения солей типа Клеве. Я предположил, что причина неудачи заключалась в присутствии свободного иона NO_2 (отщепление по крайней мере одной нитрогруппы я мог доказать во всех случаях действия аминов на динитриты).

Свободная нитрогруппа мешала получить хлороплатиниты Клеве, так как реакция:



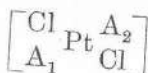
гладко идет только в кислой среде, иначе протекают побочные реакции замещения хлора в K_2PtCl_4 как избытком свободного амина, так и нитрогруппой. Нейтрализация уксусной кислотой для пиридина и гидроксилamina не достигает цели в виду сильного гидролиза их уксуснокислых солей, а более сильных кислот нельзя было применить, так как они окончательно усложняют дело обильным выделением окислов азота из разложившейся нитрогруппы. Нужно было следовательно разрушить эту отщепляющуюся нитрогруппу. Реакции замещения ее гидроксилamiном указывали, что при этом происходит побочная реакция: $2\text{HNO}_2 + 8\text{NH}_2\text{OH} = 5\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Кроме того свойства



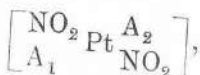
(см. выше) показывали настолько легкую замещаемость хлора, что было интересно получить аналогичные хлориды и провести замещение хлора аминами без неудобств, связанных с присутствием свободной нитрогруппы. Оказалось возможным очень просто заместить одну нитрогруппу в *trans* динитритах действием $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, взяв четыре молекулы его на одну молекулу *trans* динитрита, реакция сопровождается обильным выделением азота, вторая нитрогруппа не замещается хлором даже при довольно большом избытке гидроксилamina и, таким образом, ведет себя совершенно отлично от первой. Соединения общей формулы



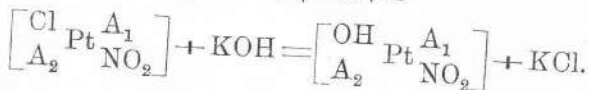
являясь переходными между дихлоридами типа Иергенсена



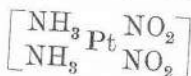
и динитритами



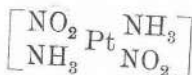
отличаются от них очень большой подвижностью хлора, приближаясь этим свойством к солям ртути, которые, как известно, обладая малой степенью диссоциации в растворе являются переходными формами между настоящими солями и не диссоциированными соединениями типа SnCl_4 , AsCl_3 и проч. С AgNO_3 хлор моментально осаждается. При действии едких щелочей происходит обратимая реакция



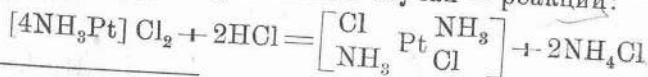
Гидроксиламиновые монохлорнитриты имеют кислую на лавкус реакцию в водном растворе — в то время как соответственные дихлориды и тем более динитриты совершенно лишены этого свойства. Любопытно, что для изомерных динитритов



и

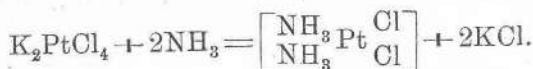


мне удалось показать (см. ниже) большую подвижность нитрогруппы для второго изомера чисто химическим путем, что согласуется также с величинами электропроводности этих комплексов. Эти факты позволяют мне высказать весьма вероятное положение, что между двумя кислыми остатками в комплексе двухвалентной платины в случае их *trans* положения происходит ослабление связи с платиной. Это допущение, представляя собой распространение закономерности Иергенсена на кислые радикалы, позволяет вывести *cis* закономерность Пейроне (см. выше) из *trans* — закономерности Иергенсена¹⁾. Разберем простейший случай — реакцию:



¹⁾ Loc. cit.

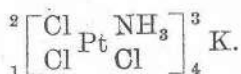
и



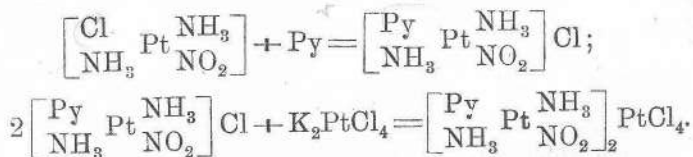
Нет никакого сомнения, что обе эти реакции идут через промежуточные продукты — первая через соль Клеве



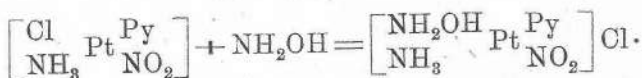
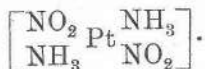
вторая через соль Коссы



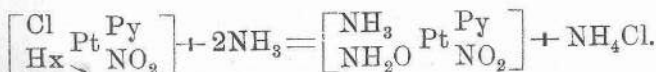
В первом случае при дальнейшем действии соляной кислоты получается *trans* соль II Рейзе, потому что аммиак занимающий место 2; ослаблен *trans* влиянием хлора, а во втором — хлор на месте 2 ослаблен таким же влиянием хлора с места 4, следовательно должна получиться *cis* соль Пейроне. Ослабление хлора под влиянием нитрогруппы чрезвычайно благоприятствует замещению его аминами, что позволило мне осуществить ниже следующие реакции, которые с динитритами гладко провести не удалось.



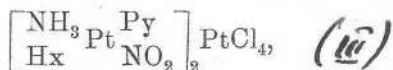
Хлороплатинит — звездчатые сростки розовых ромбических пластинок, хлорид — бесцветные иголки, монохлорнитрит желтые ромбические пластинки, похожие по цвету на соль II Рейзе, а по кристаллической форме на



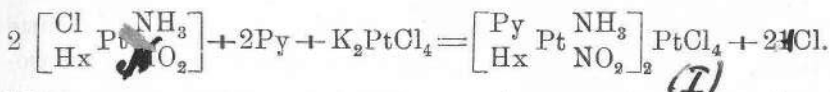
Хлорид и монохлорнитрит — бесцветные толстые иголки.



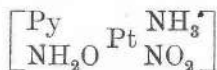
Монохлорнитрит — желтоватые ромбические пластинки, проходящие при выпадении из раствора через коллоидную стадию, при действии на него аммиака раствор застывает в коллоидную желтую массу, похожую на желатину, от прибавления HCl переходящую в раствор. Раствор от прибавления K_2PtCl_4 дает светло-желтый с розовым оттенком осадок хлороплатинита



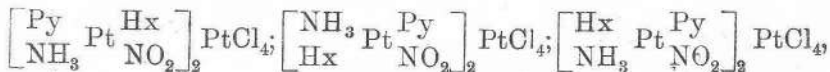
чрезвычайно мало растворимого в холодной и горячей воде; внешний вид сrostки ромбических пластинок, при выпадении проходит через коллоидную стадию.



Монохлорнитрит — светло-желтые ромбические пластинки (в отличие от того же соединения полученного другим путем), при перекристаллизации дающий сначала белый осадок гидроксо-соли, тот же осадок при действии щелочей, в растворе реакция кислая на лакмус. Хлороплатинит кристаллизуется с 2 молекулами воды, розовые ромбические призмы, более растворимые в воде чем оба стереоизомера, описанные выше. Перейти от этого хлороплатинита к соединению

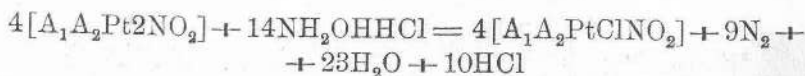


пока не удалось. Три стереоизомерных хлороплатинита:

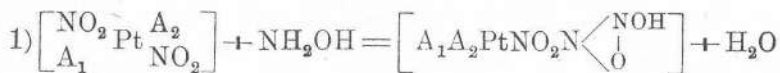


представляя первый известный мне случай тройной стереоизомерии комплексных соединений, подтверждают гипотезу Вернера о плоскостной конфигурации атома платины, проверенную пока только для двух различных заместителей и позволяют надеяться изучить подобную стереоизомерию для комбинации трех произвольно взятых аминов и одной нитрогруппы.

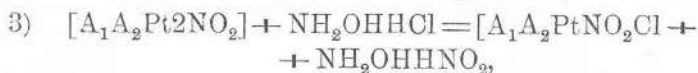
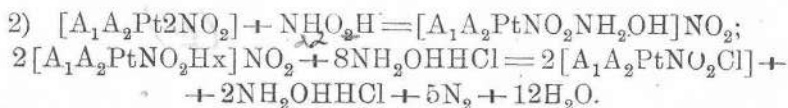
Реакция



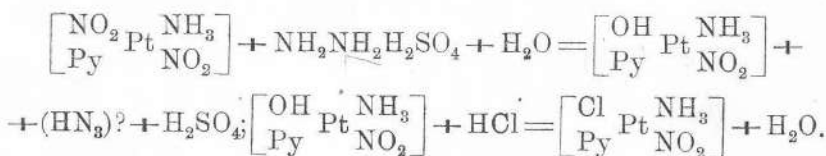
не может протекать по этому уравнению, а совершается по стадиям. Разбить ее на стадии теоретически есть три возможности:



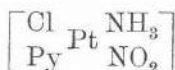
и т. д.



с последующим разрушением $\text{NH}_2\text{OHHNO}_2$. Эти три возможные пути реакции в сущности являются видоизмененной диазореакцией и я имею некоторые основания полагать, что реакция идет одновременно по всем трем путям, но главным образом (для трансдинитритов) по второму пути. Так как по уравнению требуется очень много хлористоводородного гидросиламина для полного разрушения нитрогруппы, то я из экономических соображений попробовал заменить его серно-кислым гидразином, руководясь той мыслью, что NH_2 группа гидразина должна диазотироваться с меньшим успехом, чем гидросиламин. Пока я получил определенные результаты для трех реакций с $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

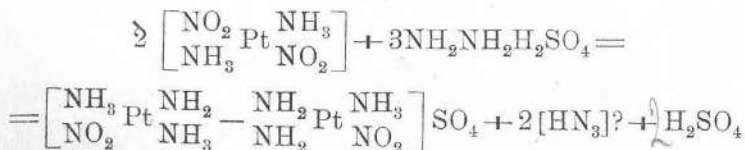


Хлорид

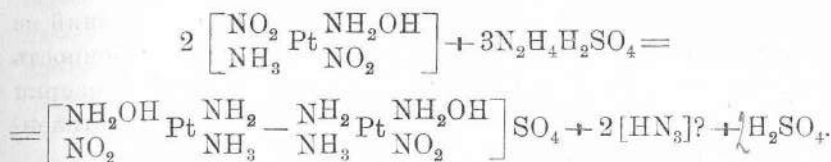


получился тождественным с описанным выше.

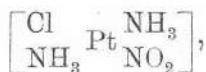
I.



II.



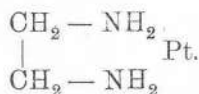
При действии HCl на сульфат I количественно получается



а на сульфат II



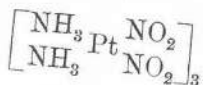
BaCl₂ дает тот же эффект, сульфат I представляет из себя бесцветные, неправильной формы пластинки, показатель преломления их близок к показателю преломления воды. Растворимость в воде настолько мала, что BaCl₂ с трудом реагирует, образуя осадок BaSO₄. Сульфат II выпадает в виде мелких иголочек, тоже бесцветен, растворимость его несколько выше, чем сульфата I. К сожалению не удалось получить никаких других солей этих интересных оснований, так как при действии на них Ba(OH)₂ происходит редукция до платины. Интересно, что ход изменения растворимости и самая растворимость близки к сульфатам Ba и Sr, Sr соответствует сульфат II, а Ba — I и сила соответственных оснований должна иметь тот же ход изменения, ибо введение гидроксиламина в комплекс понижает его основные свойства (см. выше). Оба сульфата принадлежат к классу гидразиновых соединений¹⁾, в которых молекула гидразина занимает не одно а два координационных места и в этом отношении подобны 1—2 и 1—3 диаминам, с той разницей что диамины образуют с атомом платины циклические группировки²⁾ типа



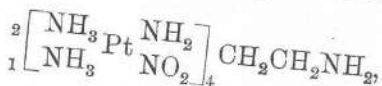
1) Л. А. Чугаев. Исследов. в обл. компл. соед. Москва 1906. Journ. f. prakt. Ch. N. F. 75, 153; 76, 88; Ber. 39, 3190; 40, 181, 1973.

2) Л. А. Чугаев. Ж. Р. Х. О. 51, 196.

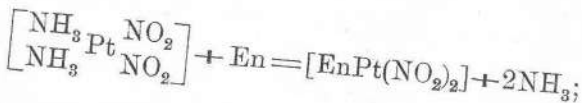
Тенденция к образованию таких циклов настолько велика, что до сих пор неизвестно напр. для этилендиамина исключений из этого правила циклов. Приняв в соображение эту особенность этилендиамина, я предпринял *experimentum crucis* для проверки устойчивости последней нитрогруппы. При действии этилен-



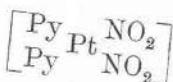
я рассчитывал через мимолетное образование промежуточного продукта



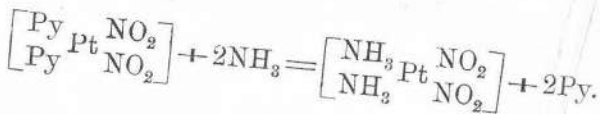
получит замыкание кольца на месте 4 и полное вытеснение нитрогруппы с образованием иона $[\text{EnPt}2\text{NH}_3]$ который легко можно было бы обнаружить. Вторая возможность — замыкание кольца на месте 2, с вытеснением аммиака, казалась мне маловероятной. К моему крайнему удивлению реакция пошла совершенно аномально:



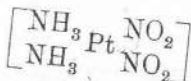
получилось вытеснение аммиака нацело с образованием En -динитрита. Таким образом эта реакция показала, что нитрогруппы в *cis* положении обе устойчивы, проверка на примере



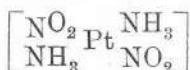
привела к тому же выводу, реакция в этом случае течет по тому же шаблону:



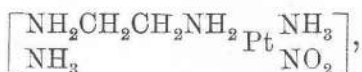
Интересно, что гидразинсульфат действует на



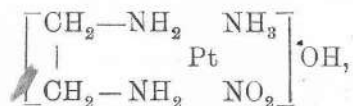
совершенно иным образом, чем на *trans*, давая хорошо образованный комплекс, в котором нет ни гидразина, ни серной кислоты, и строение которого пока не удалось определить. Действие этилендиамина на



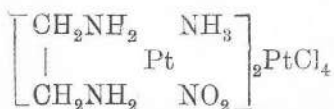
было для меня интересно по многим соображениям, во первых для сравнения с динитритом *cis*, во вторых я надеялся изолировать промежуточный продукт



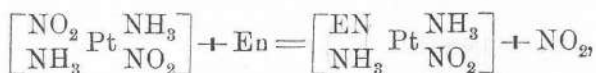
важный тем, что при окислении его до четырехвалентной платины автоматически получился бы представитель неизвестного класса *cis* тетраминов. Но реакция между этилендиамином и *trans* динитритом протекает весьма быстро с выделением аммиака и образованием основания типа Клеве



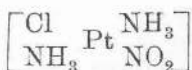
которое дает очень хорошо образованный хлоро-платинит



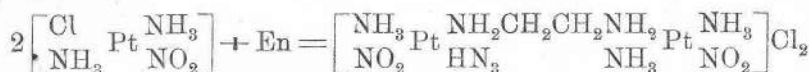
довольно легко растворимый в воде обычного вида. В первую фазу вероятно получается путем замещения NO_2 вышенаписанный ациклический этилендиамин мононитрит по ур-нию



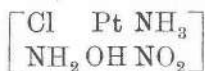
а затем цикл замыкается с выделением NH_3 . Реакция замещения хлора в



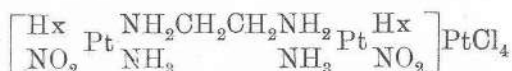
этилендиамином протекает несколько иначе: при осторожном действии этилендиамина имеет место ур-ние:



(хлорид довольно трудно растворим в воде, белого цвета). Обменным разложением с K_2PtCl_4 получается хлороплатинит бледно розового почти белого цвета, растворимый в воде гораздо труднее, чем $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]_2\text{PtCl}_4$ кристаллизующийся в сростках плоских иголок или квадратных тонких пластинках. При очень долгом кипячении хлорида с избытком этилендиамина выделяется аммиак и прибавление K_2PtCl_4 , после нейтрализации раствора соляной кислотой, вызывает характерный осадок $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]_2\text{PtCl}_4$, который почти всегда сопровождается примесью $[4\text{NH}_3\text{En}2\text{Pt}2\text{NO}_2]\text{PtCl}_4$, на



этилен-диамин действует аналогичным образом, давал

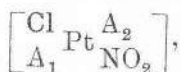


(более темно окрашенный, чем соответственный диаммиачный хлоро-платинит).

Таким образом удалось получить исключения из правила циклов для этилендиамина и показать, что замыкание цикла не всегда „происходит в момент образования комплекса“, как полагал Лев Александрович¹⁾, а может происходить уже впоследствии; с другой стороны действие этилендиамина на стереоизомерные динитриты $[2\text{NH}_3\text{Pt}2\text{NO}_2]$ напоминает „*mutatis mutandis*“ правило академика Н. С. Курнакова о действии тиомочевины на стереоизомеры *cis* и *trans*. На основании всей совокупности и приведенных фактов ясно, что взаимодействие между трансдиамин-динитритом и этилендиамином не может

1) Loc. cit.

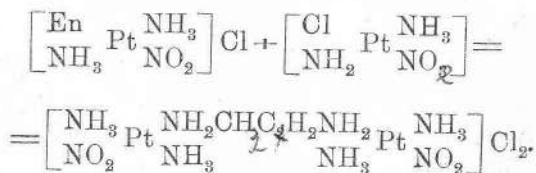
совершаться через предварительное замещение аммиака, что доказывает большую подвижность нитрогруппы в транс соединениях по сравнению с *cis*. Trans неэлектролиты платины вообще более устойчивы чем *cis* и, по всей вероятности, эта устойчивость зависит от большей подвижности кислых заместителей в *trans* конфигурации, так как эта подвижность носит обратимый характер, приближающий *trans* комплексы к обычным электролитически диссоциирующим солям, которые кажутся более устойчивыми по сравнению с комплексными соединениями именно в силу обратимости их распада на ионы. Соединения общей формулы:



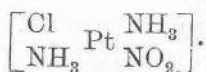
представляя из себя скорее соли оснований: $\text{A}_1\text{A}_2\text{PtNO}_2\text{OH}$, чем неэлектролиты, требуемые по теории Вернера, по скорости реакций замещения хлора приближаются к обычным ионным реакциям, и я ставлю образование аномальных комплексов этилен — диамина в прямую связь с особой подвижностью хлора, так как благодаря ей мономолекулярная реакция



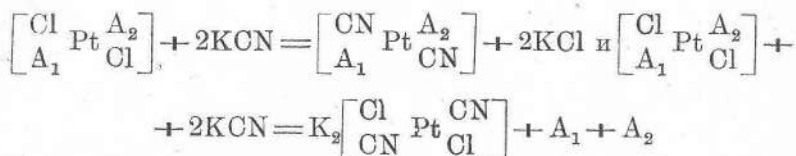
имеет несравненно меньшую скорость, чем бимолекулярная



Нитрогруппа, обладая более прочной комплексной связью с платиной, чем хлор, замедляет вторую реакцию, поэтому динитрит и образует только циклическое соединение. Также подвижность хлора доказывается реакциями с KCN и $(\text{COOH})_2$, пока исследованными для

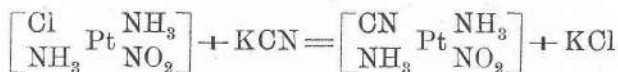


Дианистый калий, благодаря громадной тенденции группы CN образовывать комплексы, действует на соединения платины разрушающим образом, т. е. циан замещает радикалы связанные с платиной безразлично от их кислого или основного характера. Другими словами скорости напр. двух реакций:

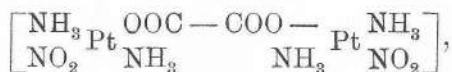


сравнимы между собою, что ведет к получению смеси продуктов реакции, весьма затрудняя исследование дианистых комплексов.

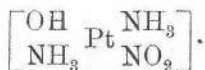
Реакция



протекает с почти теоретическим выходом (моноцианид белого цвета очень мелкокристаллический), приближаясь к обычным реакциям солевого обмена. Интересно, что щавелевая кислота, обычно образующая циклы в комплексных соединениях, ведет себя аналогично-этилен диамину, образуя комплекс

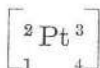


строение которого показывает, что в данном случае реакция протекает по обычному типу нейтрализации, с той только разницей, что без нагревания она идет очень медленно (комплекс получается действием $(\text{COOH})_2$ на раствор



Результаты работы могут быть представлены нижеприводимой таблицей, показывающей взаимные переходы между веществами. Стрелки проведенные пунктиром показывают сложный переход с рядом промежуточных продуктов.

что здесь имеется явление чисто молекулярного характера, на подобие, напр. необыкновенной устойчивости хлора в пентаминах Л. А. Чугаева или „стерических препятствий“ в химии углерода. Слишком большое разнообразие комплексов, полученных мною, заставляет меня считать эту первую возможность мало вероятной. Скорее всего эта устойчивость зависит от самого центрального атома платины и характерна для его двувалентного состояния. Можно найти много аналогий этому явлению, напр. для углерода группа CONH_2 является стойкой, а группировка $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ имеет эфемерное существование, точно также и группировки $\text{C}(\text{OH})_3$ и $\text{C}(\text{OH})_2$; двуосновные кислоты гораздо легче диссоциируют по уравнению: $\text{H}_2\text{R} = \text{H}^+ + \text{HR}^-$, чем по уравнению $\text{H}_2\text{R} = 2\text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, то же самое справедливо для электролитической диссоциации воды и т. п., такое толкование этой правильности я считаю наиболее вероятным. Наконец устойчивость нитрогруппы может зависеть от стереохимических причин: в отличие от углерода в атоме двувалентной платины



положение 3 неравноценно относительно места 1 положениям 2 и 4, что доказывается существованием *cis* и *trans* изомерии. Не исключена возможность, что одно из положений, напр. 1, отлично от других трех и это отличие, будучи очень ничтожным для Cl, Br, I, NH_3 , Pu и проч., может сказаться очень сильно для нитрогруппы. Понятно до сих пор полученные результаты не дают возможности окончательно исключить ни одного из трех допущений, это будет задачей дальнейшего исследования, которое и продолжается в самых разнообразных направлениях.

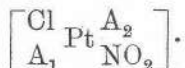
Выводы.

- 1) Впервые получены стереоизомеры для класса нитросолей типа Клеве, интересные тем, что представляют первый случай стереоизомерии для трех и четырех различных заместителей, связанных с атомом платины.
- 2) Число полученных стереоизомеров подтверждает схему Вернера.

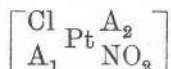
3) Путем разделения на оптические антиподы оснований $[A_1A_2A_3PtNO_2]$ он представляется возможным окончательно проверить плоскостную конфигурацию атома платины, данную Вернером.

4) В полученных соединениях чрезвычайная устойчивость последней нитритной группы представляет закономерность.

5) Дан общий способ получения смешанных нитро-хлоросоединений типа Рейзе-Иергенсена общей формулы

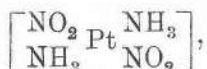


6) Подвижность хлора в соединениях

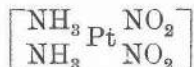


чрезвычайно велика и приближается к подвижности хлора внешней сферы.

7) Реакция с этилендиамином показывает, что подвижность нитрито группы гораздо более в соединениях



чем в изомере



8) На основании 6 и 7 можно сделать допущение, что закономерность Иергенсена распространяется на кислые радикалы.

9) Cis закономерность Пейроне является следствием trans закономерности Иергенсена.

10) Приближение гидроксилamina к нитрогруппе понижает основные свойства комплекса.

11) Во многих случаях комплексные основания сходны с металлическими.

12) Найдены исключения из правила циклов для этилендиамина и щавелевой кислоты.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Директору Платинового Института академику Николаю Семеновичу Курнакову за благожелательную критику моей работы и моим товарищам по лаборатории за живой интерес, с которым они следили за ходом исследования. Но более

вре́го я обязан моему трагически погибшему учителю, Льву Александровичу Чугаеву, под руководством которого я приобрел опыт в этой области комплексных соединений. Беседы с ним навели меня на исследование многих вопросов и настоящая тема явилась продолжением, правда неожиданным, моей дипломной работы: „О гидроксиламиновых соединениях платины“. Желание почтить память незабвенного учителя работой в его области помогло мне преодолеть немало трудностей и я надеюсь даст мне силы закончить исследование.
