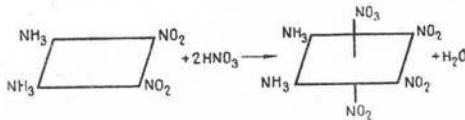


И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. В. БАБАЕВА

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ ЦИС- И ТРАНС-НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Окисление комплексов двухвалентной платины, как было установлено рядом исследований в этой области, сводится к появлению новой координаты, на которой, в зависимости от характера окислителя и условий опыта, располагаются один или два заместителя. В качестве окислителей для платиновых комплексов применялись перекись водорода, марганцевокислый калий, галоиды, персульфат аммония, азотная кислота и др. Одна из недавних работ в этой области принадлежит И. И. Черняеву.¹ Автор подверг обследованию реакцию нитрования цис-неэлектролитов двухвалентной платины азотной кислотой, с целью выяснения механизма нитрования. Оказалось, что в основном реакция нитрования сводится к реакции типа Виланда, т. е. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{CH}_2\text{NO}_2 - \text{CH}_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. В результате получаются комплексы четырехвалентной платины, где на вновь возникшей ординате располагаются, нужно думать, в транс-положении, группы $\text{NO}_2 - \text{NO}_3$. Так например, цис-динитрат превращается в тринитронитрат (фиг. 1).



Фиг. 1.

При окислении соли Пейроне $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и цис-нитрохлорида $(\text{NH}_3)\text{NO}_2\text{ClPt}$ тою же азотной кислотой было обнаружено любопытное явление миграции внутрисферных заместителей, каковым является в одном случае хлор, а в другом — амиак.

Природу этой миграции точно установить не удалось, и на настоящую работу следует смотреть, как на попытку приблизиться к разрешению этого вопроса. Кроме того, в задачу настоящей работы входило также исследование процесса нитрования транс-неэлектролитов двухвалентной платины. Стоит отметить, что по приведенному выше типу нитруются только неэлектролиты. При нитровании электролитов, например, нитрата 1-го Рейзе, был обнаружен другой ход реакции, ведущий к образованию нитрозо-нитрата, и этот ход И. И. Черняев предположительно изображает следующим образом:



¹ Изв. Инст. по изуч. платины, 8 (1931).

При этом наряду с нитрозо-нитратом получается так же и динитросоединение, его изомер $(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Следовательно, процесс нитрования ведет к возникновению новой ординаты с различными заместителями. В одном случае NO , а в другом NO_2 .



Одним словом, реакция нитрования в зависимости от условий и природы нитруемого комплекса протекает различными путями.

Так, кипячением транс-динитрита двухвалентной платины с HNO_3 Клеве получил динитрат-*o*-динитрит $(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$, а при окислении цис-динитрита И. И. Черняев получил иное соединение, а именно



При процессе нитрования концентрация азотной кислоты безусловно должна играть немаловажную роль, направляя его по тому или другому пути, так как HNO_3 , в зависимости от ее концентрации, имеет различную структуру и различную окисляющую способность.

И. И. Черняев производил нитрование комплексов азотной кислотой уд. в. 1.42, т. е. содержащей 30.20% воды, и поэтому для объяснения явления миграции внутрисферных заместителей естественно возникло предположение, что, может быть, присутствие воды и способствует в какой-то мере отрыву этих внутрисферных групп от одних молекул и перемещению их во внутреннюю сферу других. Поэтому во всех наших ниже описанных опытах нитрование велось почти безводной азотной кислотой.

Безводная азотная кислота получалась троекратной перегонкой в вакууме концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1.42) из смеси с концентрированной серной кислотой (уд. в. 1.84).

Последняя перегонка шла под давлением 15—20 мм при температуре бани в 40°. Приготовленная таким образом кислота имела уд. в. 1.5134 при 15°, что соответствовало содержанию HNO_3 в 99.46%.

Несмотря на все предосторожности, однако, избежать частичного разложения HNO_3 не удалось, и кислота была окрашена в слабожелтый цвет.

При действии HNO_3 на соль Пейроне можно наблюдать интересную картину изменения цвета соли по мере ее окисления. Уже от паров кислоты вся соль сверху приобретала зеленую окраску, которая при приливании кислоты переходила в темнозеленую и, наконец, в темную, почти черную. При этом масса сильно разогревалась и бурно выделялись окислы азота. При приливании избытка HNO_3 вся масса более спокойно превращалась в белые кристаллы.

Этот белый продукт сравнительно плохо растворим в приливающейся HNO_3 . Он отсасывался на воронке со стеклянным дном, промывался HNO_3 уд. в. 1.5134 и высушивался до постоянного веса в эксикаторе над серной кислотой и едким кали. Сухой продукт имел слегка желтоватый цвет, хорошо растворялся в воде. Реакция раствора сильно кислая. Выход 72.97% от теоретического.

Анализ кристаллов соответствовал соединению состава



0.0972 г дали 0.0463 г Pt, т. е. 47.29%; теор. — 47.82%
0.1288 » » 0.0610 » » 47.51 » » — 47.82
0.0950 » » 0.0452 » » 47.57 » » — 47.82
0.1282 » » 0.0928 » AgCl, » 17.90 » Cl ₂ — 17.38
0.0997 » » 12.2 см ³ N ₂ при t = 220°C, P = 747.2 мм, т. е. N ₂ = 13.63%; теор. N ₂ = 13.73%

При перекристаллизации из разбавленной азотной кислоты мы не получили уже исходного нитро-нитрата, а хорошо образованные сростающиеся призмы желтоватого цвета состава, соответствующего три-нитрохлориду, который был выделен И. И. Черняевым при окислении соли Пейроне азотной кислотой уд. в. 1.42.

0.0900 г дали 0.0458 г Pt, т. е. 50.88%; теор. — 51.21%
0.1236 » » 0.0631 » » 51.04 » » — 51.21
0.1074 » » 0.1227 » AgCl » 28.21 » Cl ₂ » — 27.91
0.1100 » » 11.3 см ³ N ₂ при t = 19.6°, P = 748.9 мм; N ₂ = 11.53%; теор. N ₂ = 11.05%

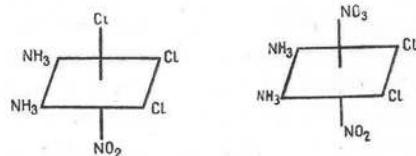
Очевидно, присутствие воды в HNO₃ вызывало миграцию хлора. Чтобы быть окончательно уверенным, что это так, мы перекристаллизовали (NH₃)₂NO₂NO₃Cl₂Pt прямо из воды, и полученные результаты подтвердили сделанное предположение, так как анализы и форма кристаллов точно соответствовали трихлориду:

0.0417 г дали 0.0217 г Pt, т. е. 51.31%; теор. — 51.21%
0.0695 » » 0.0359 » » 51.65 » » 51.21
0.0739 » » 0.0841 » AgCl, » 28.14 » Cl ₂ » 27.91

Выход этого трихлорида при перекристаллизации из воды — 21.4%. Прибавление к воде хлористого калия вызвало увеличение выхода до 47%. Следовательно, введение хлор-иона ведет к замещению NO₃-группы на хлор, что вполне естественно.

Что касается конфигурации полученных дихлорнитро-нитрата и трихлорида, то на основании способа их получения можно заключить, что они имеют структуру, представленную на фиг. 2. Маточный раствор от дихлор-нитро-нитрата был упарен с расчетом выделить из него еще некоторое количество дихлор-нитро-нитрата, но попытки получить из раствора кристаллы не увенчались успехом.

При стоянии в эксикаторе над серной кислотой и едким калием раствор принимал желатинозную консистенцию, что наводило на мысль, что в нем содержится какой-то побочный продукт нитрования соли Пейроне. Из этой желатинозной массы один раз удалось, подобрав нужные соотношения метилового спирта и эфира, высадить очень небольшой белый осадок, анализ которого не указал на что-либо определенное; весьма возможно, что это трихлорид, загрязненный желатинозным раствором.



Фиг. 2.

0.0846 г дали 0.0459 г Pt, т. е. 54.25%; теор. для трихлорида — 51.21%
0.0569 » » 0.0303 » AgCl, » 23.25 » Cl ₂ , » 27.21%
0.0248 » » 0.0233 » » 23.24 » » 27.21

Желатинозная масса затем была выпарена на водяной бане досуха, так как хотелось иметь хотя бы приблизительные анализы, если не для окончательных, то хотя бы предположительных суждений о составе этого продукта. Высушеннная масса представляла чрезвычайно гигроскопичный лимонно-желтый порошок, раствор которого с 1-м Рейзе, как и невыпаренная желатинозная масса, не давал никакого осадка. Поэтому естественно отпало появившееся в начале предположение, что мы имеем дело с какой-то комплексной кислотой.

Состав этого гигроскопичного порошка оказался нижеследующий:

0.1648 г дали 0.0827 г Pt, т. е. 50.18%
0.1543 » » 0.0766 » » 49.87
0.1075 »] » 0.0629 » AgCl, » 14.48% Cl ₂
0.1075 » » 0.0619 » » 13.83 »

При растворении в воде и упаривании раствора над H₂SO₄ выпали бородавчатые кристаллические скопления, состав которых указал на то, что мы имеем дело с загрязненным трихлоридом:

0.1084 г дали 0.0566 г Pt, т. е. 52.21%; теор. — 51.21%;
0.1040 » » 0.0541 » » 52.02 » » — 51.21
0.0934 » » 0.0995 » AgCl, » 26.35 » Cl ₂ ; » — 21.91

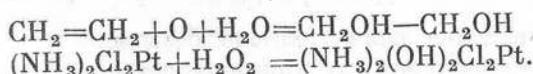
Из приведенных результатов нитрования соли Пейроне следует, что наряду с дихлор-нитро-нитратом получается еще продукт, не выделяющийся из раствора. При обработке дихлор-нитро-нитрата водой получается трихлорид, который также присутствует в желатинозном побочном продукте окисления соли Пейроне и может быть оттуда выделен смесью метилового спирта и эфира.

Интересно, что дихлор-нитро-нитрат при растирании с солью Пейроне в присутствии следов влаги дает тот черный промежуточный продукт, который образуется вначале окисления соли Пейроне азотной кислотой.

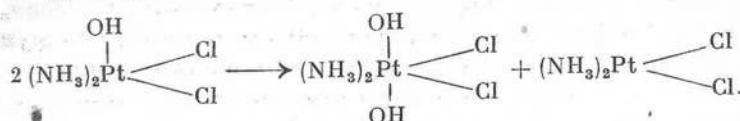
Если приливать азотную кислоту осторожно по каплям к соли Пейроне, то можно выделить этот черный продукт. Он плохо растворим в воде, в то время как дихлор-нитро-нитрат весьма хорошо растворяется. Постепенно приливая к соли Пейроне азотную кислоту уд. в. 1.51, причем бурно выделяются окислы азота, и обрабатывая затем образующуюся черную массу водой, мы получили достаточное для исследования количество темного соединения. Осадок был отсосан на воронке, промыт водой, спиртом и эфиром, высушен и проанализирован. Анализ его указал на то, что мы имеем дело с моногидроксокоединением (NH₃)₂OHCl₂Pt, в котором платина обладает тремя зарядами:

1-я порция: 0.0621 г дали 0.0373 г Pt, т. е. 60.06%; теор. — 61.55%
0.1001 » » 0.0603 » » » 60.24 » » 61.55
0.1068 » » 0.0645 » » » 60.39 » » 61.55
0.1132 » » 0.1050 » AgCl, » 22.95 » Cl ₂ , » 22.38
0.1029 » » 0.0992 » » » 22.85 » Cl ₂ , » 22.38
2-я порция 0.1182 » » 0.0725 » Pt, » 61.25 » Pt » 61.55
0.1031 » » 0.0939 » AgCl, » 22.53 » Cl ₂ , » 22.38

Гидроксо-соединения были получены Л. А. Чугаевым в совместных работах с Хлопиным¹ и Черняевым² при окислении соли Пейроне перекисью водорода, озоном и персульфатом аммония. При этом реакция окисления идет по типу вагнеровской реакции:



При окислении соли Пейроне персульфатом аммония было доказано образование моногидроксо-соединения с повышением заряда платины на один. Как показали авторы, это моногидроксо-соединение способно при нагревании в воде превращаться в дигидроксо-соединение и соль Пейроне по уравнению:



Это явление наблюдалось и в настоящей работе. При кипячении с водой моногидроксо-соединения, действительно, начинает образовываться желтый осадок, который при ближайшем рассмотрении оказался солью Пейроне, а дигидроксо-соединение, очевидно, находилось в растворе в силу своей большей растворимости.

При действии безводной азотной кислоты на моногидроксо-соединение снова выделялись окислы азота и образовывался дихлор-нитро-нитрат $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Из всего вышесказанного следует, что процесс окисления соли Пейроне идет сложным путем и что первая стадия окисления протекает также, как и с персульфатом аммония, т. е. ведет к образованию моногидроксо-соединения. Азотная кислота действует гидроксилирующим образом.

На основании недавних работ Гантча³ нужно полагать, что азотная кислота в зависимости от концентрации имеет различное строение. Как показали спектроскопические исследования, разбавленной азотной кислоте должно быть приписано строение $[\text{NO}_3]\text{H}^+$, что соответствует возможности диссоциации, в то время как в концентрированной кислоте водород находится как бы во внутренней сфере, и ее молекула представляет комплексный неэлектролит $[\text{NO}_3\text{OH}]$, где группа OH^- существует как нечто целое и при реакциях способна отщепляться. Гантч указывает на то, что в кислоте средней концентрации обе эти формы имеются в смеси, причем в разбавленной кислоте имеется гидроксо-производное $\text{NO}_3\cdot\text{OH}_3$. Помимо указанных форм в умеренно концентрированных растворах имеется также нитрониевый ион, т. е. $[\text{NO}_3\text{H}_2]^+$, и азотную кислоту можно еще рассматривать как нитрат нитрония. Подобные представления основаны на экспериментальных данных, полученных при электролизе азотной кислоты.

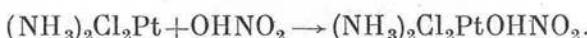
¹ Изв. Инст. по изуч. платины, 5 (1927).

² Там же, 7 (1929).

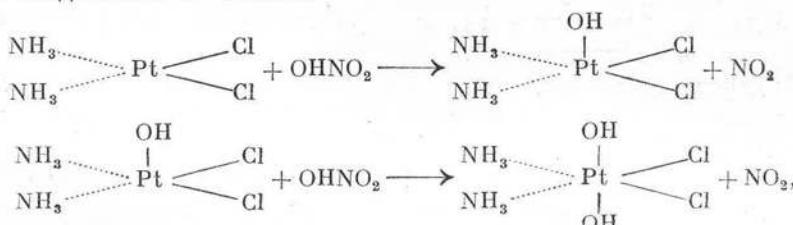
³ Ber. Deutsch. Chem. Ges., 58, 941 (1925).

В настоящем исследовании применялась почти безводная азотная кислота и поэтому нужно было полагать, что главной действующей массой являлись молекулы NO_3^- и, весьма вероятно, молекулы азотистой кислоты, образующейся в результате распада молекул азотной кислоты.

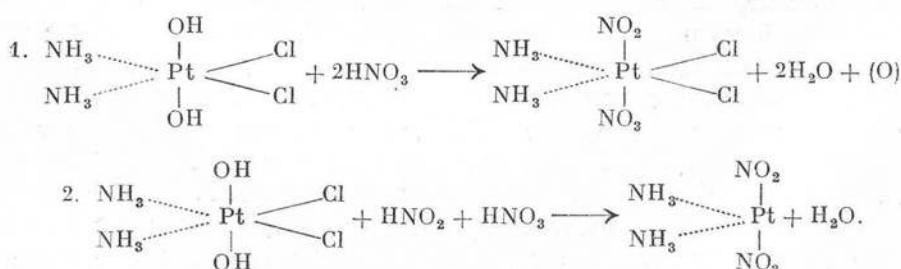
Первая стадия окисления соли Пейроне безводной HNO_3 сводится к тому, что вначале к молекуле соли присоединяется молекула HNO_3 :



Возможно, что светло-зеленая окраска, появляющаяся при соприкосновении соли с парами HNO_3 , и соответствует этому молекулярному соединению. По мере же прибавления кислоты идет внедрение HNO_3 во внутреннюю сферу комплекса, и когда это внедрение достигнет соответствующей величины, происходит отдача электрона платиной, в результате чего HO^- прочно присоединяется к центральному атому, а NO_2^+ , нейтрализовав свой заряд, превращается в двуокись азота, которую и можно наблюдать при этой реакции. При действии на моногидроксо-соединение азотной кислотой снова выделяются окислы азота, что наводит на мысль об образовании дигидроксо-соединения. Течение реакции с образованием гидроксо-соединений по схемам:



как будто, не вызывает сомнений; что же касается превращения гидроксо-продуктов в нитро-нитрат, то этот процесс может вызвать различные истолкования, из которых два кажутся нам наиболее правдоподобными:



При этом вступающая в реакцию азотистая кислота является естественной примесью к азотной кислоте.

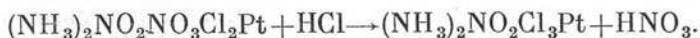
Как уже было указано выше, в результате нитрования соли Пейроне азотной кислотой уд. в. 1.51, помимо нитро-нитрата, образовался еще желатинозный, не поддающийся кристаллизации продукт, из которого был выделен трихлорид $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$.

Судя по вышеприведенным анализам, эта желатинозная масса представляет динитрохлорнитрат $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{ClNO}_2\text{Pt}$, загрязненный трихлоридом.

Очевидно, наряду с образованием нитро-нитрата, при действии на соль Пейроне безводной азотной кислотой, идет замещение хлора в последнем на нитро-группу по уравнению:

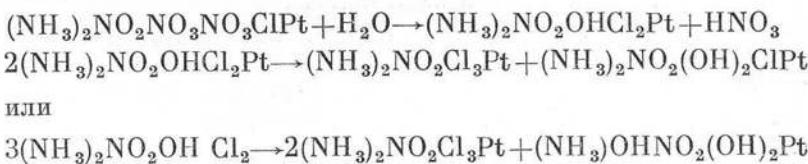


Хлористый же водород, взаимодействуя с новой молекулой нитро-нитрата, дает трихлорид:



Подтверждением правильности предпоследнего уравнения служит то, что при обработке нитро-нитрата в отдельной пробе избытком безводной азотной кислоты образуется желатинозный раствор, содержащий трихлорид, и выделяются окислы азота, появление которых можно объяснить взаимодействием HCl с HNO_3 . Поведение же желатинозного раствора совершенно совпадает с поведением продукта нитрования циснитрохлорида (см. ниже).

Выше было указано, что при перекристаллизации нитро-нитрата из воды или из разбавленной азотной кислоты получается трихлорид. Какова же роль воды в этом процессе миграции хлора от одной молекулы комплекса к другой? У нас нет достаточных данных для окончательного утверждения какой-либо схемы миграции в присутствии воды, но кажется весьма вероятным, что гидролиз нитро-нитрата с образованием гидроксо-соединения $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{OHCl}_2\text{Pt}$ ведет к последующей перегруппировке внутрисферных заместителей по схемам:



При нитровании пиридинового цис-дихлорида реакция протекает более спокойно, но все же выделяются окислы азота. Сперва вся масса зеленеет, а затем переходит в раствор также зеленого цвета. После упаривания над серной кислотой и едким кали выпадают слегка желтоватые кристаллы. Этот комплекс плохо растворим в воде и при приливании воды к его раствору в азотной кислоте он выделяется совершенно неизменным. Полученный продукт представлял не что иное, как нитро-нитрат:



0.0981 г	дали	0.0359 г Pt,	т. е.	36.59%,	теор. — 36.66%
0.1392 »	»	0.0489 »	»	36.70;	» — 36.66
0.0897 »	»	0.0479 » AgCl,	»	13.21 Cl ₂ ,	» — 13.32
0.0792 »	»	8.4 cm ³ N ₂	при t = 20.4°C, P = 748.4 мм; N ₂ = 11.87%,		теор. N ₂ = 12.02%.

Интересно, что $(\text{PyCl})_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ почти не гидролизуется, и при долгом нагревании с водой никаких изменений в составе комплекса не последовало.

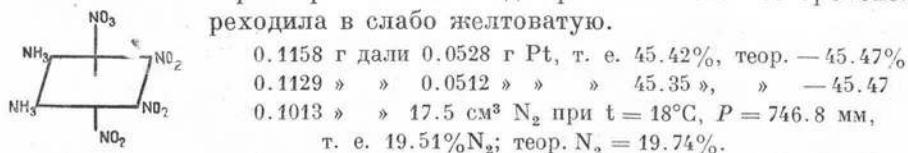
0.1990 г дали 0.0747 г Pt, т. е. 36.52%: теор. — 36.66%
0.1017 » » 0.0371 » » 36.47, » — 36.66

При приливании к этилендиаминдихлориду EnCl_2Pt азотной кислоты почти не наблюдается выделения газа. Зеленея, комплекс переходит в раствор, который приобретает интенсивно синюю окраску. При добавлении избытка азотной кислоты выделяются окислы азота. Сухой продукт окисления имеет голубоватую окраску. Форма его кристаллов — шестиугранники. Хорошо растворим в воде. Реакция на лакмус сильно кислая. Состав его вполне соответствует нитронитрату $\text{EnNO}_2\text{NO}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$.

0.1182 г дали 0.0531 г Pt, т. е. 44.92%, теор. — 44.97%
0.1073 » » 0.0477 » » 44.46, » — 44.97
0.0642 » » 0.0435 » AgCl , » 16.33% Cl_2 , » — 16.33
0.1093 » » 12.32 см³ N_2 при $t = 20.1^\circ\text{C}$ и $P = 750.4$ мм
т. е. $\text{N}_2 = 12.69\%$, теор. $\text{N}_2 = 12.91\%$.

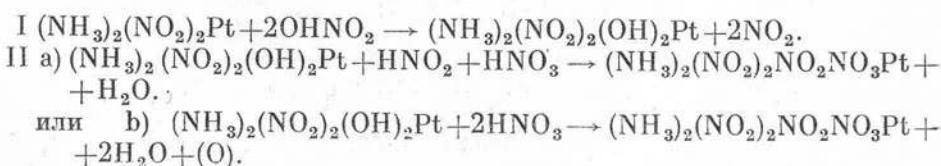
Окисление аммиачного цис-динитрата сопровождалось бурным выделением окислов азота. Масса приняла голубую окраску и образовались комочки интенсивно синего цвета, довольно плотной консистенции, которые постепенно с новым выделением окислов азота переходили в белые мелкие кристаллы, очень плохо растворимые в азотной кислоте и хорошо в воде.

Отжатая и высушенная соль представляла не что иное, как тринитронитрат $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$. Соль имела голубоватую окраску, которая при стоянии над серной кислотой со временем переходила в слабо желтоватую.



Фиг. 3.

В основном, очевидно, реакция протекает здесь так же, как и в случае применения азотной кислоты уд. в. 1.42, с тою только разницей, что в последнем случае реакция идет менее бурно и выделение окислов азота еле заметно. Выход этого комплекса близок к теоретическому. Что касается конфигурации этого нитро-нитрата, то на основании способа его получения, ему нужно приписать такую структуру, где в транс-положении находятся нитро-и нитрато-группы, т. е. как представлено на фиг. 3. Ход реакции мыслится здесь в несколько стадий:



Почему в трансположении на вновь возникшей координате становятся нитро- и нитрато-группы, а не две нитро- или две нитрато-? На это можно дать такой ответ. Если, действительно, в азотной кислоте имеется достаточное количество азотистой, то взаимодействие ее молекул в первую очередь с присоединением в конечном итоге нитро-группы правомерно вполне, так как вхождение во внутреннюю сферу нитрогрупп создает более устойчивую конфигурацию, чем при вхождении нитрато-групп. Но наличие двух нитро-групп в транс-положении влечет за собой нестабильность их в силу следствия из правила транс-влияния, а при наличии азотной кислоты и происходит взаимодействие гидроксила внутренней сферы с гидроксилом азотной кислоты, в результате чего выделяется вода и на конце координаты помещается нитрато-группа.

Если же справедливо уравнение IIb, то по тем же соображениям, которые были только что приведены, должен отщепиться кислород.

Нитронитрат хорошо растворим в воде и при перекристаллизации из слабо подкисленной воды раствор выделяет гидроксо-соединение, появляющееся в результате гидролиза.

0.1430 г дали 0.0723 г Pt, т. е. 50.55%, теор. — 50.81%
 0.1072 » » 0.0542 » » 50.56, » — 50.81
 0.1198 » » 16.4 см³ N₂ при t = 20°C и P = 741.8 мм,
 т. е. 15.20% N₂; теор. N₂ = 15.61%.

Реакция гидролиза, как видно, протекала по следующему уравнению: (NH₃)₂NO₂NO₃(NO₂)₂Pt + H₂O → (NH₃)₂NO₂OH(NO₂)₂Pt + HNO₃. Гидроксо-соединение, будучи обработано слабой соляной кислотой, превратилось в соответствующий хлорид.

0.1266 г дали 0.0620 г Pt, т. е. 48.97%, теор. — 48.56%
 0.0955 » » 0.0460 » » 48.16 », » — 48.56
 0.1857 » » 0.0631 » AgCl, » 8.41, Cl₂, » — 8.82.

Окисление этилендиаминового динитрита идет аналогичным образом, хотя и не так бурно. Вначале комплекс слабо зеленеет, затем растворяется и раствор приобретает синюю окраску. Сухой комплекс имеет голубоватый цвет. Форма кристаллов — шестигранники. Анализ соответствует нитронитрату: EnNO₂NO₃(NO₂)₂Pt.

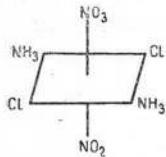
0.1381 г дали 0.0592 г Pt, т. е. 42.89%, теор. 42.51%
 0.1669 » » 0.0712 » » 42.66 », » 42.51
 0.1515 » » 25.5 см³ N₂ при t = 18.5°C и P = 748.5 мм,
 т. е. 19.00% N₂, теор. N₂ = 18.28%.

При перекристаллизации из воды получились великолепные крупные призмы желтоватого цвета. Реакция раствора сильно кислая. Электропроводность раствора сильно возрастала со временем. Анализ перекристаллизованного комплекса соответствовал гидроксо-соединению EnNO₂OH(NO₂)₂Pt. Выход 55%.

0.0870 г дали 0.0412 г Pt, т. е. 47.35%, теор. — 47.13%
 0.1313 » » 0.0623 » » 47.44 », » — 47.13
 0.1133 » » 18.8 см³ N₂ при $t = 22.0^\circ$, $P = 735$ мм,
 т. е. 17.21% N₂; теор. N₂ = 16.89%.
 0.1332 г дали 20.3 см³ N₂ при $t = 18^\circ\text{C}$, $P = 747.5$ мм,
 т. е. 17.22% N₂; теор. N₂ = 16.89%.

Совершенно так же идет нитрование цис-динитронитридина. При взаимодействии с азотной кислотой комплекс синеет и растворяется в избытке азотной кислоты с сильным разогреванием и выделением окислов азота. По мере улетучивания азотной кислоты выпадает белый осадок и раствор желтеет. Полученный продукт нитрования очень плохо растворим в воде и при прибавлении последней к раствору комплекса в азотной кислоте — выпадает. Как и во всех предыдущих случаях, продукт нитрования представлял из себя нитронитрат.

В данном случае — Ru₂NO₂NO₃(NO₂)₂Pt:



Фиг. 4.

0.1860 г дали 0.0650 г Pt, т. е. 34.94%, теор. — 35.28%
 0.0986 » » 0.0347 » » 35.19 », » — 35.28
 0.1428 » » 18.8 см³ N₂ при $t = 19.4^\circ\text{C}$, $P = 746.1$ мм;
 т. е. 14.74% N₂; теор. N₂ = 15.20%.

При обработке водой при нагревании получился продукт, по виду и по анализу не отличавшийся от исходного комплекса. Реакция на лакмус нейтральная. Электропроводность со временем возрастала весьма мало.

0.1065 г дали 0.0376 г Pt, т. е. 35.30%, теор. — 35.28%.

Нитрование аммиачного цис-нитрохлорида азотной кислотой уд. в. 1.42, произведенное И. И. Черняевым, шло очень непонятным образом. В результате нитрования получился граневый триамин



Никакого сомнения в его составе не возникает, но течение реакции осталось загадочным. Стоит отметить, что нитрохлорид, подвергавшийся нитрованию, был получен из K₂[NO₂Cl₃Pt] действием на него аммиака.

В настоящем исследовании окислялся нитрохлорид, полученный двумя иными путями: из соли Пейроне и азотистокислого натрия и обменным разложением соли Пейроне и аммиачного цис-динитрата.

Нитрование нитрохлорида, полученного этими двумя способами, протекало совершенно аналогично. Реакция шла чрезвычайно бурно с сильным разогреванием и выделением окислов азота. Масса принимала сперва синюю, а затем черную окраску, и, медленно выделяя окислы азота, переходила в желтого цвета раствор. Нагревание увеличивало скорость окисления. При стоянии над серной кислотой и едким кали этот раствор ничего не выделял, а превращался в желатинозную массу светлобурого цвета. Общеизвестные органические растворители, как-то: спирт, эфир, ацетон, бензол и др. порознь и в комбинации не извлекали ничего из этого раствора. С 1-м Рейзе никаких образований так же не выделялось. Этот

желатинозный раствор был выпарен досуха на водяной бане и высушен в сушильном шкафу при температуре 90—105°. При упаривании и сушении масса всучивалась и, наконец, был получен светложелтый порошок, почти моментально расплывающийся на воздухе. В общем он вел себя так же и имел такой же вид, что и маточный раствор, из которого был выделен $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ при нитровании соли Пейроне. Точный анализ такого чрезвычайно гигроскопического вещества сделать было трудно, но все же на основании полученных, хотя и колеблющихся цифр, можно судить о его составе.

Нитрохлорид из соли Пейроне и цис-динитрита:

0.1181 г	дали	0.0566 г	Pt,	т. е.	48.92%
0.1064 »	»	0.0522 »	»	»	49.06
0.2482 »	»	0.0808 »	AgCl,	»	8.24Cl ₂
0.1386 »	»	0.0461 »	»	»	8.23
0.0744 »	»	8.4 см ³	N ₂ при t = 20.6°C, P = 742.8 мм,		
				т. е.	12.52% N ₂ .

Нитрохлорид из соли Пейроне и NaNO₂:

(Теор. для $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{NO}_2\text{ClPt}$).

0.1329 г	дали	0.0644 г	Pt,	т. е.	48.38%, теор — 46.62%
0.1499 »	»	0.0738 »	»	»	49.23 », » — 46.62
0.1328 »	»	0.0497 »	Ag% Cl,	»	9.27Cl ₂ , » — 8.47
0.1064 »	»	0.0401 »	»	»	9.32;

При разбавлении водой желатинозного раствора и последующем упаривании досуха никаких изменений в составе продукта не последовало.

0.0978 г	дали	0.0479 г	Pt,	т. е.	48.97%
0.1189 »	»	0.0583 »	»	»	49.00
0.1168 »	»	0.0438 »	Ag% Cl,	»	9.27Cl ₂
0.1998 »	»	0.0687 »	»	»	8.50 »

Результаты анализов указывают на то, что продуктом нитрования цис-нитрохлорида является смесь комплексов и что разделить эту смесь нам не удалось.

Весьма возможно, что эта смесь состоит главным образом из $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{NO}_2\text{ClPt}$ с небольшой примесью $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{OHNO}_2\text{ClPt}$.

Окисление нитрохлорида кислотой уд. в. 1.42 привело к тем же результатам. Никакого выделения триамина, как у И. И. Черниева, не последовало. Являлось совершенно естественное подозрение, что, может быть, метод получения нитрохлорида играл здесь какую-то роль.

Был получен нитрохлорид из $\text{K}_2(\text{PtNO}_2\text{Cl}_3)$. При нитровании его безводной азотной кислотой он бурел, затем принимал зеленую окраску и растворялся в кислоте. Процесс окисления сопровождался бурным выделением окислов азота. При стоянии над серной кислотой и едким кали в эксикаторе раствор загустевал, превращаясь в уже знакомый нам гигроскопичный сироп. При разбавлении его водой и последующем упаривании из раствора выпали великолепные кристаллы, имеющие вид несколько удлиненных ромбов. Выход — равный 71.1% от веса взятого комплекса.

При повторном окислении вновь взятого нитрохлорида оказалось, что при медленном упаривании кристаллы выделяются и без разбавления водой, но затем при дальнейшем упаривании они превращаются в желатинозную массу. Если их во время отсосать, то оказывается, что они представляют блестящие бипирамидки. Фильтрат же далее загустевает в желатинозную массу. Выход этого кристаллического продукта 41.3%.

Анализ кристаллов, выделенных из раствора, разбавленного водой и затем упаренного, не соответствовал ни одному из предполагавшихся продуктов окисления; все же мы считаем нужным их привести.

0.0651 г дали 0.0293 г Pt, т. е. 45.00%	{	из разн. порц. получ.
0.1181 » 0.0540 » » 46.07		
0.0744 » 0.0340 » » 45.70		
0.1383 » 0.0611 » » 44.32		
0.0830 » 0.0374 » AgCl, » 11.15% Cl ₂		
0.1065 » 0.0497 » » 11.55 »	}	из одной порц. получ.

Эти неопределенные результаты указывают на то, что или мы имеем дело со смесью, или наш исходный продукт, т. е. нитрохлорид, хотя и соответствует по анализу нитрохлориду, но не идентичен с нитрохлоридом, полученным двумя первыми способами.

Нитрование транс-соединений не представляет никакой особенности по сравнению с нитрованием цис-соединений. При действии на соль 2-го Рейзе азотной кислотой уд. в. 1.51 происходит бурное выделение окислов азота. Соль зеленеет, потом буреет и постепенно превращается в светлую массу.

Сухой продукт нитрования представляет слабожелтые мелкие кристаллы, плохо растворимые в азотной кислоте. Состав их точно отвечает нитро-нитрату:

0.1944 г дали 0.0923 г Pt, т. е. 47.59%;	теор. — 47.82%;
0.2261 » 0.1577 » AgCl, » 17.26% Cl ₂ ; »	— 17.38;
0.1206 » 14.3 см ³ N ₂ при t = 16.6°C и P = 748 мм,	
т. е. 13.33% N ₂ ; теор. N ₂ = 13.71%.	

Пространственная конфигурация должна быть генетически связана с исходным трансдихлоридом, т. е. как и во всех цис-соединениях, нитро-нитрато-группы становятся в транс-положение.

Интересно, что Клеве, нитруя азотной кислотой 2-е Рейзе, получил не нитронитрат, а динитрат (NH₃)₂(NO₃)₂Cl₂Pt. Реакция нитронитрата в воде сильно кислая. При перекристаллизации из воды получилась хорошо различимая под микроскопом смесь. Как видно по анализам, она является смесью трихлорида и нитронитрата. Выход при перекристаллизации 57%.

0.1072 г дали 0.0536 г Pt, т. е. 50.00%, теор. для трихлорида — 50.21%	{	из одной порц. получ.
0.1053 » 0.0522 » » 49.57		
0.1833 » 0.1665 » AgCl, » 22.47% Cl ₂ , теор. — 27.91%.		
0.1206 » 35.5 см ³ N ₂ при t = 18°C и P = 750 мм, т. е.		
11.06% N ₂ ; теор. N ₂ = 14.61%.		

Нитрование транс-(PyCl)₂Pt приводит так же к нитро-нитрату (PyCl)₂NO₂NO₃Pt. Этот нитро-нитрат трудно растворим в воде.

0.1115 г дали 0.0411 г Pt, т. е. 36.86%, теор. — 36.66%
 0.1256 » » 0.0463 » » 36.80 », » — 36.66
 0.1759 » » 0.0974 » AgCl, » 13.69Cl₂ » — 13.32.

Транс-динитрат нитруется таким же образом, как и цис-динитрат и приводит к образованию нитронитрата:

0.1961 г дали 0.0887 г Pt, т. е. 45.23%, теор. — 46.47%
 0.1237 » » 0.0560 » » 45.27 », » — 46.47
 0.0974 » » 17.1 см³ N₂, при t = 18°C и P = 754.1 мм,
 т. е. = 20.04N₂; теор. N₂ = 19.74%.

Стоит указать, что полученные нами транс-соединения четырехвалентной платины подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем цис-соединения.

Аммиачный транс-нитрохлорид, полученный из 2-го Рейзе и азотистокислого натрия, нитруется с бурным выделением окислов азота и сильным разогреванием. Масса вначале зеленеет, затем буреет и, наконец, превращается в плохо растворимый в азотной кислоте динитрохлорнитрат (NH₃)NO₂NO₃NO₂ClPt:

0.2087 г дали 0.0971 г Pt, т. е. 46.52%, теор. — 46.62%
 0.0988 » » 0.0460 » » 46.56 », » — 46.62
 0.1432 » » 0.0657 » » 45.88 », » — 46.62
 0.2034 » » 0.0711 » AgCl » 8.59 », » — 8.47
 0.1798 » » 27.3 см³ N₂ при t = 19.2°C и P = 748 мм,
 т. е. N₂ = 17.06%, теор. N₂ = 16.71%.

Перекристаллизованный из воды продукт нитрования транс-нитрохлорида ничем не отличался от выделенного прямо из азотной кислоты.

0.1040 г дали 0.0480 г Pt т. е. 46.15%, теор. — 46.62%;
 0.0984 г » 0.0456 » » 46.13 », » — 46.62
 0.1557 » » 0.0571 » AgCl; т. е. 8.97 Cl₂; теор. Cl₂ = 8.47.

ВЫВОДЫ

1. Нитрование цис- и транс-незелектролитов двухвалентной платины идет совершенно аналогичными путями и приводит к соответствующим нитронитратам.
2. Реакция нитрования цис- и транс-незелектролитов идет через гидроксо-соединения с последующим превращением в нитро-нитраты.
3. Миграции внутрисферных заместителей способствует присутствие воды.
4. Предел гидролиза нитро-нитратов транс-ряда ниже, чем таковой цис-ряда.