

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. Д. ГЕЛЬМАН

## ОБ ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Исследование строения молекул комплексных соединений интересно потому, что, во-первых, в настоящее время известно гораздо большее количество соединений второго порядка, чем так называемых простых соединений, соединений первого порядка, и, во-вторых, в образовании их принимают участие силы, по способу появления несколько отличные от сил, обуславливающих соединения первого порядка.

Еще совсем недавно исследователи старались объяснить самый факт существования комплексных соединений. При современных взглядах на строение материи существование их уж не кажется таким загадочным, хотя объяснить все стороны комплексообразования пока не удается.

Вопрос о строении комплексных соединений получил значительную ясность только после работы А. Вернера (1). Вернер сделал предположение, что в каждом комплексе имеется центральный атом, причем обычные валентные силы этого атома могут дробиться на части меньше единицы; в каждом отдельном случае это дробление происходит по-своему, т. е. он ввел в химию комплексных соединений идею непрерывности. В дальнейшем Вернер вводит понятие о побочной валентности, допуская, что в атоме могут существовать валентности, которые в обычных соединениях незаметны, но у атома, способного давать комплексные соединения, выступают на первый план. Вернер вводит также понятие о координационных числах и о внутренней и внешней сферах комплексной молекулы.

Теория Вернера позволяет систематизировать все огромное количество разнообразных комплексных соединений, исходя из одного принципа; она позволяет вывести число изомеров, решить вопрос о симметрии или асимметрии и т. д.

Однако, давая пространственное расположение атомов в комплексной молекуле, эта теория совершенно оставляет в стороне механизм комплексообразования, не касается вопроса, какими силами координированы атомы или радикалы вокруг центрального атома.

Теория Вернера чисто геометрическая, пространственная, хотя и сыграла огромную роль в химии комплексных соединений.

Когда под понятие валентности подвели электронную теорию, немедленно были сделаны попытки приложить ее и к комплексам. Коссель (2) первый указал на возможность рассматривать их с электростатической точки зрения и дал основные идеи о зависимости прочности комплекса от заряда и величины центрального иона.

Подробнее занялись этим вопросом его последователи — Сиджвик, Магнус и ван-Аркель.

Сиджвик (3) пытался объяснить образование комплексов на основе представлений об устойчивых электронных группировках. Он исходил из деления всех типов химической связи на полярную и неполярную или (по Льюису) на электровалентную и ковалентную (где связь осуществляется при помощи пары электронов — по одному от каждого из соединяющихся атомов).

Сиджвик, соглашаясь во всем с Льюисом, дополняет его лишь одним допущением, что координационная связь отличается от ковалентной связи, типичной, например, для жирного ряда, тем, что здесь связующая пара электронов при соединении двух атомов берется от одной из соединяющихся частей.

Под координационным числом он понимает число неполярных связей. Сиджвик считает, что существование многих комплексов легко объяснить, если принять, что присоединяющаяся к центральному атому одновалентная «кислая» группа доставляет ему один электрон, в то время как молекула, способная к самостоятельному существованию, присоединяясь, затрачивает по 2 электрона на неполярную связь.

Количество электронов, прибавленных к центральному иону (ниже для краткости мы будем обозначать ц. и.) легко вычислить. Если получится комплексный ион, несущий  $n$  положительных зарядов, то соответствующее заряду число электронов должно быть вычленено. Если же получится отрицательный комплексный ион, то соответствующее заряду число электронов должно быть прибавлено.

Количество электронов, прибавленное к ц. и., сложенное с порядковым номером центрального атома (ниже будем обозначать ц. а.), дает так называемый эффективный атомный номер.

Последний представляет собою устойчивую электронную группировку.  
Примеры:

$\text{CH}_4:$	$4 \cdot 1 = 4$	$4 + 6 = 10 (\text{Ne})$
$(\text{Co}^4\text{NH}_3\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot 2 + (4 \cdot 2) - 1 = 9$		$9 + 27 = 36 (\text{Kr})$
$\text{K}_2(\text{PtCl}_6) \cdot (6 \cdot 1) + 2 = 8$		$8 + 76 = 84 (\text{Em})$
$\text{K}_2(\text{PtCl}_4) \cdot (4 \cdot 1) + 2 = 6$		6 + 78 = 84 (может присоединить еще 2 электрона и получится электронная оболочка, подобная эмансации).

Во многих случаях действительно получается электронная группировка, отвечающая благородному газу.

Теория Сиджвика, несмотря на некоторые положительные стороны, слишком схематична, и он по преимуществу занимается формальными арифметическими расчетами. Она не объясняет, почему заместители в комплексе удерживаются с различной прочностью, совершенно не затрагивает пространственных отношений и не может объяснить постоянства координационных чисел.

Предлагали свои теории комплексообразования Реми (образование ферейнов) и Эфраим (Feldenwalenz) (4), но ничего нового они не внесли.

Выяснением энергетической стороны комплексообразования занимались Магнус и ван-Аркель. Магнус (5) кладет в основу своей теории объемные соотношения атомов, входящих в комплекс, и величину заряда ц. а. Он делает всего несколько простых допущений:

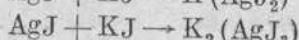
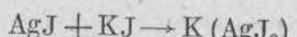
1) что взаимодействие между атомами идет по закону Кулона;

2) что ионы одинакового заряда надо сравнивать по величине радиусов;

3) что пара ионов может сблизиться до касания их эффективных сфер.

Эффективная сфера представляет собою как бы шар, описанный около иона, радиус этого шара превышает истицкий радиус иона.

На основе закона Кулона Магнус прежде всего рассчитывает баланс сил притяжения и отталкивания, имеющих место в данном комплексе. Он берет простейший случай:



Комплексный ион ( $\text{AgJ}_3$ ) должен быть так построен, чтобы одноименно заряженные части иона были максимально удалены друг от друга (фиг. 1).

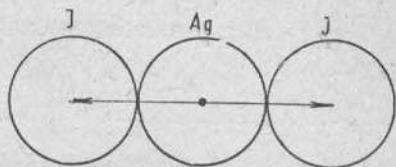
Расстояние между центрами ионов  $\text{J}^-$  и  $\text{Ag}^+$  равняется сумме ионных радиусов, т. е.  $r = r_{\text{Ag}} + r_{\text{J}}$  (подразумеваются эффективные радиусы).

Сила притяжения между  $\text{Ag}^+$  и  $\text{J}^-$  составит  $f = \frac{e^2}{r^2}$ , сила отталкивания обоих ионов иода  $f_1 = \frac{e^2}{4r^2} = 0.25 \frac{e^2}{r^2}$ , так как расстояние между двумя иод-ионами равно  $2r$ .

Для ( $\text{AgJ}_3$ ) II будем иметь расположение, показанное на фиг. 2.

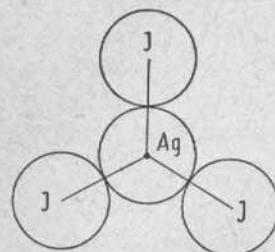
Сила притяжения между  $\text{Ag}^+$  и  $\text{J}^-$  опять равна  $\frac{e^2}{r^2}$ , сила же отталкивания, испытываемая ионом иода со стороны двух других, равна:

$$f_1 = \frac{2e^2}{3r^2} \cos 30^\circ = 0.577 \frac{e^2}{r^2}.$$



Фиг. 1.

Коэффициенты 0.25 и 0.577 показывают отношение между силами притяжения и силами отталкивания. Магнус обозначает их через  $Sp$  и называет константами экранирования (Abschirmungs Konstanten).



Фиг. 2.

Меняя количество отрицательных одновалентных заместителей и придавая им различное геометрическое расположение, можно найти соответствующие коэффициенты  $Sp$ , а найдя их, можно сравнивать различные конфигурации в смысле получения большего энергетического выигрыша.

Из таблицы 1 видно, что тетраэдрическое расположение наиболее выгодно для связи одновалентного ц. и. с четырьмя одновалентными отрицательными ионами, так как  $Sp=0.92$ ;  $p$  в таблице означает число присоединенных отрицательных ионов.

Таблица 1

$p$	Геометрическое расположение	$Sp$	$\lim \frac{r_y}{r_z}$
2	друг против друга . . . . .	0.25	—
3	равносторонний треугольник . . . . .	0.58	6.46
4	тетраэдр . . . . .	0.92	4.44
4	квадрат . . . . .	0.96	2.17
5	равносторонний пятиугольник . . . . .	1.38	1.43
6	октаэдр . . . . .	1.66	2.17
6	равносторонний шестиугольник . . . . .	1.83	1.00
7	равносторонний семиугольник . . . . .	2.30	0.77
8	куб . . . . .	2.47	1.36
8	равносторонний восьмиугольник . . . . .	2.80	0.62

Вначале Магнус для простоты принимал, что радиусы ц. и. и присоединяющихся равны. В действительности же эти радиусы неравны. В приведенном вычислении это ничего не меняет. Затруднения появляются только тогда, когда отношение радиусов обоих ионов переходит через определенную критическую величину и когда геометрические соотношения приобретают решающее значение.

Если отношение между радиусами  $y$ -иона и  $z$ -иона  $\frac{r_y}{r_z}$  равно 6.46, то  $y$ -ионы касаются не только  $z$ -иона, но и друг друга. Если отношение радиусов еще больше, то  $y$ -ионы не могут подходить так близко к  $z$ -иону, чтобы его касаться, так как они мешают друг другу.

При образовании такого комплексного иона энергии освободится меньше, чем при образовании комплекса с контактом анионов и катиона. Критическое отношение радиусов тем меньше, чем больше координировано ионов.

В последнем столбце табл. 1 Магнус и приводит критическое отношение радиусов применительно к геометрическому расположению ионов в комплексной молекуле.

Подобными же рассуждениями можно установить некоторую связь между валентностью ц. а. и координационным числом. Если ц. а. имеет заряд, равный  $n$ , и около него сгруппировано  $p$  отрицательных зарядов (одновалентных), то каждый отрицательный заряд будет притягиваться с силой  $n \frac{e^2}{r^2}$ , в то время как силы растягивания останутся те же, что и в случае одновалентного ц. и., и будут обозначаться через  $Sp$ .

Следовательно, сила, с которой притягивается один ион к центральному атому, будет равна  $(n - Sp) \frac{e^2}{r^2}$ . Если отдельные ионы из бесконечного удаления сблизить до касания эффективных радиусов, то будет произведена работа для каждого отдельного иона, равная  $(n - Sp) \cdot \frac{e^3}{r^2}$ ; работа всех заместителей в сумме составит  $U = p(n - Sp) \frac{e^3}{r^2}$  (где  $p$  — число заместителей,  $U$  — работа).

В таблице 2 находится величина  $m = p(n - Sp)$ , которая при постоянном  $r$  пропорциональна энергии образования  $U$ . Сопоставляя эти величины для разных  $n$  и  $p$ , можно найти, что при постоянной валентности  $n$  ц. а. по мере возрастания координационного числа энергия образования  $U$  сначала возрастает, проходит через максимум, а затем падает благодаря преобладанию сил отталкивания.

Таблица 2

$n$	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$	$p=5$	$p=6$	$p=7$	$p=8$
1	1.00	1.50	1.26	0.32				
2		3.50	4.26	1.32	3.12	2.04		
3			7.26	8.32	8.12	8.04	4.90	4.24
4				12.32	13.12	14.04	11.90	12.24
					18.12	20.04	18.90	20.24
						26.04	25.90	28.24
							32.90	36.24
								44.24

У однозарядных положительных ионов координационное число преимущественно равно 2, хотя может быть и 3 [напр.,  $K_2(AgJ_3)$ ]; у двузарядных — преимущественно 4; для трехзарядных обычно равно 6, а по Магнусу

получается 4; это уже нехорошо. Однако, в большинстве случаев сходства с экспериментальными данными довольно хорошие.

Следует еще раз подчеркнуть, что для координационного числа определяющим моментом часто является не только заряд ц. а., но и объем его.

Вот почему иногда при маленьких ц. а. не достигается то координационное число, которое должно было быть, исходя из заряда ц. а.

Магнус называет это «энергетическими препятствиями» (Energetische Hinderung). Этим же можно объяснить, почему так редко достигается координационное число 8.

Затем Магнус приводит интересные данные относительно гидратов и аммиакатов. Он рассматривает асимметрично построенные молекулы как диполи и производит приближенные расчеты взаимодействия между ц. и. и присоединенным к нему диполем.

Общая сила притяжения диполя к иону выражается через

$$K = n \cdot n_1 \left[ \frac{e^2}{\left( r - \frac{d}{2} \right)^2} - \frac{e^2}{\left( r + \frac{d}{2} \right)^2} \right],$$

где  $n_1 e$  — заряд диполя,  $d$  — длина диполя,  $ne$  — заряд ц. и.,  $r$  — расстояние центров иона и диполя.

При условии, что  $\frac{d^2}{4}$  очень мало по сравнению с  $r^2$ , это выражение может быть упрощено. Тогда оно примет вид:

$$K = 2n \cdot n_1 \cdot e^2 \cdot \frac{d}{r^3}.$$

Энергия  $U$ , выделяющаяся при присоединении  $p$  диполей к данному иону, будет:

$$U = p \cdot n \cdot n_1 \cdot e \cdot \frac{d^2}{r^2}.$$

Сила расталкивания двух диполей, центры которых находятся на расстоянии  $2r$ , равна:

$$K_1 = \frac{n_1^2 e^2}{4 \left( r - \frac{d}{2} \right)^2} + \frac{n_1^2 e^2}{4 \left( r + \frac{d}{2} \right)^2} - \frac{2n_1^2 e^2}{4r^2}.$$

Если опять принять, что  $\frac{d^2}{4}$  очень мало по сравнению с  $r^2$ , то

$$K_1 = \frac{3}{8} n_1^2 e^2 \frac{d^2}{r^4}.$$

Следовательно, работа взаимодействия двух дипольных молекул будет:

$$U_2 = \frac{1}{8} n_1^2 e^2 \frac{d^2}{r^3}.$$

При  $p=2$ , можно  $1/8$  заменить  $1/2 Sp$ . Тогда получим общую формулу:

$$U_2 = \frac{1}{2} pSp n_1^2 e^2 \frac{d^2}{r^3},$$

а энергия образования комплексного иона в целом будет равна:

$$U = U_1 - U_2 = p \cdot n_1 \frac{e^2}{r} \frac{d}{r} \left( n - \frac{1}{2} n_1 Sp \frac{d}{r} \right).$$

Достоинство теории Магнуса в том, что он первый обратил внимание на вопрос о ионных радиусах; он заполнил эффективными сферами все пространство комплексной молекулы; он произвел вычисления; установил некоторую зависимость между зарядом ц. а. и координационным числом.

Основной недостаток — чистый геометризм, не включающий химическую природу элементов, неспособность вывести постоянные координационные числа. Магнус допускает, что координированные ионы сплошной стеной закрывают ц. а., но тогда ионы внешней сферы должны были бы связываться с ц. а. через них, а это совершенно не доказано. Магнус допускает ошибку и в энергетических расчетах, так как совершенно не учитывает поляризационного момента.

На поляризуемость составных частей комплекса обратил внимание ван-Аркель (6).

Он предлагает оставить гипотезу о ионах, как о твердых шарах, у которых центры тяжести положительных и отрицательных зарядов всегда совпадают с центром иона.

Он предполагает, что под влиянием электрических сил, идущих от соседних ионов, ионы меняют свою форму, деформируются.

Если склонный к деформации атом или ион попадает в электрическое поле, то центр тяжести отрицательных зарядов не совпадает больше с положительным ядром; в ионе возникает так называемый электрический диполь. Такой диполь характеризуется дипольным моментом, т. е. произведением сдвига  $d$  на сдвигаемый заряд  $z$ . Сдвиг  $d$  при не слишком сильных полях пропорционален силе поля.

Склонность к поляризации связана с различными физическими явлениями, и поэтому ее можно вычислять разными способами. Проще всего это сделать по Фаинсу, т. е. вычислить, пользуясь величиной молекулярной рефракции. Здесь имеется такая зависимость:

$$d = \frac{3}{4\varphi N} R,$$

где  $d$  — поляризуемость,  $N$  — число Авогадро,  $R$  — молекулярная рефракция.

У анионов поляризуемость гораздо больше, чем у катионов; наоборот поляризующая способность у катионов больше, чем у анионов вследствие,

их малого объема при равном заряде. Поляризоваться могут не только ионы, но и молекулы.

В молекулах необходимо различать *перманентный* дипольный момент и *наведенный*. Перманентный дипольный момент связан с асимметрической структурой молекулы. Для воды перманентный дипольный момент найден в  $1.85 \cdot 10^{-18}$  электростатических единиц; для аммиака  $1.5 \cdot 10^{-18}$  электростатических единиц.

Если подобные дипольные молекулы приближаются к иону, то они им притягиваются; при этом энергия системы уменьшается. В химии комплексов наблюдается то же самое явление.

У комплексных ионов, возникших от присоединения незаряженных дипольных молекул к ц. и., эти дипольные молекулы односторонне поляризуются полем ц. и. Вследствие этой односторонней поляризации возникают *индивидуированные диполи*, в связи с чем увеличиваются их дипольные моменты. Надо сказать, что и ионы, координируясь вокруг ц. и., также испытывают одностороннее притяжение к ц. и. и также односторонне поляризуются. Тем самым связь между центральным и координированными ионами упрочняется. Можно сделать вывод, что перманентный дипольный момент для координат у ионного присоединения еще не является решающим. Во многих случаях большую, а иногда и главную, роль играет индуцированный дипольный момент. Вероятно, возможны даже случаи, когда присоединение происходит исключительно за счет наведенного дипольного момента, т. е. когда присоединяется к ц. и. молекула с перманентным дипольным моментом, равным нулю. Ван-Аркель приводит такой пример: перманентный дипольный момент молекулы воды больше, чем перманентный дипольный момент молекулы аммиака. Если бы энергия соединения определялась лишь перманентным дипольным моментом, то при любом ц. и. гидрат был бы прочнее аммиаката. Причиной большей устойчивости некоторых аммиакатов является большая склонность к поляризации молекул аммиака по сравнению с молекулами воды. Это видно из величины рефракции этих соединений.

$$R_{\text{NH}_3} = 5.613; \quad R_{\text{H}_2\text{O}} = 3.757.$$

Следовательно, в то время как постоянный дипольный момент у аммиака меньше, чем у воды, индуцированный дипольный момент при образовании комплекса у аммиака больше.

Чем сильнее поляризующее поле ц. и., тем больше будет индуцированный момент. Следовательно, в комплексной молекуле энергия соединения определяется общим электрическим моментом, т. е. суммой перманентного и индуцированного дипольных моментов. Общая энергия соединения аммиака с ц. и. больше, чем энергия соединения воды с ц. и.

Устойчивых аммиакатов можно ожидать, когда поляризующее поле катиона очень велико, т. е. когда очень высок заряд или очень мал радиус. В случае одновалентных ионов лишь у наименьшего по размерам положительного водородного иона сила поля так велика, что аммиакат-ион устойчив по отношению к гидрату  $\text{H}_2\text{O}^+$ -иону. Остальные одновалентные положительные ионы все слишком велики, чтобы дать аммиакаты, устойчивые по отношению к воде.

Для прочности комплекса, кроме односторонней поляризации координированных составных частей, может играть роль и склонность ц. и. к деформации. У металлических ионов побочных подгрупп налицо как большая склонность к поляризации, так и сильное поляризующее влияние. В некоторых случаях возможна столь сильная взаимная поляризация ц. и. и координированной молекулы или иона, что электроны одновременно принадлежат обеим составным частям комплекса и связь переходит в атомную. Таким образом, по ван-Аркелю, комплексная связь не является чем-то однородным. Здесь можно различить несколько случаев.

1. Комплексы, взаимодействие составных частей которых сводится к электростатическому притяжению и отталкиванию.

2. Комплексы, в которых необходимо считаться с поляризацией координированных частей в поле ц. и.

3. Комплексы, в которых надо считаться как с поляризацией координированных групп, так и с поляризацией ц. и.

4. Комплексы, в которых взаимная поляризация сближенных компонентов достигает настолько большой величины, что образуется система с общими электронами, характерная для гомеополярной связи.

Теория ван-Аркеля проливает значительный свет на природу механизма комплексообразования, хотя трудно согласиться с автором в том, что химическую связь можно целиком свести к электростатической.

В целях выяснения механизма комплексообразования в последнее время начали интересоваться магнитными свойствами комплексных соединений.

Паулинг (7) на основании волновой механики вычислил теоретически величину магнитных моментов ионов Pt, Pd и других элементов. В целом ряде случаев его вычисления удачно совпали с экспериментальными данными (соединений Ni, Cu, Fe и др.). У нас занимался этим вопросом А. А. Гринберг (8) совместно с Дорфманом и Кокоиной. Они нашли, что платина во всех своих соединениях диамагнитна. Отсюда Гринберг делает вывод, что Pt в комплексах во всяком случае очень сильно поляризована или, в терминах волновой механики, платина образует с координированными ионами или молекулами устойчивые электронные пары с участием энергетически более глубоких слоев, *d*-электронов.

Следовательно, связь эта должна быть близкой к гомеополярной. Палладий в своих соединениях менее диамагнитен, чем Р<sub>d</sub>; значит, Рd меньше поляризуется и меньше уклоняется от состояния иона.

Исследование магнитных свойств имеет большое значение для химии комплексных соединений, но пока в этой области сделано очень мало и не установлена ясная закономерность связи магнитных свойств и числа общих электронов.

Мы рассмотрели ряд теорий, пытающихся дополнить пространственную теорию комплексообразования Вернера объяснением механизма координационной связи на электростатической основе.

Совершенно в ином направлении продолжает разработку учения А. Вернера И. И. Черняев (9) со своими учениками. В центр внимания он ставит вопрос о форме и строении молекул комплексных соединений.

Известно, что внутренняя сфера комплексного соединения отличается замедлением течения обычных химических реакций. Причину этого Вернер видит в «пассивном сопротивлении».

«Пассивное сопротивление» представляет собой молекулярное или атомное свойство. Природа его совершенно не ясна. Ясно только одно, что наличие большого пассивного сопротивления — обязательное условие прочности комплексных соединений.

Принимая равномерное распределение пассивного сопротивления во внутренней сфере, Вернер не выяснил связи между пассивным сопротивлением, координацией молекул и координационным числом. С первого взгляда видно, что число внутрисферных заместителей связано, прежде всего, с формой молекулы; форма же эта бывает обычно октаэдром, тетраэдром или плоским квадратом, следовательно, число заместителей, вступающих в комплекс, должно равняться 4 или 6, т. е. получаются обычно встречающиеся координационные числа.

Дело становится сложнее, если попытаться объяснить, почему получаются именно эти фигуры.

Автор соединяет конфигурацию, форму комплекса, с понятием пассивного сопротивления. Роль пассивного сопротивления, по его мнению, не сводится только к охране порядка в молекуле, наоборот, пассивное сопротивление создает этот порядок, и форма молекулы — следствие пассивного сопротивления в молекуле.

Дело заключается в том, что пассивное сопротивление, кроме абсолютной величины, может иметь и направление. Оно не статично; оно динамично по своей природе. Ц. а. без всяких заместителей во внутренней сфере окружен пассивным сопротивлением равномерно со всех сторон. Вступление какого-нибудь заместителя во внутреннюю сферу вызывает перемещение пассивного сопротивления на ту сторону внутренней сферы, которая обращена к вступившему заместителю; на противоположной стороне пассивное

сопротивление соответственно уменьшается. Уменьшение пассивного сопротивления происходит обратно пропорционально квадрату расстояния  $AB$ , а для любой точки  $C$  на поверхности атома  $B$  это новое распределение пассивного сопротивления идет по закону косинуса:

$$R = \frac{e \cdot \cos \alpha}{r^2},$$

где  $R$  — пассивное сопротивление,  $e$  — величина, характеризующая при соединившийся атом,  $r$  — расстояние между ц. а. и координированным. Для  $\alpha=90^\circ$  (фиг. 3) уменьшение пассивного сопротивления равно нулю; для  $\alpha > 90^\circ$  оно равно отрицательной величине. Так как различные атомы или группы их производят этот эффект в разной степени, то коэффициент  $e$  тоже будет различен. Чем атом металличеснее, тем меньше численное значение этого коэффициента.



Фиг. 3.

Такое перераспределение пассивного сопротивления повышает реакционноспособность внутренней сферы. Замечательно то, что присоединение второй молекулы или иона к ц. а. происходит только на стороне, противоположной уже имеющемуся заместителю  $B$ , в транс-положении (т. е. там, где пассивное сопротивление ослаблено).

Вследствие этого возникает цепь, состоящая из трех атомов, или вернеровская координата. 2—3 таких координаты образуют молекулу комплекса. Простой расчет, при котором принимаются во внимание объемы атомов, показывает, что наиболее вероятными формами комбинации координат в комплексе будут октаэдр и квадрат, т. е. как раз наиболее часто встречающиеся формы (фиг. 4, стр. 88).

И. И. Черняев, в отличие от других авторов, обращает все свое внимание на химизм внутренней сферы комплексных соединений.

Это очень ценно, так как в последнее время все химические процессы чуть ли не целиком стали сводить к физическим, электростатическим. В химических процессах есть своя специфика, и о ней надо всегда помнить.

Правильное решение вопроса, очевидно, заключается в синтезе химического и физического подхода при объяснении механизма комплексообразования.

Наконец, интересно остановиться еще на работе Паулинга, так как он тоже трактует о перескоке химического действия через ц. а.

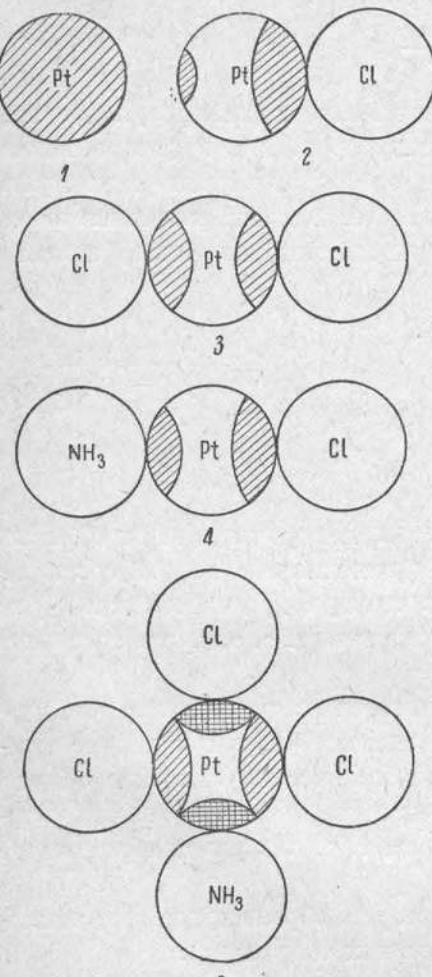
Паулинг (7) производит все свои выводы и расчеты на основе волновой механики. Центральный атом, свободный от заместителей, представляется

ему окутанным со всех сторон электронным облаком. Когда к нему подходит какой-нибудь заместитель, то электронное облако в этом месте сгущается, образуя при этом более или менее устойчивую пару электронов (с участием  $d$ -электронов). На противоположной же стороне оно становится более редким. Это место ц. а. будет легко присоединять к себе различные атомы и группы их, но так же легко и отдавать (фиг. 5).

Второй заместитель может встать именно в этом месте. Если оба заместителя равнозначны, то густота электронного облака равномерно распределится между ними по обеим сторонам ц. а.

Если же заместители не равнозначны, то хотя некоторое уравнивание в распределении электронного облака и произойдет, но все же в том месте, где стоит более сильный (по химической связи) заместитель, электронное облако будет гуще. Так, если на одной орбите с ц. а. будут находиться  $\text{Cl}'$  и  $\text{NH}_3$ -молекула, то в месте присоединения  $\text{NH}_3$  электронное облако будет слабее, а в месте присоединения  $\text{Cl}'$  — гуще.

Электронное облако создается движением электрона. В том месте, где находится  $\text{Cl}'$ , вероятность нахождения электрона больше; там же, где находится молекула  $\text{NH}_3$ , электрон хотя и бывает, но значительно реже, и потому аммиак будет связан лабильно.



Фиг. 4.

Третий заместитель, по Паулингу (также и по Льюису), может встать под прямым углом к первым двум, четвертый — на противоположной стороне. Удерживаться они будут электронным облаком, образуемым движением второго электрона. Густота его будет распределяться так же, как и в первом случае.

По мнению С. А. Шукарева, вполне возможно, что И. И. Черняев и Паулинг говорят об одних и тех же вещах, но с разных точек зрения.

Эмпирическое «правило транс-влияния», открытое Черняевым и блестяще оправдывающееся во всей практике работы с комплексными соединениями, получает у Паулинга как бы теоретическое, волновомеханическое объяснение.

Ведь если понятие «некоторое распределение пассивного сопротивления» заменить понятием «векторное распределение электронного облака», то правило транс-влияния остается не только во всей своей силе, но станет понятной и сущность механизма.

С этой точки зрения большим транс-влиянием будут обладать, очевидно, те заместители, которые, подходя к ц. а., сильно сгущают электронное облако на своей стороне, образуя устойчивые пары электронов. Вследствие этого противоположная сторона ц. а. лабилизована (маленькое электронное облако) и более реакционноспособна.

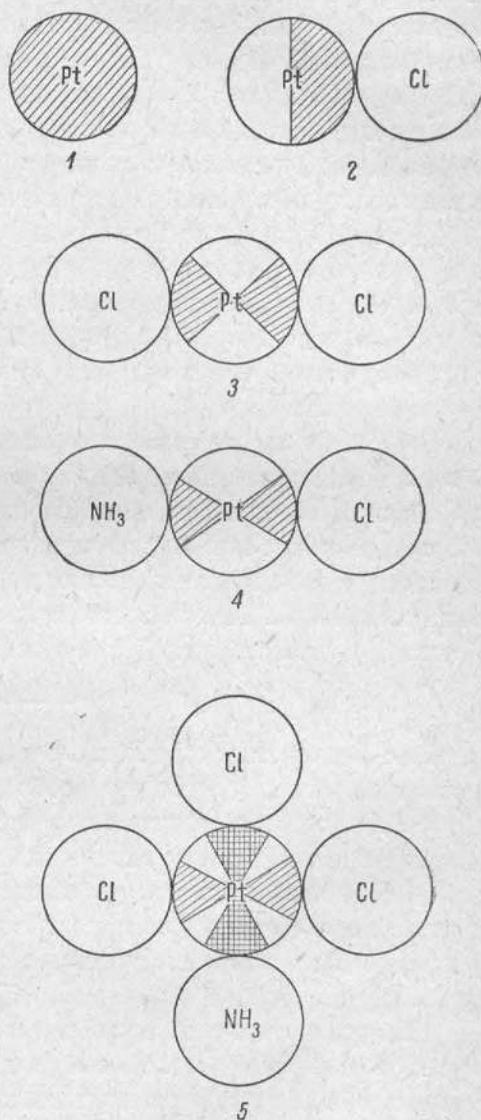
Однако что же представляют собою эти заместители в энергетическом отношении? Здесь придется вернуться к электростатике ван-Аркеля.

Очевидно, это будут такие заместители, которые не только сами легко поляризуются, но могут поляризовать и ц. а., приближая таким образом связь к гомеополярной.

И. И. Черняев располагает ионы галоидов по силе транс-влияния в таком порядке:  $F' > Cl' > Br'$ , и вот какие данные об их поляризуемости дает ван-Аркель (9):

$\alpha \cdot 10^{24}$	$F'$	$Cl'$	$Br'$	$J'$
0.99	3.05	4.17	6.28	

Эта таблица говорит о том, что ионы галоидов в комплексах теоретически должны вести себя именно так, как требует правило транс-



Фиг. 5.

влияния Черняева. Поляризуемость дипольных ионов должна быть еще больше; и действительно, практика показывает, что такие ионы, как  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CNS}$ , обладают наибольшим транс-влиянием.

«Парадоксальность» транс-влияния только кажущаяся. В действительности оно вполне согласуется, как мы видели, с теоретическими выводами Паулинга, сделанными на основе волновой механики. Паулинг также считает возможным перескок химического действия через центральный атом, как И. И. Черняев. Из его теории также следует, что наиболее реакционноспособные места в комплексной молекуле должны находиться именно в транс-положении к кислым заместителям, так как связь заместителей, находящихся в транс-положении, с центральным атомом осуществляется движением одного и того же электрона.

Теория Паулинга делает понятной большую устойчивость внутренней сферы в растворах цис-изомеров по сравнению с транс-изомерами, как того требует правило транс-влияния. Электростатическая теория не могла объяснить этого факта. Из теории Паулинга следуют и четные координационные числа, что также полностью согласуется с выводами правила транс-влияния.

Во всяком случае если не во всем, то во многом теория транс-влияния И. И. Черняева и теория Паулинга совпадают.

На этом мы кончаем обзор важнейших теорий комплексообразования. Последнее слово, как видим, здесь еще не сказано. Вероятно, пройдет еще немало времени, пока появится стройная, цельная теория химии комплексных соединений. А для этого нужно пока накапливать по возможности большой и разнообразный экспериментальный материал.

---

Для выяснения механизма комплексообразования, наряду с другими исследованиями, совершенно необходимо изучение комплексных соединений с непредельными углеводородами. Этими соединениями в последнее время систематически не занимались ни русские химики, ни иностранные.

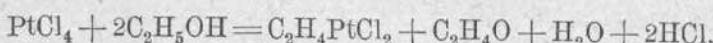
Обычно исследователи, работавшие с ними, кратко сообщали, что получено такое-то соединение при таких-то условиях, но ни свойства, ни характер химического поведения, ни строение соединения не исследовались.

Из группы этих соединений мы выбрали для своего исследования этиленовые соединения платины. Последние, обладая свойствами, общими для всех комплексных соединений с непредельными углеводородами, исключают всякое двойственное толкование благодаря совершенно определенной конституции этилена. Кроме того, этилен в качестве заместителя в комплексной молекуле интересен потому, что дипольный момент его, определенный Smyth и Zahn, равен нулю (10).

Следовательно, если стать на позиции ван-Аркеля, этилен должен координационно присоединяться к платине за счет наведенного момента. В цитированной выше работе «Химическая связь» (стр. 139) он указывает только один пример такого присоединения, когда молекула  $J_2$  присоединяется к  $J'$  (иод-иону).

Наличие в молекуле этилена двойной связи, с одной стороны, сравнительно легкая поляризуемость ( $\alpha_{C_2H_4} = 4.4 \cdot 10^{-24}$ ) — с другой, заставляют ожидать, что этилен будет прочно связываться с ц. а.

Впервые комплексные этиленовые соединения платины были получены в 1829 г. копенгагенским химиком Zeise (11). Он кратко сообщил, что при соответствующей обработке  $PtCl_4$  винным спиртом образуется соединение  $C_2H_4PtCl_2$  по уравнению:



в котором платина двухвалентна.

Соединение это было очень нестойко, легко воспламенялось при нагревании. Zeise назвал его: «воспламеняющаяся хлористая платина».

Добавляя к раствору этого вещества хлористый калий, он получил хорошо кристаллизующуюся соль  $K(PtEtCl_3)_2 \cdot H_2O$ . Действием аммиака на калиевую соль он выделил соединение  $PtEtNH_3Cl_2$ . Все эти соединения Zeise получал с большими трудностями, так как они малоустойчивы и легко разлагались на воздухе, на солнечном свете и т. д.

Полученные Zeise соединения сразу возбудили к себе большой интерес, хотя и казались весьма своеобразными и трудно объяснимыми. По поводу их развернулась целая дискуссия. Лиших категорически отвергал, что в этиленплатинохлориде содержится этилен как таковой и предлагал для этого соединения формулу  $C_2H_3ClPtClKCl$ . Однако Zeise упорно настаивал на своем. Они долго спорили, затем этот вопрос как-то забылся.

Вернулись к нему в 1861 г., когда Griess и Martius (12) указали, что «горючий воздух», который получал Zeise при нагревании калиевой соли до  $200^\circ$ , был этиленом. Последнее они легко доказали превращением его в бромистый этилен. Кроме того, Griess и Martius опубликовали краткое предварительное сообщение о том, что применяя вместо хлористого калия хлорогидрат анилина и этилендиамина, они получили соединения, аналогичные калиевой соли Zeise, при употреблении же анилина, диэтиламина и этилендиамина вместо аммиака — соединения, аналогичные  $PtEtH_3Cl_2$ . Подробного описания этих работ не последовало.

В 1868 г. Birnbaum (13) снова подтвердил формулу Zeise. Он указал, что соединения Zeise могут образоваться при многодневном воздействии этиленом под давлением на раствор  $PtCl_2$  в концентрированной соляной кислоте (по современным воззрениям —  $H_2PtCl_4$ ). Так как при получении  $PtCl_2$  всегда происходят заметные потери платины, то Birnbaum делает

попытки добиться тех же результатов, действуя этиленом на водный раствор  $K_2PtCl_4$ . Но все его попытки получить что-либо этим путем оказались безрезультатными. Не образовалось даже следов этилен-платиновых соединений.

Свою неудачу Birnbaum объяснял тем, что две молекулы KCl в хлороплатините играют разную роль (платину он считал и в хлороплатините и в этиленовых соединениях четырехвалентной). Две единицы средства нейтрализуются одной молекулой KCl и образуют соединение  $PtCl_2KCl$ , а затем со второй молекулой KCl — двойную соль.

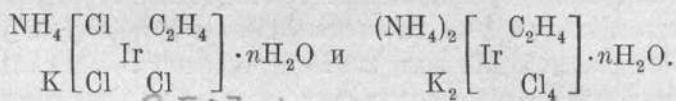
Birnbaum полагал, что если он получит соединение  $Pt_2KCl$ , то это соединение будет реагировать с этиленом, так как у платины будут ненасыщенные единицы.

Дальнейшее развитие химии показало, что теоретические рассуждения Birnbaum неверны. Неверно и его утверждение, что нельзя получить этиленовые соединения платины непосредственно действием этилена на  $K_2PtCl_4$ , как показало наше исследование.

В 1869 г. Kaelher (14) получил соединение  $C_2H_4FeCl_2 \cdot H_2O$ , нагревая хлорное железо с обычным эфиром (смесь нагревалась в запаянной трубке на водяной бане в течение 6—8 час.). Опыты с этиловым спиртом были безрезультатны.

В 1870 г. Chojnacki (15), действуя этиленом под давлением на концентрированный раствор бромного железа, выделил соединение  $C_2H_4FeBr_2H_2O$ . Попутно с этим он получил  $K(PtEtBr_3) \cdot H_2O$ , вполне аналогичную с хлоридом Zeise, для чего кипятил  $H_2PtBr_6$  с этиловым спиртом и затем прибавлял KBr.

Sadtler (16) в 1871 г. нагревал иридневый тетрахлорид с абсолютным этиловым спиртом и получил соединения такого рода:



Manchet и Brandt (17) сообщали в 1909 г. о получении малоустойчивого соединения  $CuCl_2C_2H_4$ .

Jörgensen (18), воспользовавшись краткими указаниями Берцелиуса, получал (1900 г.) соединения Zeise, нагревая безводный  $Na_2PtCl_6$  с абсолютным этиловым спиртом. Так как калиевая соль очень растворима, то он осаждал ее солью первого основания Рейзе и получил малорастворимое соединение



Это была первая подробная работа об этиленовых соединениях платины.

Jörgensen дает безотказный способ получения этих соединений, с хорошими выходами, и производит кристаллографические определения их. В теоретическом отношении он проводит полную аналогию между этиленовыми и аммиачными соединениями. К исследованиям Jörgensen мы возвратимся еще не раз в дальнейшем, поэтому здесь подробно останавливаться на них не будем.

Pfeiffer и Hoyer (1933) произвели (1933) исследования с целью установить, как происходит координационное присоединение этиленовых углеводородов в теоретическом отношении и прежде всего тех, в молекуле которых находится кислород, т. е. когда в молекуле имеются два места присоединения.

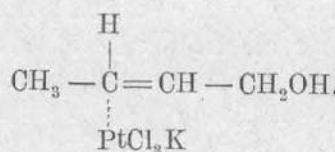
Предпочтет ли Pt-ион в таком случае присоединение по месту этиленовой связи или по месту кислорода?

Оказалось, что аллиловый и кротиловый спирты вполне гладко дают соединения по схеме  $K_2PtCl_4 + A \rightarrow K[PtACl_3]$ , где А кротиловый или аллиловый спирт. Насыщенные же аналоги этих спиртов, а именно пропиоловый и бутиловый, оказались совершенно индифферентными по отношению к хлорплатиниту.

Такое же различие показывают аллиловый и пропиоловый ацетаты. Особенно показательно исследование такой пары, как кротоновый альдегид и бутиловый альдегид. Оказывается, кротоновый альдегид вполне нормально дает комплексные соли с платиной, в то время как бутиловый альдегид совершенно не реагирует.

Авторы считают, что для этих реакций совершенно необходима этиленовая связь, а кислород никакой роли в присоединении не играет.

Они удивлены только тем, что этиленовые соединения занимают одно координационное место (как аммиак). Получается, замечают они, что, когда  $PtCl_2$  присоединяется к одному углеродному атому, другой уже не может осуществить такого присоединения. Безупречно объяснить этот факт в настоящее время они считают невозможным. Для соединений  $K[PtACl_3]$  они предлагают такое строение:

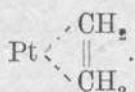


Исследования Pfeiffer и Hoyer цепны тем, что они с полной определенностью установили необходимость ненасыщенных этиленовых связей для координационного присоединения углеводородов к Pt.

Если вспомнить правило циклов Чугаева (20), то станет понятно, почему этилен занимает только одно координационное место во внутренней сфере

ц. а. Правило циклов утверждает, что прочны только те циклы, которые образованы 5 атомами.

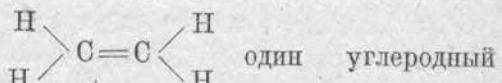
В этиленплатиновых хлоридах мы имели бы трехчленный цикл



Он, конечно, непрочен, распадается, и этилен занимает только одно координационное место. В этом отношении этилен вполне аналогичен гидразину и тиомочевине.

Если подойти к прочности циклов с электростатической точки зрения, то сразу видно, что этилен должен занимать только одно координационное место.

В комплексной молекуле



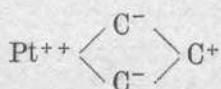
один углеродный

атом будет заряжен положительно, а другой отрицательно или вследствие «стягивания электронов» одним другого, или под влиянием поляризации со стороны ц. а.

Таким образом, молекула этилена в комплексе будет представлять типичный диполь, повернутый к ц. а., заряженному положительно, отрицательным концом; положительный же конец диполя будет отталкиваться, и этилен займет только одно координационное место.

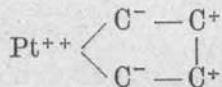
Отвлекаясь несколько от нашей прямой задачи, попробуем рассмотреть с электростатической точки зрения образование циклов вообще. На примере этилена мы уже видели, что из трех атомов цикл образоваться не может.

Возьмем цикл из четырех атомов



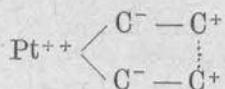
Здесь в смысле распределения зарядов все обстоит благополучно, но цепочка из трех атомов оказывается слишком короткой (так как  $\text{C}^+$  стягивает концы ее к себе) для того, чтобы заместители встали под прямым углом, как требует координационная теория, и потому цикл размыкается.

В пятичленном цикле



средние углеродные атомы несут положительные заряды и стремятся максимально отодвинуться друг от друга. Это дает возможность краевым заместителям координироваться под прямым углом. Существованию прочных

циклов из более длинной цепочки атомов препятствуют, вероятно, объемные отношения.

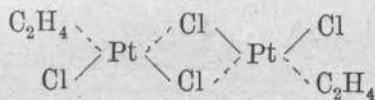


Таким образом мы видим, что наиболее благоприятные условия для образования цикла, в смысле распределения зарядов, получаются при пятичленном цикле, как того требует и эмпирическое правило циклов Чугаева. Можно сказать, повидимому, что правило циклов является прямым следствием теории ван-Аркеля.

Вернемся к обзору литературы.

Работавший одновременно с нами S. Anderson (21) (июль 1934 г.) сообщил, что он получил в чистом виде соединение  $\text{PtEtCl}_2$ , экстрагируя его из раствора, полученного после кипячения хлороплатината натрия с абсолютным винным спиртом по способу Jörgensen.

Определение молекулярного веса этого соединения показало, что оно имеет димерную форму, поэтому автор считает его соединением такого типа:



Однако вряд ли можно допустить соединение двух атомов платины через хлор; ведь это возвращение к теории Jörgensen, так как разницы между главной и побочной валентностью не обнаружено.

Скорее здесь можно допустить, что связь атомов платины осуществляется через этилен.

Затем автор исследует устойчивость этилена в комплексной молекуле по отношению к различным реагентам. Так, действие КСН на калиевую соль Zeise вызывает полное количественное выделение этилена на холода, с образованием  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ .

Другие реагенты, которые дают комплексы типа  $\text{K}_2\text{PtX}_4$ , действуют аналогично, но сила, с которой вытесняется этилен при комнатной температуре, изменяется с природой заместителя, входящего в комплекс.

Для  $\text{X}=\text{NO}_2'$  этилена выделяется при комнатной температуре только 10%; для  $\text{X}=\text{CNS}'$  — промежуточное значение между  $\text{CN}'$  и  $\text{NO}_2'$ .

Пиридин, реагируя с калиевой солью Zeise, вызывает немедленное, почти количественное выделение этилена и образует диширидиновый хлорид цис-строения. Избыток водного пиридина приводит к медленному выделению этилена, оставляя в конце бесцветный раствор тетраширидиновой соли.

Кроме того, автор синтезировал этиленхинолиновые хлориды и бромиды платины; они оказались довольно устойчивыми.

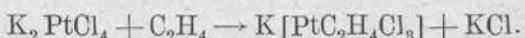
Вот перечень работ, сделанных нашими предшественниками в интересующей нас области.

Перейдем к нашим исследованиям.

### ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ ДЕЙСТВИЕМ ЭТИЛЕНА НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРОПЛАТИНИТА КАЛИЯ

Приступая к работе с этиленовыми соединениями платины, мы решили прежде всего добиться получения калиевой соли Zeise прямым воздействием этилена на водный раствор  $K_2PtCl_4$ , т. е. пойти тем путем, о котором Birnbaum говорит, что «при этом не образуется даже следов платиновых соединений».

Теоретически этот путь вполне возможен. Реакция должна протекать по уравнению:



Чем привлекателен именно этот способ:

1. Хлороплатинит легко получается чистым.

2. Хорошо растворяется в воде.

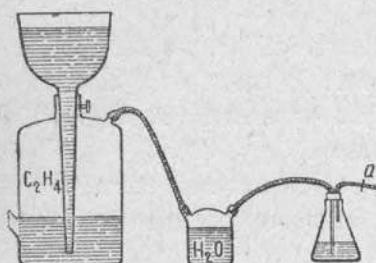
3. Красные растворы хлороплатинита, прореагировав с этиленом, становятся желтыми, поэтому даже на глаз можно судить о ходе реакции.

4. Этот способ представляет интерес в теоретическом отношении, так как введение этилена в молекулу хлороплатинита уподобляется введению аммиака в нее.

Методика работы заключается в следующем. Из хлороплатинита готовился концентрированный водный раствор, и на него действовали этиленом под малым давлением (из газометра) на холода. Зажим время от времени открывался, и газ пробулькивал через раствор (фиг. 6). Скоро выяснилось, что вести реакцию в нейтральной среде невозможно, так как хлороплатинит восстанавливается и при этом плата выделяется в виде зеркала на стеклах сосуда. Многочисленные опыты показали, что лучше всего вести реакцию в подкисленном соляной кислотой растворе (3—5%).

Раствор, обработанный этиленом в течение двух-трех суток, несколько желтел. При выпаривании в открытой фарфоровой чашке на водяной бане он выделял в небольшом количестве желтые кристаллики наряду с подавляющим количеством красных кристаллов хлороплатинита. Желтые кристаллики растворялись в спирте, и таким образом их можно было отделить от хлороплатинита.

Прибавление к упаренному на водяной бане теплому спиртовому фильтрату небольшого количества дистиллированной воды вызывало мгновенное восстановление вещества.

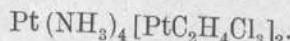


Фиг. 6.

Это было первое указание на то, что этилен как-то реагирует с хлороплатинитом, давая желтое нестойкое соединение. В дальнейшем было поставлено значительное количество опытов, в которых удлинялось время воздействия этилена на хлороплатинит.

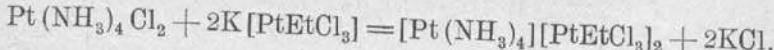
Через 8 суток раствор становился буро-желтым, а через 15 суток совсем золотистожелтым. Но все попытки выделить и проанализировать желтое вещество были напрасны. Оно немедленно разлагалось, как только фильтрат концентрировался. Пришлось идти обходным путем. Обработанные этиленом растворы хлороплатинита осаждались солью первого основания Рейзе.

Пробы, взятые в первые дни после обработки хлороплатинита этиленом, выделяли с солью Рейзе осадки грязножелтого цвета. Под микроскопом ясно различались кристаллы двух веществ; одни из них принадлежали зеленой соли Магнуса, другие, ромбической формы, — неизвестному желтому веществу, у которого мы ожидали такой состав:



Чем дальше раствор хлороплатинита обрабатывался этиленом, тем чаще становилась осажденная соль (примесь соли Магнуса уменьшалась). Через 15 суток от прибавления к раствору тетраминхлорида Рейзе выделился блестящий объемный осадок оранжево-желтого цвета. Осадок быстро отставался, перекристаллизовывался. Под микроскопом были видны только желтые кристаллики ромбической формы. Отфильтрованный, промытый сначала холодной водой, затем спиртом и высушенный в экскикаторе над  $\text{CaCl}_2$  осадок весил 2.56 г.

Если верно было наше предположение, что в растворе хлороплатинита должна получиться калиевая соль Zeise, то теперь эта желтая соль должна быть идентичной соли, полученной Jörgensen по уравнению:



Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1080 г дали после прокаливания с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.0698 г Pt, т. е. 64.63 %;  
0.0956 г дали после восстановления Zn и прибавления  $\text{AgNO}_3$  0.0848 г  $\text{AgCl}$ ,  
т. е. 21.95 % Cl

Перекристаллизованная из горячей двунормальной соляной кислоты желтая соль имела такой состав:

0.1351 г дали 0.0854 г Pt, т. е. 63.21 %

0.1140 » » 0.0722 » » 63.33

0.1418 » » после спекания с содой и прибавления  $\text{AgNO}_3$  1320 г  $\text{AgCl}$ , т. е.  
23.07 % Cl

Анализ  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]_2$  ( $M=992.39$ ):

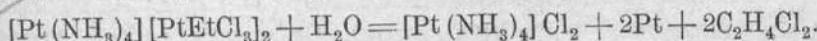
Содержание Pt в %			Содержание Cl в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
63.45	63.21	-0.24	23.05	23.07	+0.02
	63.33	-0.12			

*солью  
Чернавина* Таким образом полученная нами в чистом виде соль по составу вполне совпадает с Jörgensen. Из 2 г  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  получено 2.56 г этой соли. Выход около 58%.

Растирание этой соли в сухом виде с  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и прибавление воды, подкисленной соляной кислотой, привело к образованию зеленой соли Магнуса и золотистого фильтрата; фильтрат при стоянии в экскаторе выделил кристаллы желтого цвета. Анализ показал, что мы имеем дело с калиевой солью Zeise. Следовательно, реакция шла по уравнению:



При кипячении с водой  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtEtCl}_3]_2$  разлагается, давая великолепное зеркало на стенках стакана и бесцветный прозрачный фильтрат, который осаждается хлороплатинитом калия в виде соли Магнуса. Jörgensen дает такое уравнение разложения горячей водой:



Солянокислая среда делает комплекс устойчивым при нагревании с водой; в щелочной же среде он медленно разлагается на холоду. Солнечный свет вызывает постепенное разложение вещества; цвет его при этом меняется от желтого к зеленому и, наконец, серому.

Все приведенные факты еще раз подтверждают, что полученное нами вещество и соль Jörgensen представляют собой одно и то же.

В воде  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtEtCl}_3]_2$  растворяется сравнительно мало, всего 0.33 г на 100 см<sup>3</sup> воды при 25°C (перемешивалось 4 часа); в спирте не растворяется.

Вещество является электролитом. Электропроводность его  $\mu$  меняется со временем, как это видно из таблицы, показывающей электропроводность при 25°.

	754.07	1508	3016.3
Мин. сек. и $\mu$	9'40''—293.3 14'30''—302.9	21'—306.2 30'—321.4	9'—312.5 32'—331.5
Часы и $\mu$	21°; 339.3	26°; —369.5	23°; —407.2

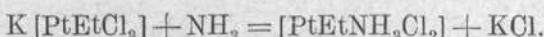
~~качествами электиро проводимости~~ Брэдиг  
 В предельном разведении  $\mu_{\infty}$  от 321 до 331. Для иона  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  Bredig (22) получил 148.2; для подвижности аниона остается  $\frac{322 - 148}{2} = 87$  или  $\frac{330 - 148}{2} = 91$ , что можно признать возможным для бинарного иона.

Далее мы задались целью получить из раствора хлороплатинита, обработанного этиленом, аммиачную соль Zeise состава  $\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2$ . Чайз

Отдельные опыты показали, что прибавление (по каплям) аммиака к такому раствору (при постоянном охлаждении стаканчика холодной водой) вызывает выпадение небольшого количества желтого осадка, который быстро буреет и разлагается.

Вновь приготовленный концентрированный раствор хлороплатинита (3% кислоты) обрабатывался этиленом в течение 4 суток. Отфильтрованный от муты раствор выделял при осторожном прибавлении аммиака (по каплям) вещество желто-зеленого цвета, с виду довольно грязного.

Здесь можно было ожидать реакцию по такому уравнению:



Грязное, желто-зеленое вещество легко растворилось в соляной кислоте на холода. После отфильтровывания коричнево-черной муты остался прозрачный золотистый фильтрат.

Прибавление к этому фильтрату аммиака (по каплям, на холода) давало какую-то светлую муть, растворяющуюся при помешивании. Когда вся кислотанейтрализовалась, выпал мелкокристаллический светло-желтый осадок, который быстро осел на дно.

Полученное вещество отфильтровано, промыто холода водой, высушено над  $\text{CaCl}_2$  и проанализировано:

0.1036 г дали после прокаливания 0.0652 г Pt, т. е. 62.93%

0.1020 » » » 0.0640 » » 62.74

0.1141 » дали после восстановления Zn 0.1050 г  $\text{AgCl}$ , т. е. 22.70 % Cl

0.0950 » дали после сплавления содой и прибавления  $\text{AgNO}_3$  0.0884 г  $\text{AgCl}$ , т. е. 23.020 % Cl

0.1415 г дали при  $t = 17^\circ$  и  $p = 747$  мм 6.2 см<sup>3</sup>  $\text{N}_2$ , т. е. 4.95 % N

Анализ  $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$  ( $M = 311.14$ ):

Содержание Pt в %			Содержание Cl в %			Содержание N в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
62.75	62.93	+0.18	22.79	22.70	-0.09	4.5	4.95	+0.45
	62.74	-0.01		23.02	+0.23			

Эти цифры говорят сами за себя. На характеристике аммиачной соли остановимся в дальнейшем.