

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

ВЫПУСК 16

Инв. № 6507

INSTITUT DE CHIMIE GÉNÉRALE

ANNALES
DU SECTEUR DU PLATINE
ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)

Rédigées par N. S. KURNAKOV et O. E. ZVIAGINCEV

LIVRAISON 16



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1939 ЛЕНИНГРАД

Отв. редакторы акад. Н. С. Курнаков и О. Е. Звягинцев

Редактор Е. А. Чернов

Технический редактор В. М. Юрова

Корректор А. И. Созин

Сдано в набор 17/1 1939 г. Подписано к печати 3/IV 1939 г. Формат 70×108^{1/16}. Объем 11,25 п. л. Уч. авт. л. 14,21. В 1 п. л. 5200 печ. зн. Бум. л. 5,6. Тираж 800 экз. Уполн. Глав. лита № А-9962. РИСО № 917. АНИ № 1288. Заказ № 462.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста „Полиграфкнига“. Москва, Валовая, 28.

Напечатано с готовых матриц в 4-й Днепропетровской школе ФЗУ печатников. Заказ № 4620

СОДЕРЖАНИЕ

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

И. И. Черняев. О триаминах четырехвалентной платины (2 фиг.)	5
И. И. Черняев. О цис-тетрамине четырехвалентной платины (3 фиг.)	13
Анна Гельман. Соединения платины с этиленовыми углеводородами	21
Анна Гельман и И. Б. Литвак. Этиленовые нитрохлориды платины	29
Анна Гельман. Координационная прочность этиленовых углеводородов	35
С. А. Борисов-Потоцкий. О тетраминдисульфитоплатине	41
Н. К. Шпеницын и С. К. Шабарин. К вопросу о получении тройных солей родия	45
В. В. Лебединский и Н. В. Симановский. О соединениях иридия с ацетонитрилом	53
В. В. Лебединский и В. А. Головня. О соединениях платины с ацетонитрилом	57
В. В. Лебединский и Н. Н. Масоедов. Сульфито-аммиачные соединения родия (4 рис.)	65
С. Г. Богданов и С. Е. Красиков. Потенциометрическое титрование гидрохинона, <i>p</i> -аминофенола и <i>p</i> -метиламинофенола комплексными хлоридами четырехвалентного иридия	77
Д. И. Эристави и О. Е. Звягинцев. Действие ультракоротких волн на комплексные соединения (1 фиг.)	81
А. В. Бабаева. Спектры поглощения комплексных соединений (22 фиг.)	87
О. Е. Звягинцев и И. А. Паульсен. Взаимодействие растворов золота с природными сульфидами (18 фиг.)	109
М. В. Ефимов. Влияние лигатуры на процесс серебряного электролиза (26 фиг.)	139

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Е. М. Вайз и Дж. Т. Иш. Свойства платиновых металлов. Перев. с англ.	157
С. К. Шабарин (12 фиг.)	
Джонсон и Р. Аткинсон. Аффинаж металлов платиновой группы. Перев. с англ.	165
С. К. Шабарин (20 фиг.)	

TABLE DE MATIÈRES

PREMIÈRE SECTION

I. I. Černjajev. Des triamines du platine tétravalent (fig. 2)	5
I. I. Černjajev. Du <i>cis</i> -tétramine du platine tétravalent (fig. 3)	13
Anne Gelman. Des composés du platine avec les carbures d'hydrogène éthyliques	21
Anne Gelman et I. B. Litvak. Les nitrochlorides éthyliques du platine	29
Anne Gelman. La résistance coordonnée des carbures d'hydrogène éthylique	35
S. A. Borisov-Potockij. Du téramine-disulfite-platine	41
N. K. Pšenicin et S. K. Šabarin. Au sujet de l'obtention des sels ternaires de rhodium	45
V. V. Lebedinskij et P. V. Simanovskij. Des composés de l'iridium avec l'acétonitrile	53
V. V. Lebedinskij et V. A. Golovnja. Des composés du platine avec l'acétonitrile	57
V. V. Lebedinskij et N. N. Miasojedov. Composés sulfo-ammoniaques de rhodium (fig. 4)	65
S. G. Bogdanov et S. E. Krasikov. Titrage potentiométrique de l'hydroquinone, <i>p</i> -aminophénol et <i>p</i> -méthyle-aminophénol avec des composés complexes des chlorides de l'iridium tétravalents	77
D. I. Eristavi et O. E. Zviaginev. Action des ondes ultra-courtes sur les composés complexes (fig. 1)	81
A. V. Babaeva. Les spèctres d'absorption de composés complexes	87
O. E. Zviaginev et I. A. Paulsen. Action réciproque des solutions d'or avec des sulfures naturels (fig. 18)	109
M. V. Efimov. Influence des métaux alliés sur l'électrolyse de l'argent (fig. 26)	139

DEUXIÈME SECTION

E. M. Wais et J. T. Ish. Propriétés des métaux du groupe du platine. — Traduction de l'anglais par S. K. Šabarin	157
C. Johnson et R. H. Atkinson. Affinage des métaux du groupe du platine. — Traduction de l'anglais par S. K. Šabarin	165

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

И. И. ЧЕРНЯЕВ

О ТРИАМИНАХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Простейшие триамины четырехвалентной платины общей формулы $(\text{NH}_3)_3\text{X}_3\text{PtX}$,¹ где X — галоген, принадлежат к числу наименее изученных соединений. Объясняется это неудобными и зачастую капризными способами их получения. Обычный путь получения триаминов четырехвалентной платины — окисление галогеном триаминов двухвалентной, по реакции: $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow (\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$. Триаминхлорид двухвалентной платины получается из соответственного хлороплатинита путем обменного разложения с хлоридом первого основания Рейзе по уравнению:



Как видно из уравнения, даже при теоретическом выходе только 50% платины входят в состав хлорида, а другие 50% совершенно бесполезно тратятся на образование соли Магнуса. При получении хлороплатинита триамина обычно выхода очень далеки от идеальных как по классическому методу Иергенсена, так и по методу Л. А. Чугаева, поэтому можно считать, что в среднем только 10—8% взятой в реакции платины получается в виде хлорида Клеве. Кроме того, при получении хлорида в твердом виде очень много вещества теряется при выпаривании растворов, а именно, иногда реакции получения идут настолько капризно, что этого триамина не получается вовсе. В первую стадию реакции получения триамина он зачастую образуется в достаточном количестве, но при дальнейших стадиях получения разлагается в силу своей нестойкости.

Чтобы избежать этого неудобства, мы (вначале со студенткой Л. С. Садовской) разработали метод получения триамина четырехвалентной платины, минуя стадию выделения триамина двухвалентной. Исходным материалом для получения триамина служит соль Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$, которую мы получили по способу, описанному ранее (действием аммиака на раствор хлороплатинита аммония).² В реакцию бралась неперекристаллизованная соль Пейроне, содержащая примесь $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ или соли Магнуса $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}\cdot\text{PtCl}_4$.

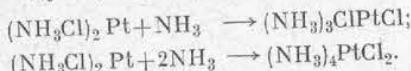
Наличие этих примесей нисколько не мешает течению реакции. Частиенно они переходят в раствор и, реагируя с аммиаком, дают хлорид 1-го основания Рейзе, хлорид триамина Клеве и соль Пейроне. Большая же часть их остается в осадке и отфильтровывается в самом начале процесса. Мы провели очень большое число опытов получения хлорида Клеве и убедились, что схема получения, предлагаемая нами, приводит к довольно постоянным

¹ Атомы или группы, написанные после Pt, находятся во внешней сфере комплекса. Таким способом И. И. Черняев избегает квадратных скобок. Порядок написания внутрисферных заместителей таков: сперва пишутся заместители, находящиеся на двух противоположных вершинах октаэдра, затем два, находящиеся на других, и, наконец, два, находящиеся на двух последних вершинах. (Редакция).

² Изв. Инст. по изучению платины, вып. 8, стр. 167 (1931).

выходам триамина, мало зависящим от количества вещества, взятого для реакции.

Соль Пейроне обливалась кипящей водой и нагревалась во все время опыта до 95—98° (следует избегать кипения раствора). Из капельной воронки в течение часа приливался аммиак, взятый из расчета одной молекулы аммиака на одну молекулу соли Пейроне. Раствор все время перемешивался. При этом протекали следующие реакции:



Часть соли Пейроне остается без изменения, переходя в раствор, из которого она выпадает по охлаждению. Для более полного отделения этой соли раствор обычно оставлялся стоять при комнатной температуре до другого дня. Соль Пейроне, выпадающая из раствора, совершенно не содержит примесей координационных полимеров и, после однократной перекристаллизации из воды, подкисленной соляной кислотой для отделения от возможных примесей железа, получается в аналитически чистом виде. Фильтрат, после отделения соли Пейроне, подкислялся соляной кислотой уд. веса 1.19, взятой в равных объемах по отношению к аммиаку, и обрабатывался газообразным хлором. В растворе находились следующие хлориды: $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}$, $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$; последняя соль находилась в небольшом количестве. При окислении хлором протекали следующие реакции:

- I. $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt} + \text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt};$
- II. $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl};$
- III. $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2.$

Благодаря сравнительно большой прочности триамиинхлорида четырехвалентной платины, отделение его от остальных двух продуктов окисления не представляет никаких трудностей. Главная масса малорастворимого тетраамина $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ (соли Гро) выпадает из раствора во время окисления, причем это выпадение начинается после пропускания первых же пузырьков хлора. Обычно сначала выпадает почти бесцветная соль, которая к концу реакции приобретает желтоватую окраску. При недостаточном подкислении раствора хлорид Гро выпадает лишь во время выпаривания раствора. Очевидно, окисление соли 1-го основания Рейзе идет сначала через соль Гро-Раевского, по уравнению:



Последняя соль, будучи сравнительно хорошо растворимой, удерживается в растворе и при выпаривании его постепенно переходит в соль Гро. После отделения соли Гро фильтрат упаривается на водяной бане до появления большого количества оранжево-желтых кристаллов, затем охлаждается в течение нескольких часов. Фильтрат после отделения этих кристаллов, состоящих из смеси соли Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и триамина, обычно содержит очень мало триамина и при упаривании досуха дает окрашенные в темнокрасный цвет кристаллы, из которых не удается выделить никаких индивидуальных веществ.

Кристаллы растворяются в небольшом количестве теплой или, лучше, холодной воды. Раствор, после отделения соли Клеве и, обычно, небольшого количества соли Гро, осаждается равным объемом соляной кислоты уд. в. 1.19. Почти сразу же выпадают малорастворимые в этих условиях мелкие зеленовато-желтые кристаллы соли Клеве, отвечающие составу $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Для окончательной очистки их можно перекристаллизовать из воды или, растворив в холодной воде, снова переосадить кис-

лотой. При перекристаллизации из воды триамин Клеве выпадает в крупных темножелтых кристаллах, имеющих вид, настолько отличающийся от осажденных кислотой, что, кроме анализа, мы подвергли их, параллельно с последними, испытанию на электропроводность. Однако они оказались совершенно тождественными друг с другом как по электропроводности, так и по анализу. Привожу данные анализа.

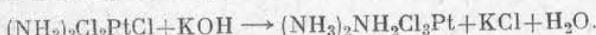
Триамин	Навеска (г)	H ₂ O (потеря в весе при 110°) (г)	Pt (г)	% H ₂ O	% Pt	% Pt на без- водную соль
Желтый	0.1012	0.0042	0.0483	4.15	47.73	49.79
Осажденный кислотой . . .	0.1010	0.0046	0.0485	4.55	48.02	50.31
Переосажденный	0.1009	0.0051	0.0483	5.05	47.87	50.41
Теория	—	—	—	4.44	48.07	50.30

Расхождение в содержании воды, уменьшенное в первом случае и увеличенное в последних двух, может быть объяснено величиной кристаллов. Естественно, что более крупные желтые кристаллы труднее теряют воду. Во всяком случае из данных анализа с несомненностью следует, что триамин в обоих случаях содержит только одну молекулу кристаллизационной воды. Для иллюстрации опишу один из опытов получения триамина:

Было взято хлорплатината аммония	500 г
Из нее получено сырой соли Пейроне	330 »
	(теория — 340 »)
От этой соли пущено в реакцию	81 »
Прилито воды	1 л
и аммиака (21%)	23 мл
Получено:	
(NH ₃) ₄ Pt·Pt(C ₂ O ₄) ₂	8 г
По охлаждении выпало обратно соли Пейроне	16.41 »
соли Гро (после хлорирования) получено	37 »
триаминахлорида платины	18.9. »
из которых после кристаллизации вышло чистого	17 »
Выход — порядка 20%; если же не считать соли Пейроне, выпавшей обратно, то получаем выход 30%.	

Приведен опыт из не слишком удачных, при удачном ведении операции выхода подымается до 40—50% (по весу).

Растворимость триамина Клеве в воде оказалась равной 5.64% при 20°. Растворы имеют желтый цвет. При приливании к ним едкого кали и натра они приобретают оранжево-красноватую окраску. Если раствор не был слишком разбавлен, то почти сразу же появляется оранжевый или (в зависимости от величины кристалла) оранжево-красный осадок, состоящий из толстых ромбических пластинок, довольно плохо растворимых в воде. Осадок этот имеет состав, в частности отвечающий амидо-диамину; реакцию его получения можно изобразить уравнением:



Водные растворы его дают щелочную реакцию на лакмус, с кислотами получаются соответственные соли, электропроводность имеет значение более низкое, чем полагается для двойного электролита. Анализ его следующий:

Кристаллизационной воды нет. Свободного хлора нет
 0.1009 г дали 0.0559 г Pt; % Pt—55.40; теория—55.5 %
 0.0894 » » 0.1099 » AgCl; Cl—30.41; теория—30.25

При получении амидо-диамина не следует осадков его оставлять слишком долго со щелочью, так как при длительном стоянии со щелочью раствор обесцвечивается и осадок переходит в длинные бесцветные иголочки. Состав их пока точно определить не удалось, но, вероятно, они представляют собой продукт глубокого гидролиза амидо-диамина.

Очень любопытно, что аммиак на холодае дает осадок амидо-диамина такого же состава, между тем никакого осадка не получается, если к раствору предварительно прибавить хлористого аммония. Выпавший от действия аммиака амидо-диамин переходит в раствор после добавления хлористого аммония. Поведение амидо-диамина в этом случае в точности копирует поведение гидрата окиси магния, и я полагаю, что можно без особенного риска высказать предположение о близости степеней диссоциации гидрата окиси магния и основания $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtOH}$, получающегося из амидо-диамина присоединением к нему воды.

При действии азотной кислоты на амидо-диамин, при условии не слишком большого разбавления, легко получается кристаллический желтый осадок нитрата, состава $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Анализ его следующий:

Навеска (г)	Потеря в весе (г)	Pt (г)	% H ₂ O	% Pt		% Cl
				на всю навеску	на без- водную соль	
0.1015	0.0040	0.0458	3.94	45.13	46.98	
0.1026	0.0043	0.0463	4.19	45.13	47.10	
		AgCl				
0.0904	—	0.0893	—	—	—	24.43
Теория	—	—	4.19	45.43	47.42	24.73

При действии щелочи нитрат дает такой же осадок амидо-диамина, как и хлорид.

Если на амидо-диамин подействовать серной кислотой, то выпадают сростки желтых кристаллов, имеющих состав, близкий к $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Pt}]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Анализ:

Навеска (г)	Потеря в весе (г)	Pt (г)	% H ₂ O	% Pt		% Cl
				на всю навеску	на без- водную соль	
0.1004	0.0054	0.0461	5.38	45.92	48.53	
		AgCl				
0.0776	—	0.0828	—	—	—	26.29
Теория	—	—	6.31	45.65	48.73	26.55

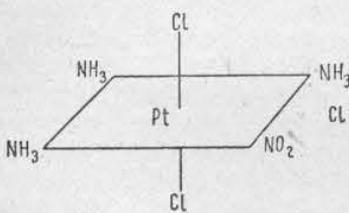
Принципиальный интерес представляло исследование вопроса о замещении внутрисферного хлора нитрогруппой в хлориде триамина $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$. При введении одной нитрогруппы, по теории транс-влияния, должен был получиться нитротриамин состава $(\text{NH}_3)_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}$, имеющий в развернутом виде строение, показанное на фиг. 2.

Этот триамин должен быть изомерным с ранее полученным мною триамином $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$, который был синтезирован путем окисления хлорида нитротриамина двухвалентной платины по уравнению:

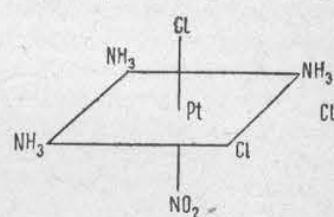


Строение этого триамина изображено на фиг. 1.

Ранее нами были описаны многочисленные случаи изомерии этого типа, но все они относились к соединениям, содержащим во внутренней сфере один этилендиаминовый цикл. Было показано, что эта изомерия всегда получается вне зависимости от природы третьего амина, находящегося во внутренней сфере триамина. Так, она наблюдалась для аммиачных, пиридиновых, метиламиновых и этиламиновых производных этого типа солей. Она представляет особый интерес и несколько отличается от обычных случаев изомерии тем, что обыкновенно изменение расположения заместителей во внутренней сфере сопряжено с изменением расположения зарядов. В нашем случае пространственное расположение заряженных остатков в обоих случаях остается одним и тем же. Меняется только относительное расположение хлоров и нитрогруппы. Любопытно, что, несмотря на столь, ка-



Фиг. 1. Строение нитротриамина
 $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$.

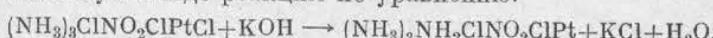


Фиг. 2. Строение нитротриамина
 $(\text{NH}_3)_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}$.

залось бы, малое изменение строения молекулы, эти изомеры во всех случаях обнаруживают очень большую разницу в своем химическом поведении. Оба аммиачных триаминахлорида кристаллизуются с одной молекулой воды; но прочность связи с водой совершенно различна. Транс-дихлортриамин, описанный нами ранее, теряет свою кристаллизационную воду при лежании на воздухе, и если его получать путем осаждения соляной кислотой, то он и вовсе не содержит кристаллизационной воды. Вода этого симметрического триамина настолько легко отщепляется, что мною раньше он был описан как безводный. Водный триамин получается, если безводную соль облить водой и оставить стоять при комнатной температуре. Через день-два перламутровые чешуйки безводного триамина переходят в прозрачные крупные бесцветные кристаллы моногидрата (измерены Г. Б. Бокием). Новый триамин независимо от того, получен ли он путем выпаривания растворов или путем осаждения кислотой, всегда кристаллизуется с одной молекулой воды, которая теряется при нагревании до 110°.

Еще более резкая разница характерна для действия щелочи на оба триаминахлорида. Симметрический триамин с щелочами не дает осадка амидо-диамина. Через некоторое время раствор темнеет, и, если концентрация его была достаточно велика, при стоянии выпадает бурый аморфный осадок неопределенного состава, плохо растворимый в кислотах.

Следует отметить, что все исследованные мною триамины строения $\text{EnA}\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtX}$ (A —аммиак, этиламин, метиламин или пиридин; En —этилендиамин) легко осмолялись при действии щелочей и только для этиламинового производного удалось выделить кристаллический амидо-диамин, правда, очень нестойкий и тоже способный к осмолению. Следовательно, эта реакция осмоления является вторичной, но идущей настолько быстро, что она перекрывает первичную амидо-реакцию, будучи характерной для симметрических амидо-диаминов. Несимметрические изомеры этих триаминов, как правило, от действия щелочи давали вполне устойчивые амидо-диамины. Новый амидо-диамин при приливании щелочи к раствору его солей дал типичную амидо-реакцию по уравнению:



Получающийся амидо-диамин представляет собою желтого цвета кристаллический (мелкие ромбы) осадок, при длительном стоянии со щелочью переходящий постепенно в раствор, из которого выделяется спаса очень незначительный кристаллический осадок белого цвета.

Полное отсутствие потемнения раствора солей триамина при стоянии с щелочью позволяет, как мне кажется, сделать заключение, что при реакции замещения в триамине Клеве хлора нитрогруппой не получается симметрического изомера. Отсутствие потемнения наблюдается также и у маточных растворов, из которых был выделен новый триамин.

По сравнению с циклическими триаминами, введение нитрогруппы в триамин Клеве представляет некоторые экспериментальные затруднения. На триамин нельзя действовать нитритом натрия ни в кислом, ни в нейтральном растворе, так как при этом происходит частичное разрушение нитрита и из раствора не удается изолировать индивидуального вещества. Следует осторожно подщелочить насыщенный холодный раствор трихлортриамина непосредственно перед прибавлением нитрита натрия. Подщелачивание следует вести только до заметного изменения желтого цвета раствора, но отнюдь не до образования осадка. Вести реакцию при нагревании также нельзя, поэтому приходится оставлять раствор триамина с нитритом на сутки (иногда на 48 часов) при комнатной температуре. Признаком конца реакции может служить обесцвечивание раствора. В пробирке обычной ширины окраска раствора должна быть почти незаметна.

При действии избытка щелочи из маточного раствора выпадает лимонно-желтый осадок амидо-диамина. Этот амидо-диамин чрезвычайно склонен к образованию пересыщенных растворов, поэтому выпадение первых кристаллов следует ускорить потиранием стенок сосуда стеклянной палочкой. После четырехкратного промывания водой осадок получается совершенно чистым. Его анализ дал следующий результат:

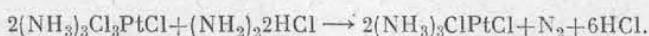
0.1105 г дали	0.0593 г Pt;	% Pt—53.66;	теория — 53.93%
0.1049 »	0.0563 » Pt;	Pt—53.67;	» — 53.93
0.0542 »	0.0438 » AgCl;	Cl—19.28;	» — 19.59

что в точности отвечает составу: $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$.

Амидо-диамин растворяется в слабой соляной кислоте; прибавление к такому раствору крепкой HCl сразу же вызывает образование осадка снежно-белых блестящих кристаллов состава $(\text{NH}_3)_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

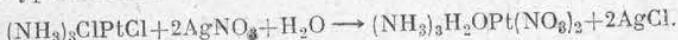
Навеска (г)	Потери в весе (г)	Pt (г)	% H_2O	% Pt	% Pt на без- водную соль
0.1091	0.0039	0.0510	3.58	48.68	46.75
Теория	—	—	—	48.97	46.84
0.0585	дали	0.0592 AgCl;	% Cl — 25.03;	теория — 25.52%	
0.0982	»	0.0338 AgCl;	Cl(своб.) — 8.51;	»	— 8.50

Триамин двухвалентной платины получается из триамина четырехвалентной довольно легко, при умеренном нагревании его смеси с водой, путем восстановления гидразинхлоридом, по уравнению:



Когда четырехвалентный триамин перейдет в раствор и произойдет обесцвечивание последнего, реакционный сосуд резко охлаждается, осадок двухвалентного триамина промывают водой (ледяной), затем спиртом.

Было далеко не безинтересно исследовать бромистый аналог триамина четырехвалентной платины. Он был получен следующим способом. Триамиинхлорид обрабатывался при температуре, близкой к точке кипения, ляписом по уравнению:



После отделения хлористого серебра полученный раствор акво-тетрамина платины обрабатывается на холода бромистым калием (теоретическое количество), а затем бромом до появления буроватого оттенка свободного брома. Реакция идет по уравнению:



После упаривания раствора откристаллизовываются буро-красные кристаллы триамина состава $(NH_3)_3Br_3PtBr \cdot H_2O$. Исследование его продолжается, но пока можно сказать, что, вопреки обычным правилам, этот бромид ведет себя по отношению к щелочи и аммиаку совершенно иначе, чем хлорид.

В заключение привожу значения электропроводностей соединений, любезно определенных М. М. Якшиным:

$(NH_3)_3Cl_3PtCl \cdot H_2O$...	$v = 250; 500; 1000$	
		$\mu = 106.4; 105.5; 110$	
$(NH_3)_3Br_3PtBr \cdot H_2O$...	$v = 250; 500; 1000; 2000$	
		$\mu = 113.9; 118.7; 129.5; 126.8$	
$(NH_3)_2ClNH_3NO_2ClPtCl \cdot H_2O$...	$v = 250; 500; 1000; 2000; 4000; 8000$	
		$\mu = 104.4; 107.6; 110.4; 111.4; 113.1; 113.2$	

ВЫВОДЫ

1. Дан удобный способ получения хлорида триамина Клеве.
2. Показано, что соли триамина Клеве дают при действии щелочи осадок амидо-диамина.
3. При введении одной нитрогруппы в триамин Клеве получается нитродихлортриамин.
4. Этот нитродихлортриамин имеет несимметрическое строение: нитрогруппа находится в транс-положении к хлору.
5. Несимметрический дихлортриамин дает малорастворимый амидо-диамин, чем отличается от своего симметрического изомера.
6. Получен трибромтриамин состава: $(NH_3)_3Br_3PtBr \cdot H_2O$.

Поступило в редакцию
1 июля 1938 г.