

А. М. РУБИНШТЕЙН

## НОВЫЙ ТИП КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

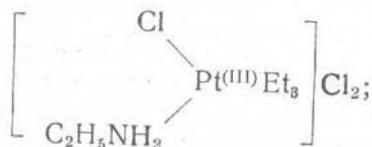
Координационная теория Вернера имела очень крупное значение для развития химии. Она позволила систематизировать громадное число различных комплексных соединений по отдельным типам. Оказалось возможным на основе координационной теории разделить на определенные группы большое число комплексных соединений, строго сходных по своим свойствам и укладывающихся в рамки теории валентности.

В настоящее время химия обладает рядом фактов образования комплексных соединений высшего порядка, не укладывающихся в рамки координационной теории. Известен ряд фактов, когда два координационно насыщенных, самостоятельно существующих комплекса объединяются между собой с образованием более сложных молекулярных соединений.

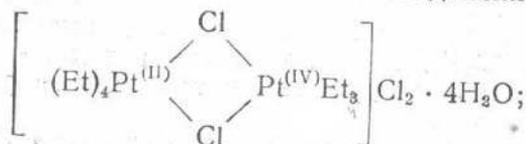
Вюртц (1), исследуя реакцию взаимодействия хлороплатинита калия с этиламино, обнаружил, что при этом образуется соединение состава  $[Pt Et_4] Cl_2 \cdot 2H_2O$ . Вольфрам (2) обнаружил, что если солянокислый раствор этой соли оставить на воздухе или подействовать на него перекисью водорода, то образуется красная соль, очень плохо растворимая в воде и плохо в разбавленной соляной кислоте. От бесцветного хлорида красная соль отличается большим содержанием воды и увеличенным содержанием хлора на один атом против бесцветной соли  $Pt(C_2H_5NH_2)_4 Cl_3 \cdot 2H_2O$ . *Соли Вольфрама*

Структуру данной соли можно объяснить с различных точек зрения:

1) образуется соединение трехвалентной платины состава



2) образуется двухядерное комплексное соединение состава



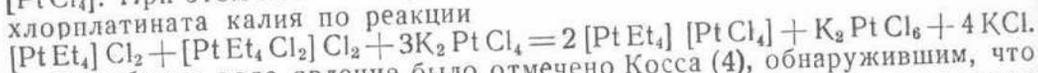
3) образуется молекулярное соединение двух- и четырехвалентной платины состава



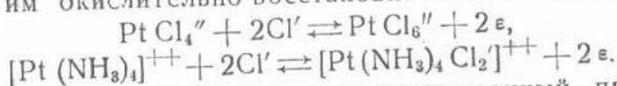
Для того чтобы решить вопрос о строении соли Вольфрама, Рейлен и др. (3) синтезировали на холоду соль Вольфрама из компонентов бесцветного  $[PtEt_4]Cl_2$  и светложелтой соли состава  $[PtEt_4Cl_2]Cl_2$ ; они

получили красную соль, синтезированную Вольфрамом при окислении  $[\text{PtEt}_4]\text{Cl}_2$  перекисью водорода. Реакция получения красной соли Вольфрама из компонентов идет количественно и с большой скоростью, что служит одним из доказательств того, что соль Вольфрама является молекулярным соединением двух комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины, а не соединением трехвалентной платины. Рейлен получил соответствующее молекулярное соединение и для бромида. Если соль Вюртца  $[\text{PtEt}_4]\text{Cl}_2$  окислить перекисью водорода в присутствии бромистоводородной кислоты, то при этом выделяется нерастворимая соль зеленого цвета, имеющая состав  $[\text{Pt}^{(II)}\text{Et}_4\text{Pt}]\text{Cl}_2 [\text{Pt}^{(IV)}\text{Et}_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

Для доказательства молекулярного строения соли Вольфрама Рейлен изучил реакцию взаимодействия этой соли с хлороплатинатом натрия и хлороплатинитом калия. При действии  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  сначала выделяется  $[\text{PtEt}_4] [\text{PtCl}_6]$ , а затем из фильтрата начинает выкристаллизовываться другая соль состава  $[\text{PtEt}_4\text{Cl}_2] [\text{PtCl}_6]$ . При действии  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  на горячий раствор соли Вольфрама происходит окислительно-восстановительная реакция и при этом выделяется розово-красный осадок состава  $[\text{PtEt}_4] [\text{PtCl}_4]$ . При этом ионы  $\text{PtCl}_4''$  окисляются до  $\text{PtCl}_6''$  и образуется осадок хлорплатината калия по реакции



Подобного рода явление было отмечено Косса (4), обнаружившим, что соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_6]$  и  $[\text{PtPy}_4] [\text{PtCl}_6]$  имеют тенденцию изомеризовываться в соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] [\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{PtPy}_4\text{Cl}_2] [\text{PtCl}_4]$ . Гринберг (5) охарактеризовал этот процесс изомеризации с количественной стороны, исходя из найденных им окислительно-восстановительных потенциалов систем



Результаты подсчета показывают, что миграционный процесс должен в основном протекать в направлении образования хлорида Гро.

Изучение свойств соли Вольфрама, произведенное Дрю (6), дало ему возможность не согласиться с выводами Рейлена, что соль Вольфрама представляет собой молекулярное соединение двух- и четырехвалентной платины. Он утверждает, что соль Вольфрама является соединением трехвалентной платины, имеющей состав  $[\text{PtEt}_4\text{Cl}_3] 2\text{H}_2\text{O}$ .

Иенсен (7) на основе изучения магнитной восприимчивости подтверждает вывод Рейлена, что соль Вольфрама является молекулярным соединением двух- и четырехвалентной платины.

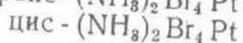
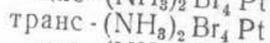
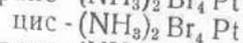
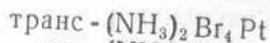
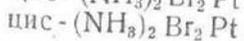
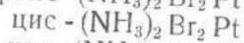
Исходя из работы Рейлена, подтвержденной Иенсенем, мы можем утверждать, что соль Вольфрама — типичное молекулярное соединение двух комплексов двух- и четырехвалентной платины, причем структура этой соли не укладывается в рамки координационной теории Вернера.

Часто наблюдаются случаи (8) образования соединений неэлектролитов двух- и четырехвалентной платины. При совместной кристаллизации  $\text{EпCl}_2\text{Pt}$  и  $\text{EпCl}_4\text{Pt}$  образуется соединение, имеющее яркорозовую окраску, состава  $\text{EпCl}_2\text{Pt}$ , в то время как исходные вещества имеют слабожелтый цвет. Это соединение мы тоже можем рассматривать как молекулярное соединение.

В последнее время появились работы Гринберга (9) по вопросу о взаимодействии комплексных соединений одного и того же металла в разных степенях окисления. Изучая взаимодействие платодиаминов  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  с платинатами  $\text{K}_2\text{PtX}_6$  (X Cl, Br, J), Гринберг обнаружил, что окисление платодиаминов бромплатинатом и иодплатинатом идет гораздо быстрее, чем хлорплатинатом, так как в этом случае происходит диссоциация их по уравнению



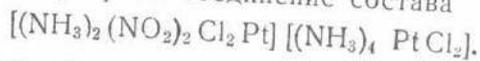
При окислении транс-  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  бромплатинатом калия Гринбергу удалось обнаружить в системе молекулярные соединения двух- и четырехвалентной платины состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$   $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ ; аналогичное соединение выделено им при окислении транс-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$  иодплатинатом калия. В дальнейшем Гринбергу удалось показать, что при взаимодействии транс-  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$  образуется характерное молекулярное соединение двух- и четырехвалентной платины состава  $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}] [(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ . Попытки получить изомерные молекулярные соединения цис-транс, транс-цис и цис-цис не увенчались успехом. Оказалось, что при взаимодействии



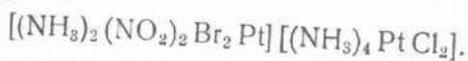
в основном образуется одно и то же молекулярное соединение состава транс-  $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}$  и транс-  $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$ .

Для аммиакатов платины пространственная конфигурация очень устойчива, и до сих пор неизвестны случаи непосредственной изомеризации из цис- в трансформу и обратно. В этой работе показано, что такого рода изомеризации для аммиачных бромидов двух- и четырехвалентной платины в условиях окислительно-восстановительной реакции возможны. Показано также, что молекулярные соединения остаются устойчивыми и в растворе.

Исследованиями взаимодействия соли Бломстранда с хлоридом первого основания Рейзе, произведенными автором (10), установлено, что при этом образуется молекулярное соединение состава

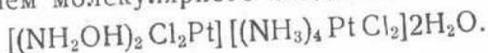


Это молекулярное соединение является соединением одного и того же металла в разных степенях окисления. Оно может быть получено при действии хлорида первого основания Рейзе на пиридиновый и водный растворы соли Бломстранда. В обоих случаях выделяется белый кристаллический осадок, по составу отвечающий принятой для него формуле молекулярного соединения. Путем титрования перманганатом было определено количество двухвалентной платины. Оно точно отвечает содержанию одной молекулы хлорида первого основания Рейзе на одну молекулу соли Бломстранда. Путем количественного осаждения соли Магнуса показано сохранение координационной устойчивости хлорида первого основания Рейзе в молекулярном соединении с солью Бломстранда. Автору удалось получить подобные молекулярные соединения и для бромида соли Бломстранда, которые получают в виде желтого кристаллического осадка при действии соли первого основания Рейзе на раствор бромида соли Бломстранда. Состав молекулярного соединения может быть выражен формулой



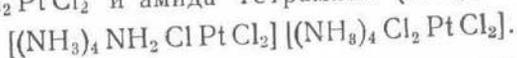
В начале работы автор высказал предположение, что образование молекулярного соединения между хлоридом первого основания Рейзе и солью Бломстранда может произойти за счет кристаллизационной воды хлорида первого основания Рейзе. В настоящее время можно утверждать, что образование этого молекулярного соединения происходит за счет протекающих в нашей системе при смешении растворов двух- и четырехвалентной платины окислительно-восстановительных процессов, т. е. за счет миграционных процессов, происходящих при взаимодействии соединений одного и того же металла в разных степенях окисления.

Известны случаи образования молекулярных соединений, когда оба компонента имеют одинаковую степень окисления. Чугаев и Черняев (11) при исследовании гидросиламиновых соединений платины обнаружили, что соль Александра соединяется с хлоридом первого основания Рейзе с образованием молекулярного соединения состава

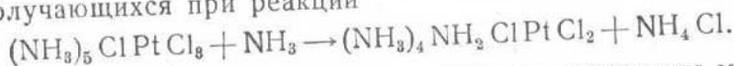


Однако природа этого соединения не ясна.

До настоящего времени неизвестны случаи образования молекулярных соединений, где входящие в него компоненты имели бы степень окисления 4. При изучении реакции действия пиридина на пентамин Чугаева автором было констатировано образование молекулярного соединения соли Гро  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$  и амида тетрамина  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$  состава



При дальнейшем изучении этого соединения автор исследовал реакцию взаимодействия хлорида первого основания Рейзе с пентамином Чугаева. Исследования пентаминовых соединений четырехвалентной платины, произведенные Чугаевым (12), явились блестящим подтверждением теории Вернера. Получение пентаминовых соединений дополнило ряд Вернера, который не был закончен до работы Чугаева. Изучение пентаминов показало, что внутрисферный галоид имеет очень большую устойчивость. Изучение действия щелочей и аммиака на пентамины привело Чугаева (13) к получению нового ряда соединений, так называемых „ацидо-тетраминов“, получающихся при реакции



При изучении реакции действия пиридина на пентамины мы встретились с очень интересной реакцией взаимодействия пентаминхлорида с хлоридом первого основания Рейзе. С точки зрения наших представлений о строении этих солей, мы не должны наблюдать никакой реакции взаимодействия. Пентаминхлорид имеет во внутренней сфере пять аммиаков и один хлор, трудно замещающийся на другие амины, и три хлора во внешней сфере. Хлорид первого основания Рейзе имеет во внутренней сфере четыре аммиака и во внешней сфере два хлора. Однако изучение взаимодействия хлорида первого основания Рейзе с пентамином показало, что между этими солями происходит реакция образования нового соединения. При нагревании на водяной бане раствора пентаминхлорида и хлорида первого основания Рейзе через некоторое время (в зависимости от концентрации растворов) начинает выделяться желтый кристаллический осадок. Многократно проведенная реакция взаимодействия показала, что получающаяся в результате реакции желтая соль имеет строго постоянный состав. При нагревании раствора пентаминхлорида на водяной бане без прибавления хлорида первого основания Рейзе мы не наблюдаем происходящей реакции, и выделения желтого кристаллического осадка не происходит. Приводим описание нескольких опытов взаимодействия пентаминхлорида с хлоридом первого основания Рейзе.

1. Навеска пентаминхлорида 1.0 г растворяется в воде и к раствору прибавляется 0.1 г хлорида первого основания Рейзе. При сливании раствора образуется очень слабая муть. При нагревании на водяной бане через несколько минут начинает выделяться желтый кристаллический осадок. После 20-минутного нагревания выделения осадка заканчиваются. При нагревании раствора пентаминхлорида с хлоридом первого основания Рейзе можно обнаружить из раствора запах аммиака. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой. Вес осадка 0.64 г.

## Анализ показал:

Навеска 0.0940 г, после просушивания — 0.0940 г; получено платины 0.0464 г; % Pt — 49.36.

Навеска 0.0999 г; получено азота 13.6 см<sup>3</sup> при 16° и давлении 753.8 мм; % N — 15.66.

Навеска 0.0840 г; при спекании с содой получено хлористого серебра 0.1101 г; % Cl — 34.4.

2. Взята навеска пентамина 1.55, растворена в воде и к раствору прибавлен раствор хлорида первого основания Рейзе, содержащего 0.15 г. Через несколько минут нагревания на водяной бане раствор желтеет, а через 10—15 мин. начинает выделяться желтый кристаллический осадок. Из раствора можно обнаружить запах аммиака. Вес полученного желтого осадка 0.92 г.

## Анализ осадка показал:

Навеска 0.0971 г; получено платины 0.0479 г; % Pt — 49.34.

Навеска 0.1072 г; при восстановлении цинком получено хлористого серебра 0.1379 г; % Cl — 31.82.

Отношение Cl: Pt = 3.54.

Навеска 0.0940 г; получено азота 13.15 см<sup>3</sup> при 14° и давлении 742 мм; % N — 15.98.

Отношение N: Pt = 4.51.

3. Взята навеска пентамина 2 г, растворена в небольшом количестве воды (15—20 см<sup>3</sup>) и к раствору добавлено 0.2 г хлорида первого основания Рейзе. Через несколько минут нагревания выделяется желтый кристаллический осадок. Вес полученного осадка 1.5 г.

## Анализ осадка показал:

Навеска 0.1320 г; получено платины 0.0654 г; % Pt — 49.54.

Навеска 0.1032 г; получено хлористого серебра 0.1333 г; % Cl — 31.95.

Отношение Cl: Pt = 3.54.

Навеска 0.1056 г; получено азота 15 см<sup>3</sup> при 14.5° и давлении 737 мм; % N — 16.18.

Отношение N: Pt = 4.55.

Свободный хлор. Соль растворяется в воде и к раствору прибавляется AgNO<sub>3</sub>. Сразу получается муть, после стояния выделяется осадок хлористого серебра.

## Анализ осадка показал:

Навеска 0.0487 г; получено хлористого серебра 0.0421 г; % Cl — 21.33.

Отношение Cl: Pt = 2.37.

4. Взята навеска пентаминхлорида 3 г, к раствору прибавлено 0.08 г хлорида Рейзе. Объем раствора 30 см<sup>3</sup>. Через 5—10 мин. нагревания на водяной бане начинает выделяться желтый кристаллический осадок. Осадок отфильтрован, промыт водой. Вес осадка 1.85 г.

## Анализ осадка показал:

Навеска 0.1555 г; получено платины 0.0961 г; % Pt — 49.17.

Навеска 0.1130 г; при восстановлении с цинком получено хлористого серебра 0.1393 г; % Cl — 13.5.

Уменьшение процента хлора получилось в связи с неполным восстановлением цинком.

Анализ осадка на свободный хлор после 5-дневного стояния показал:

Навеска 0.110 г; получено хлористого серебра 0.0782 г; % Cl — 19.83.

5. Навеска пентамина 10 г. Растворяется в воде и к нагретому раствору прибавляется 0.1 г хлорида первого основания Рейзе, растворенного в небольшом количестве воды. Через несколько минут начинает выделяться желтый кристаллический осадок. После часового нагревания раствор отфильтровывается, промывается водой.

Вес полученного осадка 7.25 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1548 г; получено платины 0.0762 г; % Pt — 49.23.

Навеска 0.1236 г; получено хлористого серебра 0.1540 г; % Cl — 30.82.

Навеска 0.880 г; получено азота 12.2 см<sup>3</sup> при 15° и давлении 753.5 мм; % N — 16.01.

6. Навеска 5 г пентаминхлорида растворяется в 25 см<sup>3</sup> воды и к раствору прибавляется 0.13 г хлорида первого основания Рейзе. Через несколько минут начинает выделяться желтый кристаллический осадок. После 25 мин. нагревания осадок отфильтровывается, промывается водой. Вес осадка 3.58 г. Дополнительно после 2 час. нагревания получено еще 0.23 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1353 г; получено платины 0.0669 г; % Pt — 49.44.

Навеска 0.0791 г; получено хлористого серебра 0.1020 г; % Cl — 31.9.

Навеска 0.1202 г; получено азота 16.75 см<sup>3</sup> при 16.4° и давлении 743 мм. % N — 15.77.

Анализ второй фракции показал:

Навеска 0.1014 г; получено платины 0.0498 г; % Pt 49.12.

Результаты анализов желтой соли, полученные в этих опытах, и результаты анализов в других опытах могут быть представлены так:

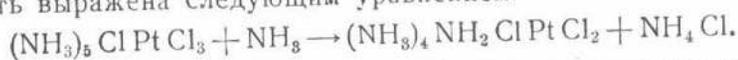
Платина, %: 49.34; 49.36; 49.18; 49.6; 49.44; 49.46; 49.2; 49.04; 49.19; 48.9; 49.13; 49.4; 49.23.

Хлор, %: 32.4; 31.95; 31.82; 32.30; 32.0; 31.9; 32.3; 31.86.

Азот, %: 15.66; 15.98; 16.18; 16.01; 15.77; 16.4.

Если из этих данных анализа попытаться рассчитать количество атомов хлора и азота, приходящееся на один атом платины, то состав нашего соединения получится следующий: 1 атом платины, 3.5 атома хлора, 4.5 атома азота. Получение такого состава сразу навело на мысль, что мы имеем комплексное соединение, в состав которого входят 2 атома платины, 7 атомов хлора и 9 атомов азота.

При выделении желтого осадка при нагревании пентамина и хлорида первого основания Рейзе иногда наблюдалось выделение аммиака. Повидимому, мы имеем здесь реакцию разложения пентамина с выделением аммиака. При изучении пентаминхлорида Чугаева при действии аммиака на пентамины были выделены так называемые соединения кислототетраминового ряда. Реакция взаимодействия пентаминхлорида с аммиаком может быть выражена следующим уравнением:



При этой реакции заряд комплексного катиона понижается на единицу. Эти соединения — желтые кристаллические вещества, мало растворимые в воде; благодаря реакции гидролиза, они дают в водном растворе щелочную реакцию:



Поскольку при взаимодействии раствора пентамина и хлорида первого основания Рейзе наблюдалось выделение аммиака, можно было сделать предположение, что в растворе происходит реакция образования амидотетрамина путем взаимодействия аммиака с частично неразложившимся пентамином Чугаева. Результаты проведенного анализа приводят нас к следующему составу желтой кристаллической соли, получающейся при взаимодействии пентамина и хлорида первого основания Рейзе:

Вычислено для  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$ : % Pt — 49.4; % N — 15.94; % Cl — 31.41.

Вычислено для  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$ : % Pt — 48.2; % N — 13.8; % Cl — 35.01.

Вычислено для  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$ : % Pt — 50.62; % N — 18.5; % Cl — 27.58.

Вычислено для  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt Cl}_3$ : % Pt — 46.23; % N — 16.59; % Cl — 33.60.

Чтобы выяснить, какую роль при образовании этого соединения играет прибавляемый к пентаминхлориду первое основание Рейзе, было проделано следующее.

1. Нагревание раствора пентаминхлорида на водяной бане в отсутствие хлорида первого основания Рейзе не ведет к разложению пентамина и образованию нового соединения. Раствор остается бесцветным и прозрачным даже при долгом нагревании. 2 г пентамина растворялись в 25 см<sup>3</sup> воды и нагревались на водяной бане в течение нескольких часов. Никакой заметной реакции обнаружить не удастся. Если после нескольких часов нагревания прибавить к этому раствору раствор хлорида первого основания Рейзе, то моментально начинает выделяться желтый кристаллический осадок.

2. Было проделано очень много опытов с применением различного количества хлорида первого основания Рейзе. Состав получающейся желтой кристаллической соли всегда оставался постоянным, разница заключалась только в скорости выделения этой соли. Таким образом, направление химической реакции не зависит от количества хлорида первого основания Рейзе.

3. Хлорид первого основания Рейзе в состав вновь полученного соединения не входит, так как прибавлением очень небольшого количества хлорида первого основания Рейзе нельзя получить того количества желтой соли, которое получается у нас. Это подтверждается и тем, что раствор молекулярной соли амидотетрамина и соли Гро, получающийся в результате взаимодействия пентаминхлорида и хлорида первого основания Рейзе, не титруется перманганатом, что указывает на отсутствие двухвалентной платины (14).

4. Очень небольшое количество хлорида первого основания Рейзе ведет к разложению всего количества пентамина.

5. Чем больше концентрация пентамина, тем быстрее идет реакция образования молекулярной соли, т. е. быстрее идет реакция разложения пентамина.

6. Количество получающейся молекулярной соли при разложении пентамина не зависит от количества взятого хлорида первого основания Рейзе.

Результаты, полученные при действии различного количества хлорида первого основания Рейзе на пентамин при образовании молекулярной соли, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Навеска, г		Вес полученной молекулярной соли, г	Анализ на платину молекулярной соли, %
(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl Pt Cl <sub>3</sub>	(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pt Cl <sub>2</sub>		
2	0.5	1.05	49.18
1	0.1	0.63	49.36
1.55	0.15	0.92	49.34
5	0.13	3.8	49.44
2	0.2	1.5	49.54
10	0.1	7.25	49.23
3	0.08	1.85	49.17
2	0.05	1.05	49.18
0.5	0.05	0.14	49.20
1.38	0.11	0.51	49.00
2.52	0.1	1.84	49.13
7	0.07	3.65	48.91
2	0.2	0.66	49.60
3	0.3	3.23	49.46
7	0.1	4.42	49.21

Чтобы решить, какова роль хлорида первого основания Рейзе в этой реакции, необходимо было исследовать вопрос о том, в каком виде остается соль хлорида первого основания Рейзе и остается ли она вообще в растворе после выделения желтого кристаллического осадка. Для этого к фильтрату после отделения желтого осадка мы прибавляли хлороплатинит калия. Тотчас же начинал выделяться зеленый осадок. Анализ этого соединения показывает, что это соль Магнуса, состава  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ . Получение такого соединения может быть объяснено только тем, что в растворе имеется ион  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , т. е. в растворе осталась соль хлорида первого основания Рейзе.

Изучение количества получающейся соли Магнуса показало, что оно отвечает количеству взятой для реакции взаимодействию с пентамином соли хлорида первого основания Рейзе. Иногда получалось небольшое повышение, которое можно было объяснить тем, что в растворе остается очень небольшое количество пентамина, который восстанавливается

Таблица 2

Взято $(\text{NH}_3)_4 \text{PtCl}_2$	Получено $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ г	Теоретический вес $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ г
0.05	0.0956	0.09
0.05	0.095	0.090
0.2	0.37	0.363
0.08	0.15	0.144
0.1	0.18	0.18

хлороплатинитом калия и дает при взаимодействии с ним соль Магнуса. Таким образом, в фильтрате после выделения желтого осадка остается такое же количество хлорида первого основания Рейзе, какое было взято для реакции взаимодействия с пентамином.

Все это дало нам возможность высказать предположение о том, что при

реакции взаимодействия пентамина и хлорида первого основания Рейзе мы имеем каталитическую реакцию. Роль катализатора играет соль хлорида первого основания Рейзе.

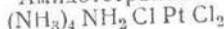
Остается неясным, имеем ли мы реакцию каталитическую или реакцию автокаталитическую, ибо образование нашей соли может протекать по двум схемам. Согласно первой схеме, остающаяся соль хлорида первого основания Рейзе после выделения желтого кристаллического осадка является той солью, которую мы взяли для реакции взаимодействия с пентамином. Согласно второй схеме, она образовалась за счет восстановления пентамина, а взятая соль хлорида первого основания Рейзе окислилась до соли Гро (табл. 3).

Таблица 3

Пентамин Чугаева:



Амидотетрамин:



Соль Гро (тетрамин):



Наша соль:

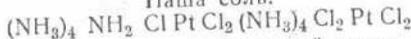
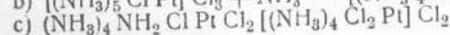
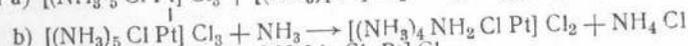
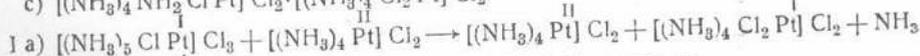
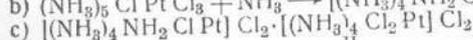
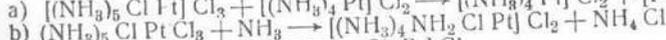
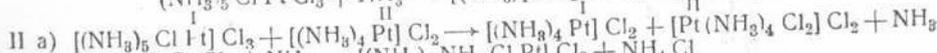
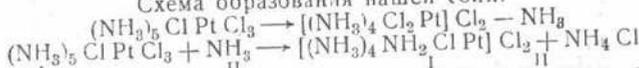


Схема образования нашей соли:



Чтобы решить вопрос о правильности той или иной схемы, предполагалось изучить действие нейтронов на хлорид первого основания Рейзе с последующим изучением искусственной радиоактивности платины в соли Магнуса.

Если правильна вторая схема, то соль Магнуса не должна давать платину, имеющую искусственную радиоактивность, ибо она образовалась из хлорида первого основания Рейзе, полученного восстановлением пентамина. Если правильна первая схема, то мы должны получить в соли Магнуса платину, имеющую искусственную радиоактивность. В настоящее время известно, что при действии нейтронов образуется искусственная радиоактивная платина с периодом полураспада 49 мин. При действии дейтонов на платину образуется искусственная радиоактивная платина с периодом полураспада, равным 15 час.

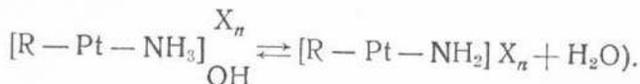
Попытки применить искусственную радиоактивность для установления правильности той или иной схемы пока не дали реальных результатов, ибо при попытке подвергнуть хлорид первого основания Рейзе действию нейтронов оказалось, что нейтроны вышибают платину и, таким образом, получить искусственно радиоактивную платину путем воздействия нейтронов на  $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$  не удается. В связи с этим встает вопрос о необходимости подвергнуть действию нейтронов металлическую платину, но так как период полураспада равен 49 мин., то за это время провести реакцию получения соли Рейзе и реакцию каталитического разложения пентамина Чугаева не удастся.

Но уже сейчас, исходя из представлений об образовании молекулярных соединений при окислительно-восстановительных реакциях, когда молекулярные соединения образуются за счет миграционных процессов (работы Гринберга), можно считать вторую схему более правильной, ибо она учитывает окислительно-восстановительные реакции, могущие возникнуть в растворе между соединением четырехвалентной платины (пентамин Чугаева) и соединением двухвалентной платины (хлорид первого основания Рейзе). Первая же схема совершенно отвлекает нас от этих очень важных процессов, идущих между соединениями с различной степенью окисления.

Чтобы доказать, что в составе нашего соединения имеется амидогруппа, нами было предпринято следующее. Изучение основных свойств амидотетрамина, произведенное Гринбергом и Файерманом (15) показало, что он является основанием более сильным, чем пиридин, и более слабым, чем аммиак. рН аммиака, пиридина и амидотетрамина таково:

Аммиак . . . . .	$M/500; t = 18^\circ; \text{pH} = 10.25,$
Пиридин . . . . .	$M/500; t = 18^\circ; \text{pH} = 8.25,$
Амидотетрамин $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl PtCl}_2$ . . . . .	$M/500; t = 18^\circ; \text{pH} = 9.1.$

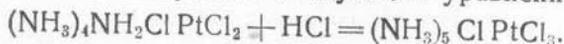
Основные свойства амида понижаются с повышением температуры. Это может быть объяснено или дегидратацией основной соли по уравнению.



или следующим ионным уравнением:



Изучение свойств амидотетрамина Чугаевым (13) показало, что растворы этой соли могут титроваться соляной кислотой и при этом происходит реакция, которую можно выразить следующим уравнением:



Титрование нашей соли мы производили децинормальной соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранж. Результаты титрования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Навеска желтой г	Колич. HCl, пошедшей на титрование, г	Колич. HCl в % от взятой соли	Теорет. % HCl, считая, что на каждую молекулу потребл. 1 экв. кислоты
0.0976	1.15 × 0.003765	4.44	4.61
0.9615	11.3 × 0.003765	4.42	4.61
0.5375	6.25 × 0.003765	4.38	4.61
0.4789	5.5 × 0.003765	4.32	4.61
0.3741	4.3 × 0.003765	4.33	4.61
0.6548	7.5 × 0.003765	4.33	4.61
1.1841	13 × 0.003765	4.12	4.61
0.4693	5.5 × 0.003765	4.41	4.61
1.0224	11.9 × 0.003765	4.38	4.61
0.788	9.4 × 0.003765	4.49	4.61
0.5069	7.1 × 0.003765	4.91	4.61
0.1702	1.85 × 0.003765	4.1	4.61
0.3521	3.6 × 0.003765	3.85	4.61
0.2371	2.45 × 0.003765	4.15	4.61
0.1109	1.35 × 0.003765	4.24	4.61

Так как наша молекулярная соль состояла из амидотетрамина и соли Гро, было интересно попытаться выделить из нее соль Гро и амидотетрамин и тем самым доказать наличие их в этом соединении.

Полученное при разложении пентамина молекулярное соединение  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$  может быть разрушено, если бы нам удалось один из компонентов перевести в другую соль и если бы при этом связь между компонентами настолько ослабела, что можно было бы выделить составляющие этого молекулярного соединения.

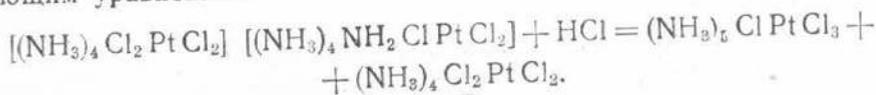
Получающаяся молекулярная соль яркожелтого цвета, плохо растворима в воде. Результаты определения растворимости, произведенные нами при 20°, показывают следующее: процент растворимости равняется 0.297, 0.299, 0.296%.

Навеска раствора 17.0771 г; получено сухой соли 0.0509 г; процент растворимости — 0.299.

Навеска раствора 24.3942 г; получено сухой соли 0.0721 г; процент растворимости — 0.296.

Навеска раствора 19.1348 г; получено сухой соли 0.569 г; процент растворимости — 0.297.

В соответствии с растворимостью этой соли для перевода ее в раствор пришлось применять большой объем воды. После растворения соли раствор имел щелочную реакцию. Как указано выше, при титровании этой соли соляной кислотой мы определяли процент амидотетрамина нашей молекулярной соли. Реакция титрования может быть представлена следующим уравнением



При этой реакции амидотетрамин переходит в пентаминхлорид и в связи с этим происходит разрушение нашей молекулярной соли с образованием двух самостоятельных комплексных соединений пентаминхлорида и соли Гро. Чтобы это подтвердить, необходимо было из раствора после титрования выделить пентаминхлорид и соль Гро. К раствору после титрования молекулярной соли прибавлено конц. соляной кислоты; раствор сразу мутнеет и начинает на дне колбы выделяться осадок желто-серого цвета. При просушивании осадок желтеет. Изучение состава и свойств этого осадка показало, что выделяющаяся соль — хлорид Гро (соль иногда загрязнена и дает пониженное содержание платины).

Приводим результаты некоторых опытов выделения соли Гро:

1. Навеска молекулярной соли — 0.9615 г, ушло на титрование  $11.3 \text{ см}^3$  соляной кислоты, титр — 0.003765. Количество соляной кислоты в процентах от взятой навески — 4.42. По расчету — 4.61. К раствору после титрования прибавлено конц. соляной кислоты. Раствор мутнеет, начинает выделяться осадок грязновато-желтого цвета. При просушивании осадок желтеет. Вес полученного осадка 0.4 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1159 г; получено платины 0.0547 г; % Pt — 47.19.

Навеска 0.0989 г; получено хлористого серебра 0.1366; % Cl — 34.17.

2. Навеска молекулярной соли 0.1841 г растворяется в воде и титруется соляной кислотой в присутствии метилоранжа. Ушло HCl  $12.5 \text{ см}^3$ . Количество соляной кислоты в процентах от взятой навески — 4.12. К раствору после титрования прибавляется конц. соляная кислота, выделяющийся осадок отфильтровывается. Вес осадка — 0.61 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1044 г; получено платины 0.0493 г; % Pt — 47.2.

Навеска 0.1562 г; получено хлористого серебра 0.2166 г; % Cl — 34.31.

Отношение Cl : Pt = 4.

Навеска 0.1301 г; получено азота  $16.4 \text{ см}^3$  при  $19^\circ$  и давлении 749 мм; % N — 14.23.

3. Навеска соли 0.7453 г, ушло HCl на титрование  $7.7 \text{ см}^3$ . Титр 0.003517. К раствору прибавляется конц. соляная кислота и отфильтровывается выделившийся при этом осадок. Вес осадка 0.33 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0968 г; получено платины 0.0459; % Pt — 47.42.

Навеска 0.1066 г; получено хлористого серебра 0.1460 г; % Cl — 33.88.

Навеска 0.0740 г; получено азота  $11 \text{ см}^3$  при  $21^\circ$  и давлении 748 мм; % N — 13.16.

4. Навеска молекулярной соли 0.788 г, растворяется в воде и титруется соляной кислотой. Титр 0.003765. Количество HCl в процентах от взятой соли 4.49. К раствору после титрования прибавляется конц. соляная кислота. Выделившийся желтый осадок отфильтровывается. Вес осадка 0.41 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1067 г; получено платины 0.0512; % Pt — 47.99.

Навеска 0.0941 г; получено хлористого серебра 0.1304 г; % Cl — 34.28.

Навеска 0.1007 г; получено  $\text{N}_2$  —  $12.9 \text{ см}^3$  при  $18.7^\circ$  и давлении 742.2 мм; % N — 14.3.

5. Навеска молекулярной соли 0.9888 г, растворялась в воде и к раствору прибавлялась конц. соляная кислота, при этом выделялся желто-серый осадок. Вес полученного осадка 0.48 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0981 г; получено платины 0.0469 г; % Pt — 47.81.

Навеска 0.0211 г; получено хлористого серебра 0.1635 г; % Cl — 34.42.

Вычислено в соли Гро: % Pt — 48.2; % N — 13.8; % Cl — 35.01.

Результаты проведенных опытов по выделению хлорида Гро приведены в табл. 5.

Таблица 5

Навеска для титрования, г	Вес осадка, выделившегося от соляной кислоты, г	% Pt
0.9615	0.4	47.19
1.1841	0.61	47.22
0.9888	0.48	47.81
0.7453	0.33	47.42
0.788	0.41	47.99
0.8809	—	47.76
1.0224	0.47	47.54
1.0132	0.5	47.62
0.7440	0.31	47.16
0.3025	0.18	47.3

Исследование электропроводности соли, выделяющейся при действии соляной кислоты на раствор молекулярной соли, дало результаты, приведенные ниже. Для сравнения приводим величины электропроводности, полученные для синтезированного совершенно другим путем хлорида соли Гро.

Электропроводность соли Гро, полученная из молекулярной соли:

$\nu$	1000	2000	4000	8000
$\mu$	254.1	262.64	267.66	270.22
$\Delta\mu$		+ 8.23	+ 5.02	+ 2.56

Электропроводность синтезированной соли Гро:

$\nu$	2000	4000	10 000
$\mu$	264	269	272

Величина электропроводности соли Гро, полученной из молекулярной соли, показывает, что она в растворе распадается на три иона.

Чтобы доказать, что выделенная соль при действии соляной кислоты на раствор молекулярной соли после титрования является действительно солью Гро (так как анализ на платину получается пониженный), было проделано несколько опытов получения различных производных от хлорида Гро. Соль, полученная при действии соляной кислоты, растворялась в воде и к раствору прибавлялся щавелевокислый калий. При этом выделяется осадок с голубым оттенком. Произведенный анализ и изученные свойства полученного соединения показали, что при этом получается оксалат соли Гро. Приводим данные опыта.

Взята навеска 0.5 г соли, полученной при действии соляной кислоты на раствор молекулярной соли, растворена в воде и прибавлен оксалат калия. При этом моментально выделяется осадок с голубым оттенком. Осадок отфильтровывается, промывается водой. Вес полученного осадка 0.5 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1012 г; получено платины 0.468 г; % Pt — 46.24.

Навеска 0.0976 г; получено хлористого серебра 0.0642 г; % Cl 16.23.

Навеска 0.0657 г; получено азота 7.7 см<sup>3</sup> при 17° и давлении 157 мм; % N — 13.48.

Навеска 0.0534 г; ушло при титровании  $\text{KMnO}_4$  — 2.65 см<sup>3</sup>, K — 0.982; %  $\text{C}_2\text{O}_4$  — 21.44.

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{C}_2\text{O}_4$ : % Pt — 46.24; % N — 13.27; % Cl — 16.8; %  $\text{C}_2\text{O}_4$  —

Исследование кристаллохимических свойств соли Гро, полученной из молекулярной соли, показало, что соль однородна и по показателям преломления совпадает с таковыми для чистой соли Гро.

Показатели преломления соли Гро из молекулярного соединения:  $N_g > 1.785$ ;  $N_m = 1.734$ ;  $N_p = 1.730$ .

Показатели преломления для синтезированной соли Гро:  $N_g > 1.780$ ;  $N_m = 1.736$ ;  $N_p = 1.730$ .

Определение растворимости соли Гро из молекулярного соединения и синтетически полученной соли Гро и их смеси показало, что они являются совершенно одинаковыми соединениями.

Приводим результаты определения растворимости соли Гро из молекулярной соли при 20°C.

Навеска раствора 10.7614 г; получено сухой соли 0.0262 г;  $\%_0$  растворимости — 0.243  
 Навеска раствора 12.0188 г; получено сухой соли 0.0292 г;  $\%_0$  растворимости — 0.243

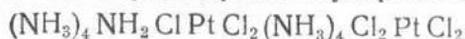
Растворимость соли Гро, полученной синтетически, при 20°C.

Навеска раствора 15.9606 г; получено сухой соли 0.0459 г;  $\%_0$  растворимости — 0.2876  
 Навеска раствора 12.9380 г; получено сухой соли 0.0375 г;  $\%_0$  растворимости — 0.2899.

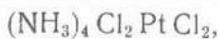
Растворимость смеси при 20°C.

Навеска раствора 6.7675 г; получено соли 0.0193 г;  $\%_0$  растворимости — 0.2852.  
 Навеска раствора 13.5435 г; получено сухой соли 0.0379 г;  $\%_0$  растворимости — 0.280.

Таким образом, на основании всех проведенных опытов можно утверждать, что при действии на раствор молекулярной соли



после титрования соляной кислотой выделяется хлорид Гро



входящий как компонент в молекулярное соединение вместе с амидотетраминном.

Фильтрат после отделения соли Гро, выделяющейся от соляной кислоты, обрабатывается разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для выделения пентаминхлорида. После прибавления серной кислоты сразу выделяется белый кристаллический осадок. Результаты проведенного анализа показывают, что выделяющаяся соль имеет состав  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt}^{\text{SO}_4}_{\text{Cl}}$ .

Приводим данные некоторых опытов.

1. Навеска молекулярной соли 0.9888 г., получено от  $\text{HCl}$  соли Гро 0.48 г. К фильтрату после отделения соли Гро прибавляем серной кислоты, при этом выделяется осадок снежно-белого цвета. Вес осадка 0.42 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1011 г; получено платины 0.0442 г;  $\%_0$  Pt — 43.72.  
 Навеска 0.0920 г; получено  $\text{AgCl}$  — 0.0615 г;  $\%_0$  Cl — 16.53.  
 Навеска 0.0971 г; получено  $\text{BaSO}_4$  — 0.0502 г;  $\%_0$   $\text{SO}_4$  — 21.28.  
 Навеска 0.1003 г; получено азота 15.4  $\text{cm}^3$  при 18.5° и давлении 745 мм;  $\%_0$  N — 17.31.

2. Навеска молекулярной соли 1.0224 г, получено соли Гро 0.47 г. при действии серной кислотой на фильтрат от соли Гро выделяется снежно-белый кристаллический осадок. Вес осадка 0.47 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0925 г; получено платины 0.0404 г;  $\%_0$  Pt — 43.68.  
 Навеска 0.0916 г; получено  $\text{BaSO}_4$  — 0.0482 г;  $\%_0$   $\text{SO}_4$  — 21.65.  
 Навеска 0.1102 г; получено азота 15.1  $\text{cm}^3$  при 17° и давлении 746;  $\%_0$  N — 15.5.

3. Навеска молекулярной соли 0.7453 г; ушло на титрование 7.7  $\text{cm}^3$ . Получено при действии конц.  $\text{HCl}$  0.33 г соли Гро. При действии на фильтрат от соли Гро серной кислотой получено 0.25 г осадка.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0974 г; получено платины 0.0427 г; % Pt — 43.84.  
 Навеска 0.0653 г; получено BaSO<sub>4</sub> — 0.0334 г; % SO<sub>4</sub> — 21.05.  
 Навеска 0.770 г; получено AgCl — 0.0508 г; % Cl — 16.32.

Вычислено для (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> Cl Pt:  $\frac{SO_4}{Cl}$  % Pt — 43.66; % Cl — 15.96; % SO<sub>4</sub> — 21.47; % N — 15.66.

Получение смешанного пентаминхлорсульфата можно объяснить большой тенденцией пентаминовых соединений четырехвалентной платины образовывать смешанные соединения, на что указывал еще Л. А. Чугаев.

Результаты всех опытов по получению пентаминхлорсульфата из молекулярной соли приведены в табл. 6.

Таблица 6

Навеска на титрование, г	Получено осадка от серной кислоты, г	% Pt
0.9888	0.42	43.72
1.0224	0.47	43.68
0.7453	0.25	43.84
0.8809	0.25	43.54
0.788	0.32	44.05
1.0086	0.4	43.73
0.5069	0.15	43.7

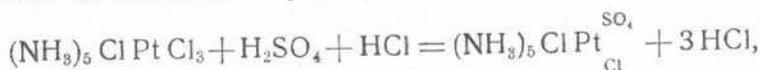
Изучение электропроводности пентаминхлорсульфата, полученного из молекулярной соли, дало:

v	4000	8000	16 000
μ	325.15	362.65	398.86

Результат электропроводности согласуется с результатами, полученными в ряду Вернера и Миолати для пентаминовых соединений четырехвалентной платины.

Кристаллохимические исследования показали, что пентаминхлорсульфат получается в форме октаэдров и пластинок (ромбы, квадраты и шестигольники); двойники прорастания. Показатели преломления:  $N_g = 1.710$ ;  $N_m = 1.673$ .

Чтобы проверить правильность принятой формулы для пентаминхлорсульфата, полученного из молекулярной соли, такое же соединение было получено тремя другими путями и свойства их сравнены с пентаминхлорсульфатом, полученным из молекулярной соли. Пентаминхлорсульфат был получен: из пентаминхлорида действием серной кислоты по реакции:



из амидотетрамина действием сернокислого натрия и из нашей желтой молекулярной соли  $N(H_3)_4 NH_2 Cl Pt Cl_2$   $(NH_3)_4 Cl_2 Pt Cl_2$  действием на раствор этой соли сернокислого натрия.

Приводим анализы полученных соединений.

1. Пентаминхлорсульфат из пентаминхлорида. Чтобы получить это соединение, необходимо, прежде чем добавить серной кислоты, обязательно раствор подкислить соляной кислотой, иначе выделить в чистом виде пентаминхлорсульфат не удается.

Анализ показал:

Навеска 0.1121 г; получено платины 0.0493 г;  $\% \text{ Pt} = 43.86$ .

2. Пентаминхлорсульфат, полученный из молекулярного соединения действием сернокислого натрия.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0753 г; получено платины 0.0329 г;  $\% \text{ Pt} = 43.69$ .

Навеска 0.0788 г; получено хлористого серебра 0.0490 г;  $\% \text{ Cl} = 15.39$ .

Навеска 0.0592 г; получено  $\text{BaSO}_4 = 0.0311$  г;  $\% \text{ SO}_4 = 21.63$ .

3. Пентаминхлорсульфат, полученный действием сернокислого натрия на раствор амидотетрамина.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0975 г; получено платины 0.0425 г;  $\% \text{ Pt} = 43.59$ .

Навеска 0.1062 г; получено хлористого серебра 0.0671 г;  $\% \text{ Cl} = 15.63$ .

Навеска 0.1296 г; получено  $\text{BaSO}_4 = 0.0682$  г;  $\% \text{ SO}_4 = 21.65$ .

Навеска 0.1650 г; получено азота 22.9  $\text{cm}^3$  при 18° и давлении 749 мм;  $\% \text{ N} = 15.71$ .

Сравнение величин электропроводности всех этих солей приведено в табл. 7.

Таблица 7

Степень разведения $\nu$	Электропроводность $\rho$ пентаминхлорсульфата, полученного:			
	после выделения соли Гро	из хлорида действ. серной кислоты	из амидотетрамина действ. сернокислого натрия	из молекул. соединения действ. сернокисл. натрия
4000	325.2	327.79	321.79	316.4
6000	362.65	379.37	360.51	354.52
16000	398.86	428.74	394.64	390.18

Как видно из таблицы, значения молекулярной электропроводности для всех солей идентичны.

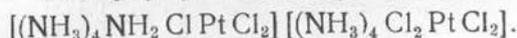
Кристаллохимические исследования этих солей показали, что они идентичны и имеют одинаковые показатели преломления.

Показатель преломления пентаминхлорсульфата, полученного из молекулярного соединения после выделения соли Гро, равен  $N_g = 1.710$ ;  $N_m = 1.673$ .

Показатель преломления пентаминхлорсульфата, полученного из пентаминхлорида, равен:  $N_g = 1.706$ ;  $N_m = 1.674$ .

Показатели преломления пентаминхлорсульфата, полученного из амида и молекулярной соли действием сернокислого натрия, лежат в тех же пределах (1.67—1.71).

Итак, в результате разложения молекулярного соединения, получающегося при взаимодействии пентамина Чугаева и хлорида первого основания Рейзе при нагревании, нам удалось получить и выделить входящие в это соединение компоненты. Нам удалось показать, что в результате разложения молекулярного соединения можно выделить хлорид Гро и пентаминхлорсульфат, получающийся из амидотетрамина в результате действия вначале на раствор молекулярного соединения соляной кислотой, и затем серной. Выделение компонентов может служить одним из доказательств принятой нами формулы для молекулярного соединения



После установления состава желтой молекулярной соли была сделана попытка получения каких-либо производных от этой соли. Если бы

удалось получить производные этой соли, этим самым мы сумели бы доказать существование нашей молекулярной соли не только в твердом состоянии, но и в растворе. В первую очередь была сделана попытка получить производные этой соли в виде сульфата. Для выделения сульфата молекулярной соли была исследована реакция действия сернокислого натрия и сернокислого калия на наше молекулярное соединение. Действовать серной кислотой для выделения сульфата нельзя, так как при этом, как было показано выше, происходит разрушение соли в связи с переходом амидотетрамина в пентаминхлорсульфат.

При действии сернокислого натрия или сернокислого калия на раствор нашей соли сразу заметной реакции не происходит. После некоторого стояния (5—10 час.) начинает выкристаллизовываться белый осадок. Количество осадка очень невелико по сравнению со взятой навеской. Приводим некоторые опыты:

1. Взята навеска желтой молекулярной соли 1 г, растворена в воде и к раствору прибавлено 0.54 г сернокислого натрия (на 1 мол. желтой молекулярной соли 3 мол. сернокислого натрия). Через некоторое время начал выделяться белый кристаллический осадок. Раствор оставляли стоять на 24 часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой. Осадок плохо растворим в воде. Вес полученного осадка 0.3 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0954 г; получено платины 0.0420 г;  $\% \text{ Pt} = 44.0$ .

Навеска 0.0961 г; получено  $\text{AgCl}$  0.0627 г;  $\% \text{ Cl} = 16.14$ .

Отношение  $\text{Cl} : \text{Pt} = 2.02$ .

Навеска 0.0807 г; получено  $\text{BaSO}_4$  0.0417 г;  $\% \text{ SO}_4 = 21.32$ .

Отношение  $\text{SO}_4 : \text{Pt} = 0.985$ .

2. Навеска желтой молекулярной соли 0.6234 г растворяется в воде и к раствору прибавляется 0.7 г сернокислого натрия. Сразу осадок не выделяется. Через некоторое время на дне колбы появляется белый кристаллический осадок. Через 20 час. осадок отфильтровывается и промывается водой. Вес полученного осадка 0.23 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0753 г; получено платины 0.0329 г;  $\% \text{ Pt} = 43.69$ .

Навеска 0.0788 г; получено  $\text{AgCl} = 0.0490$  г;  $\% \text{ Cl} = 15.39$ .

Навеска 0.0692 г; получено  $\text{BaSO}_4 = 0.0311$  г;  $\% \text{ SO}_4 = 21.62$ .

3. Навеска желтой соли 0.5 г, растворена в воде и к раствору прибавлено 0.18 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (на 1 мол. желтой соли 2 мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). После некоторого стояния на дне колбы появляется белый кристаллический осадок, очень медленно выделяющийся. Через 24 часа осадок отфильтровывается. Вес осадка 0.116 г.

Навеска 0.1151 г; получено платины 0.0504 г;  $\% \text{ Pt} = 43.79$ .

Во всех этих опытах было замечено, что после отделения выделившегося осадка от сернокислого натрия прибавление к раствору серной кислоты не вызывает появления дополнительного осадка. Результаты опытов по действию сернокислого натрия на раствор желтой молекулярной соли приведены в табл. 8.

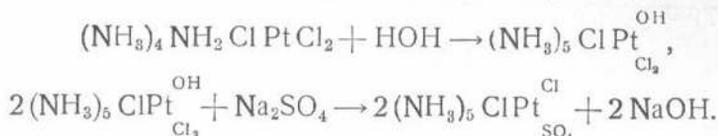
Таблица 8

Навеска молекулярной соли, г	Вес сернокислого натрия или калия, г	Вес полученного осадка, г	Анализ на Pt $\%$
0.42	0.185 $\text{K}_2\text{SO}_4$	0.1231	43.89
0.5	0.18 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.116	43.79
0.5	0.22 $\text{K}_2\text{SO}_4$	0.18	43.62
1.0	0.54 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.3	44.0
0.6334	0.7 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.23	43.69

Вычислено для  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt} \begin{matrix} \text{SO}_4 \\ \text{Cl} \end{matrix}$  :

% Pt — 43.66; % Cl — 15.86; %  $\text{SO}_4$  — 21.47; % N — 15.66.

Как видно из результатов анализа, выделяющийся осадок представляет собой сульфатохлорид пентамина. Получение сульфатохлорида пентамина может быть объяснено следующим образом. При действии сернокислого натрия на молекулярное соединение в растворе происходит частичное разрушение соли за счет сдвига равновесия следующей реакции:



Как видно из реакции, при выделении пентаминхлорсульфата в растворе образуется небольшое количество едкого натра, который сохраняет в растворе некоторое количество амидотетрамина, поэтому выход пентаминхлорсульфата никогда не достигает теоретического. Иногда (при долгом стоянии) выход пентаминхлорсульфата хороший, что можно еще доказать и тем, что, если к раствору после отделения пентаминхлорсульфата, выделившегося от действия сернокислого натрия на молекулярную соль, прибавить серной кислоты, осадка не выделяется, что указывает на отсутствие в растворе иона  $[(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt}]^{+++}$ . Если к раствору после отделения пентаминхлорсульфата прибавить конц. соляной кислоты, то происходит выделение желто-серого осадка соли Гро. Из 1 г взятой нашей молекулярной соли выделилось от сернокислого натрия пентаминхлорсульфата 0.28 г, а соли Гро 0.43 г.

Чтобы проверить факт, что при действии сернокислого натрия на молекулярное соединение происходит ее частичное разрушение и выделение нерастворимого пентаминхлорсульфата, было проделано следующее. Взята навеска желтой соли 1 г, соль растворена в воде, и проведено титрование соляной кислотой. Ушло на титрование 12.1 см<sup>3</sup> HCl; % HCl к навеске — 5.50. К раствору после титрования прибавлена конц. соляная кислота. Выделился желтый осадок соли Гро. Вес осадка 0.5 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.1073 г; получено платины 0.0511 г; % Pt — 47.62.

К фильтрату после отделения соли Гро прибавляем сернокислый натрий. При этом моментально (в опытах без титрования, т. е. без предварительного нарушения молекулярной соли соляной кислотой, выделение осадка от сернокислого натрия происходит очень медленно) выделяется белый кристаллический осадок. Вес осадка 0.38 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0650 г; получено платины 0.0283 г; % Pt — 43.54.

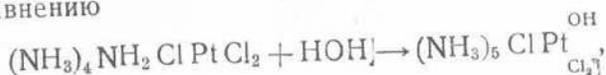
Навеска 0.1004 г; получено хлористого серебра 0.0684 г; Cl — 16.85.

К фильтрату после отделения этой соли прибавляется серная кислота, при этом осадка больше не выделяется. В результате этого опыта можно сделать следующее заключение:

1) Прибавление сернокислого натра к раствору желтой соли после выделения соли Гро вызывает немедленное выделение пентаминхлорсульфата (так как молекулярная соль уже разрушена при титровании), а добавление конц. соляной кислоты приводит к выделению соли Гро. В связи с этим в растворе находится пентаминхлорид, который при действии сернокислого натрия выделяется немедленно в виде нерастворимого пентаминхлорсульфата.

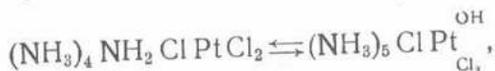
2) При действии сернокислого натра на молекулярную соль до титрования осадков сразу не выделяется, так как соль в растворе находится в неразрушенном состоянии: под действием сернокислого натрия происходит ее постепенное разрушение.

Чтобы подтвердить все сказанное выше, пришлось изучить реакцию действия сернокислого натрия на раствор амидотетрамина, т. е. изучить реакцию сдвига равновесия амидотетрамина в водном растворе под действием сернокислого натрия. Изучая свойства амидотетрамина, Чугаев пришел к выводу, что в водном растворе амидотетрамина происходит реакция по уравнению



в связи с чем водный раствор этой соли имеет щелочную реакцию. Измерение электропроводности раствора амидотетрамина, проведенное Гринбергом, показало, что соль распадается на три иона; это показывает, что реакция гидратации растворенного амида идет в очень малой степени и на величине электропроводности не сказывается; если бы гидратация проходила полностью, мы должны были бы получить величину электропроводности, соответствующую 4-ионному комплексу.

Изучение равновесия между амидом и гидратированным амидом привело Гринберга к выводу, что с повышением температуры реакция сдвигается справа налево, т. е. в сторону ангидридной формы:



что связано с уменьшением основных свойств раствора. Амидотетрамин, по Гринбергу, является слабым основанием не в силу незначительной диссоциации основной соли, а лишь вследствие того, что относительно небольшая доля (0.6% всего количества растворенных ионов амида) присоединяет к себе ионы водорода. Большая же часть амида находится в неизменном виде, что было подтверждено изучением электропроводности, спектров поглощения амидотетрамина и пентаминхлорида.

При изучении реакции действия сернокислого натрия на раствор амидотетрамина нами установлено, что, если к раствору амидотетрамина прибавить сернокислого натрия (на 1 мол. амида тетрамина 1 мол. сернокислого натрия), сразу начинает выделяться белый кристаллический осадок, внешне очень похожий на пентаминхлорсульфат. Взята навеска 0.975 г амида тетрамина, растворена в воде и к раствору прибавлено 0.36 г сернокислого натрия. Сразу начал выделяться белый кристаллический осадок. Осадок отфильтровывается, промывается водой. Вес осадка 0.7 г.

Анализ осадка показал:

Навеска 0.0975 г; получено платины 0.0425 г; % Pt — 43.59.  
Навеска 0.1062 г; получено хлористого серебра 0.0671 г; % Cl — 15.63.

Отношение Cl : Pt = 4.975.

Навеска 0.1296 г; получено сернокислого бария 0.0682 г; % SO<sub>4</sub> — 21.65.

Отношение SO<sub>4</sub> : Pt = 1.01.

Навеска 0.1650 г; получено азота 22.9 см<sup>3</sup> при 18° и давлении 749 мм; % N — 15.71.

Как видно из результатов анализа, полученная соль является пентаминхлорсульфатом.

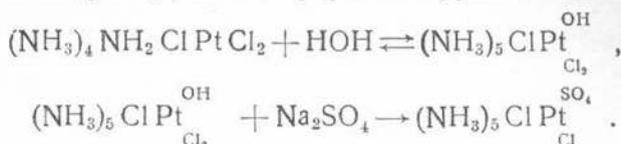
Вычислено для пентаминхлорсульфата:

% Pt — 43.66; % Cl — 15.85; % SO<sub>4</sub> — 21.47; % N — 15.66.

Изучение электропроводности этой соли показало также правильность принятой для нее формулы:

$\nu$	$\mu$
4 000	321
8 000	360
16 000	394

Таким образом, процесс действия сернокислого натрия на раствор амидотетрамина сводится к сдвигу равновесия в растворе амида от ангидроформы к гидратированной форме по уравнению



Ввиду нерастворимости пентаминхлорсульфата, он выделяется в осадок. Исходя из изложенного выше, можно считать, что при действии на раствор молекулярной соли сернокислого натрия или сернокислого калия происходит разрушение нашей желтой соли и сдвиг равновесия к гидратированной форме, вследствие чего выделяется нерастворимый пентаминхлорсульфат, а в растворе остается соль Гро, которую затем можно выделить прибавлением конц. соляной кислоты. Таким образом, получить производные в виде сульфата от нашей молекулярной соли не удастся вследствие разрушения ее при действии сернокислого натрия или сернокислого калия.

Чтобы показать химическую индивидуальность нашей молекулярной соли, свойства ее были изучены методом электропроводности, методом кривых нагревания и рентгенографическим методом. Кроме того, были изучены кристаллохимические данные этой соли.

Для того чтобы показать, что молекулярная соль не является механической смесью или твердым раствором соли Гро и амидотетрамина, были изучены показатели преломления молекулярной соли, соли Гро и амидотетрамина. Оказалось, что показатели преломления желтой молекулярной соли не являются промежуточными показателями преломления соли Гро и амидотетрамина. Кроме того, при изучении кристаллохимических свойств молекулярной соли всегда молекулярное соединение получалось без всяких примесей и показало при рассмотрении под микроскопом одну фазу. Кристаллохимическому изучению были подвергнуты около 10 проб молекулярной соли, полученной при различных опытах. Результаты исследования всегда оставались однозначными. Получены следующие результаты кристаллографических исследований:

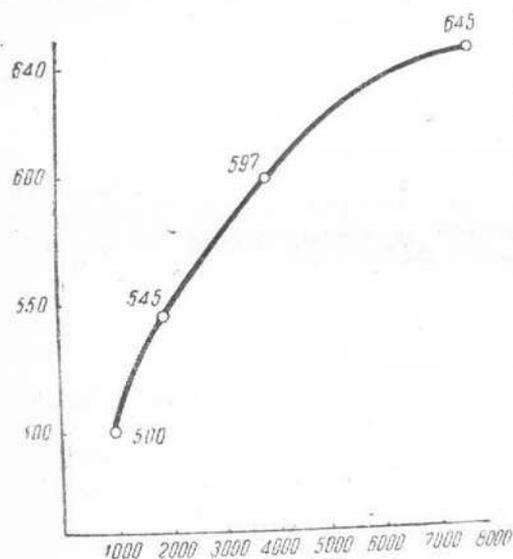
1.  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$ .  
Под микроскопом кристаллы мелкие с яркой интерференционной окраской:  $N_g > 1.790$ ;  $N_p = 1.730$ ;  $N_m = 1.752$ .
2.  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$ .  
Под микроскопом кристаллы с яркой интерференционной окраской  $N_g > 1.730$ ;  $N_p = 1.730$ ;  $N_m = 1.736$ .
3.  $[(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt}] \text{Cl}_2 [(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2$ .  
Под микроскопом одна фаза — одноосные положительные кристаллы. Величины показателей преломления не являются промежуточными показателями преломления компонентов  $N_g > 1.790$ ;  $N_m = 1.742$ .

Ни в одной пробе молекулярной соли не было констатировано наличие исходной соли пентаминхлорида соли Гро и амидотетрамина хотя бы в небольшом количестве.

Изучение электропроводности молекулярной соли приводит нас к заключению, что соль в растворе распадается на пять ионов. Одновременно была изучена электропроводность пентаминхлорида, амидотетрамина и соли Гро. Получены следующие результаты изучения электропроводности:

1. $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt Cl}_3$						
$\nu$	200	500	1000	2000	5000	10 000
$\mu$	355.4	385.8	405.2	423.7	440.9	442.4
2. $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$						
$\nu$	200	500	1000	2000	5000	10 000
$\mu$	241.1	257.1	266.6	292.3	348.7	388.4
3. $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$						
$\nu$	—	—	—	2000	5000	10 000
$\mu$	—	—	—	262	269	273
4. Наша соль $[(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt}] \text{Cl}_2 \cdot [(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2$						
$\nu$	—	—	1000	2000	5000	10 000
$\mu$	—	—	500.1	545.04	597.13	644.7
$\mu/2$	—	—	250.05	272.52	296.97	322.4

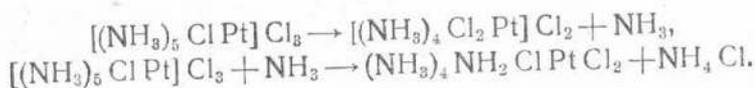
Рост электропроводности молекулярной соли с разведением вполне укладывается в рамки принятых величин электропроводности для комплексных соединений, распадающихся на пять ионов.



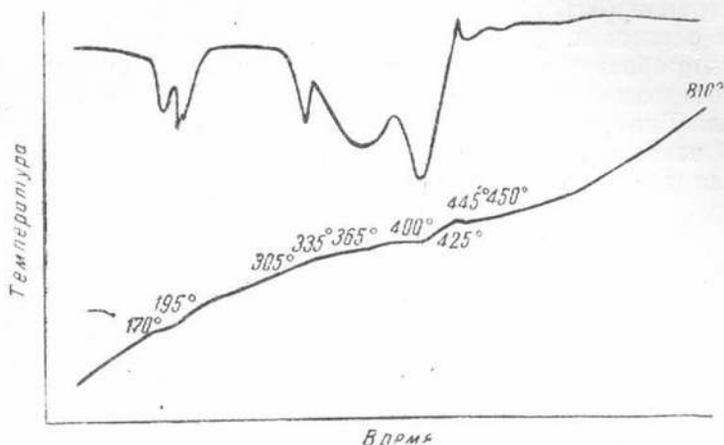
Фиг. 1. Электропроводность  $[(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt}] \text{Cl}_2 \cdot [(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2$

Чтобы подтвердить химическую индивидуальность молекулярной соли, было предпринято изучение кривых нагревания молекулярной соли, соли Гро, амидотетрамина и их механической смеси, а также пентаминхлорида как исходного вещества при получении молекулярного соединения. В 1938 г. А. В. Николаев применил к изучению явлений, происходящих в комплексных соединениях, метод кривых нагревания. В настоящее время этот метод уже может дать очень многое для объяснения явлений, происходящих при термическом разрушении комплексных соединений.

Кривая нагревания пентаминхлорида  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt Cl}_3$  (фиг. 2) характеризуется шестью остановками, двумя низкотемпературными эндотермиками (170, 195°), тремя эндотермическими остановками распада комплекса до металлической платины (335, 365 и 400°) и экзотермическим эффектом, ранее уже отмеченным для платины Николаевым. Нами было предпринято исследование для выяснения процессов, происходящих при 170 и 190°. Для этой цели навеска 0.7428 г хлорпентамина была выдержана в шкафу при 160—170° в течение 5 час. Белое вещество при этом стало желтым. Убыль веса составляла 0.0492 г, или 6.62%. Полученный продукт был проанализирован (протитрован соляной кислотой) для определения содержания амидотетрамина. Качественно было установлено наличие в полученном веществе также соли Гро. Еще Чугаев показал, что при длительном хранении пентаминхлорида происходят следующие процессы разложения его:

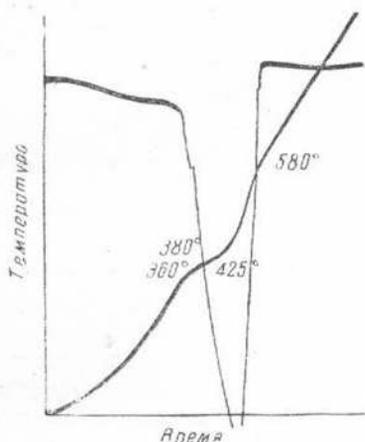


При этом образуется механическая смесь соли Гро и амидотетрамина. Таким образом, аммиак, полученный по первой реакции, вступает во взаимодействие с еще неразложившимся пентамином. Потеря в весе составляет из потери аммиака, рассчитываемого на всю навеску, и такого количества  $\text{HCl}$  (вместе дает  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), которое эквивалентно наличному

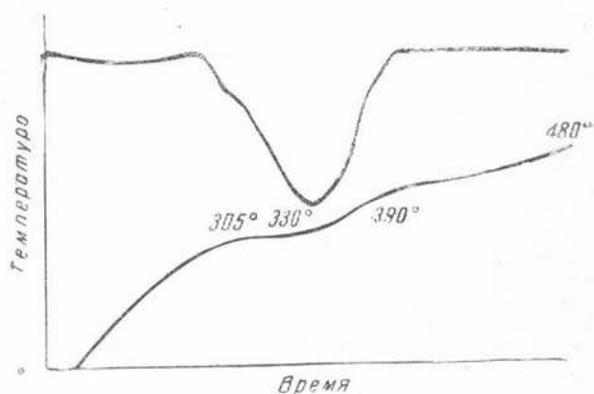


Фиг. 2. Кривая нагревания пентаминхлорида

содержанию амида в смеси. В результате титрования соляной кислотой оказалось, что амида в смеси содержится 29.23%. Расчет потери при нагревании дает:  $\text{NH}_3$  на всю навеску (0.7428 г) — 0.0299 г;  $\text{HCl}$  (на 29.23%) от навески, — т. е. 0.0188 г, а всего — 0.0487 г, что очень близко к величине, полученной опытным путем (0.0492 г).



Фиг. 3. Кривая нагревания молекулярной соли



Фиг. 4. Кривая нагревания соли Гро

Кривая нагревания молекулярной соли, полученной при разложении пентаминхлорида, приводится на фиг. 3.

Как видно из кривой нагревания, молекулярная соль начинает разлагаться при  $360^\circ$ . Кривая не имеет явно выраженных площадок, а характеризуется политермической областью разложения, заканчивающейся при  $425\text{--}420^\circ$ . Другими словами, это соединение значительно прочнее, и можно предполагать, что его разложение идет иным путем, чем для слагающих его компонентов. Кривая нагревания молекулярного соединения отличается

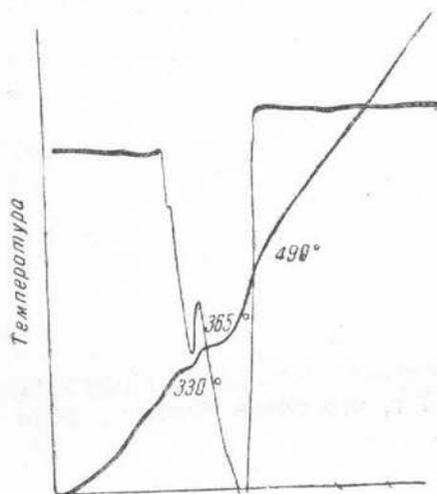
не только термограммой отдельных компонентов (амидотетрамина и соли Гро), но и их механической смеси.

Кривая нагревания соли Гро приводится на фиг. 4. Соль Гро начинает разлагаться при  $305^\circ$ , при  $330^\circ$  имеется остановка, конец разложения  $390-400^\circ$ . Все эти эффекты эндотермические.

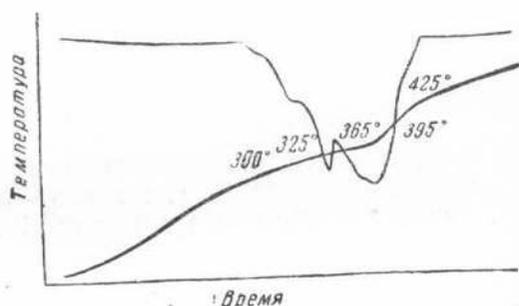
Кривая нагревания амидотетрамина приводится на фиг. 5.

Амидотетрамин  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2$  устойчив до  $330^\circ$ , где имеется явно выраженная остановка. Разложение заканчивается несколько выше  $365^\circ$ . Интересно, что образующаяся при разложении пентаминхлорида смесь соли Гро и амидотетрамина также начинает разлагаться при  $305^\circ$  (начало разложения соли Гро) и заканчивается при  $400^\circ$ , как и должно быть. Изучение кривой нагревания механической смеси соли Гро и амидотетрамина ( $51.22\%$  соли Гро,  $48.78\%$  амидотетрамина, т. е. в той же пропорции,

в какой они входят при образовании молекулярного соединения) показало (фиг. 6), что начало разложения  $300^\circ$ , типичные эндотермические остановки  $325^\circ$  и  $365^\circ$ . Таким образом, кривая нагревания механической смеси соли Гро



Фиг. 5. Кривая нагревания амидотетрамина



Фиг. 6. Кривая нагревания механической смеси

и амидотетрамина резко отличается от кривой нагревания молекулярного соединения.

В результате изучения кривых нагревания можно сделать следующие выводы:

1) Молекулярное соединение, полученное при разложении пентамина состава  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2$  должно быть признано химическим индивидуумом.

2) Объединение двух комплексов в новое соединение в нашем случае дает более термически устойчивое соединение, чем исходные вещества.

3) Кривые нагревания пентаминхлорида, соли Гро, амидотетрамина, молекулярной соли могут быть использованы для выяснения вопроса об устойчивости различных комплексных соединений в зависимости от их типов.

### Рентгенографические исследования молекулярного соединения $[(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2][(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2]$

Химические и оптические свойства молекулярного соединения, электропроводность, термическая устойчивость (кривые нагревания) показали, что молекулярное соединение является типичным химическим соединением с строго постоянным составом и определенными свойствами. Эти же

Соль Рубинштейна  $(\text{NH}_3)_4\text{Ce}_2\text{PtCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{CePtCl}_2$



МЕХ. СМЕСЬ СОЛИ ГРО И АМИДА /50%+50%/



Соль ГРО  $(\text{NH}_3)_4\text{Ce}_2\text{PtCl}_2$



АМИДОТЕТРАМИНА  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{CePtCl}_2$



ПЕНТАМИН ЧУГАЕВА  $(\text{NH}_3)_5\text{CePtCl}_3$



Фиг. 7. Рентгенограммы всех исследованных соединений

исследования показали четкое отличие свойств молекулярного соединения от образующих его компонентов в механической смеси между ними. Оптические и химические свойства также указали, что полученное молекулярное соединение нельзя считать твердым раствором одного компонента в другом. Было интересно проверить эти выводы путем сравнительного изучения рентгенограмм по Дебаю. Для этого мы получили рентгенограммы порошков чистых компонентов, соли Гро и амидотетрамина, входящих в состав нового соединения, их механической смеси, содержащей 51.22% соли Гро и 48.78% амидотетрамина, пентамина Чугаева, как исходной соли, и новой молекулярной соли



Рентгенограммы получились на железном излучении в камерах по Дебаю, с диаметром кассеты около 56.2 мм, с пленкой, заложеной по способу Страуманиса (17). Цилиндрические образцы, подвергавшиеся облучению, имели диаметр 0.3—0.4 мм. Они получались путем нанесения порошка вещества на тонкий стеклянный капилляр с помощью эфирного раствора коллодия. При экспонировании образцы вращались. Экспозиция при токе 8 мА и напряжении 30 кВ длилась 5—6 час. Полученные рентгенограммы представлены на фиг. 7. Индивидуальные вещества и механическая смесь дали сравнительно четкие рентгенограммы, а линии рентгенограммы новой соли получились с более слабой интенсивностью.

Уже визуальное сравнение рентгенограмм показало четкое отличие друг от друга рентгенограмм соли Гро, амидотетрамина, пентамина Чугаева и новой соли. Рентгенограмма механической смеси была идентична с рентгенограммой соли Гро с рядом дополнительных линий амидотетрамина.

Новое соединение дало рентгенограмму, отличающуюся и от рентгенограммы механической смеси компонентов.

Произведенные расчеты рентгенограмм и расшифровка линий механической смеси полностью подтвердили это. На фиг. 8 приводятся результаты произведенных расчетов. Здесь синусы брегговских углов скольжения с указанием интенсивности линий сопоставлены между собой для всех исследованных веществ. Из таблицы ясно, что многие линии соли Гро и амидотетрамина совпадают. На рентгенограмме механической смеси они дают общие линии. Но имеется также ряд линий, характерных только для одного из компонентов. Это указывает, что соль Гро и амидотетрамин имеют близкие кристаллические структуры.

Исследования кристаллической структуры мы не проводили ввиду непреодолимых трудностей получения монокристаллов необходимых размеров.

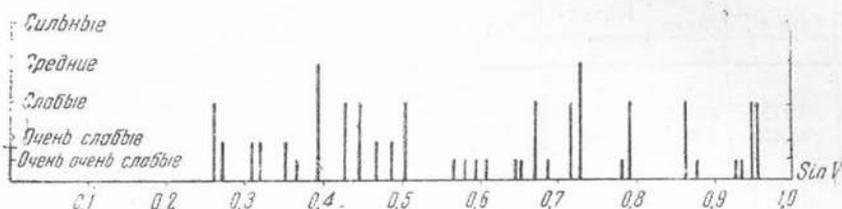
Некоторые линии новой соли по интенсивности и по величине  $\sin \psi$  близки к линиям механической смеси. Но это совпадение случайное. Как видно из табл. 9, большинство линий не совпадает как по величине  $\sin \psi$ , так и по интенсивности. Многие линии механической смеси соли Гро и амида, в том числе сильной и средней интенсивности, совершенно не имеют даже близких к ним значений в новой соли. Например, средняя линия механической смеси —  $\sin \psi = 0.3886$ , сильная линия —  $\sin \psi = 0.5531$ ; средняя линия —  $\sin \psi = 0.6330$ ,  $0.7465$ ,  $0.7582$ , сильная линия —  $\sin \psi = 0.9683$  и т. п. У новой соли имеется ряд линий, отсутствующих в механической смеси.

Аналогичная картина получается при сравнении рентгенограмм новой соли с рентгенограммой пентамина Чугаева.

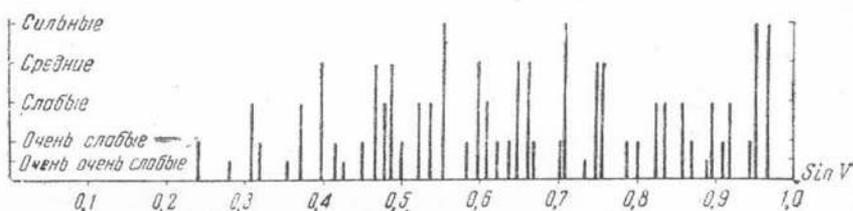
На фиг. 8 представлен график линий полученных рентгенограмм, где различия веществ выступают более отчетливо, чем на рентгенограммах (фиг. 7).

Таким образом, на основе рентгенографического исследования можно также подтвердить, что полученное нами молекулярное соединение состава  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$  является индивидуальным химическим

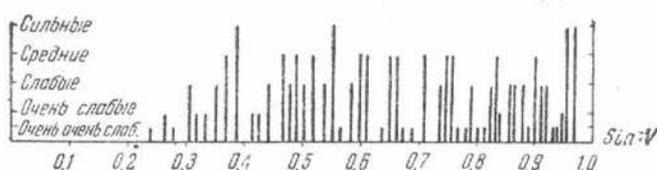
*Соль Рубинштейна  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{PtCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$*



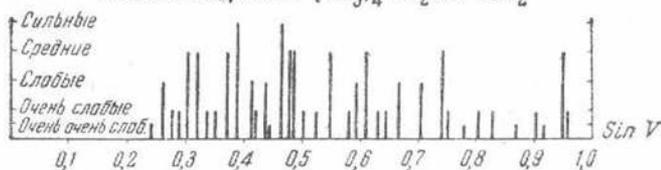
*Смесь соли Гро и амидотетрамина (50% + 50%)*



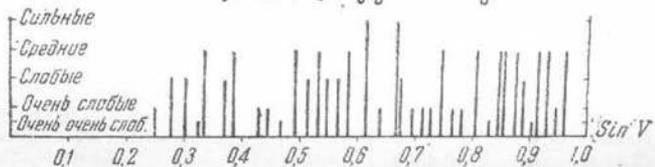
*Соль Гро-  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{PtCl}_2$*



*Амидотетрамин  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$*



*Пентамин Чугаева  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl PtCl}_3$*



Фиг. 8. Сравнительная характеристика синусов брегговских углов скольжения с указанием интенсивности линий всех исследованных соединений

соединением, обладающим типичной для него кристаллической структурой, ибо рентгенограмма этой соли отличается от рентгенограммы входящих в него компонентов—соли Гро и амидотетрамина и их механической смеси в тех пропорциях, в которых они входят в наше соединение.

## Линии рентгенограмм

Соль Гро и амидотетрамин			Механическая смесь: 51.22% соли Гро и 48.78% амида			Новая двойная соль		Пентамин Чугаева	
Интенсивность	$\sin \nu$	Фаза	Интенсивность	$\sin \nu$	Фаза	Интенсивность	$\sin \nu$	Интенсивность	$\sin \nu$
о. о. сл.	0.2133	амид	—	—	—	—	—	—	—
о. о. сл.	0.2466	Гро	—	—	—	сл.	0.2604	о. сл.	0.2520
сл.	0.2640	амид	о. сл.	0.2641					
о. сл.	0.2656	Гро				о. сл.	2706		
о. о. сл.	0.2776	"	о. сл.	0.2795					
о. сл.	0.2777	амид						сл.	0.2812
о. сл.	0.2896	"							
о. сл.	0.2896	"							
ср.	0.3049	"	сл.	0.3068		о. сл.	0.3078	сл.	0.3050
сл.	0.3065	Гро							
о. сл.	0.3183	"	сл.	0.3186		о. сл.	0.3179		
ср.	0.3202	амид						о. о. сл.	0.3287
о. сл.	0.3352	Гро							
о. сл.	0.3353	амид						ср.	0.3387
о. сл.	0.3504	"	о. о. сл.	0.3522		о. сл.	0.3512		
сл.	0.3536	Гро							
ср.	0.3702	"				о. о. сл.	0.3661		
ср.	0.3703	амид	сл.	0.3704				сл.	0.3737
с.	0.3867	"	ср.	0.3886				ср.	0.3885
с.	0.3883	Гро				ср.	0.3939		
о. сл.	0.4144	Гро	о. сл.	0.4147					
сл.	0.4145	амид							
о. сл.	0.4178					сл.	0.4261		
о. сл.	0.4257	Гро	о. о. сл.	0.4260	Гро			о. сл.	0.4291
сл.	0.4388	амид	—	—					
сл.	0.4417	Гро	о. сл.	0.4452					
о. о. сл.	0.4435					сл.	0.4452	о. о. сл.	0.4467
с.	0.4657	амид	ср.	0.4674					
ср.	0.4671	Гро				о. сл.	0.4688	ср.	0.4686
сл.	0.4797	"	сл.	0.4808					
ср.	0.4798	амид							
ср.	0.4845	"	ср.	0.4878		о. сл.	0.4874		
ср.	0.4890	Гро						ср.	0.4955

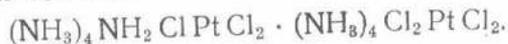
Продолжение табл. 9

Соль Гро и амидотетрамин			Механическая смесь: 51.22% соли Гро и 48.78% амида			Новая двойная соль		Пентамин Чугаева	
Интенсивность	sin $\nu$	Фаза	Интенсивность	sin $\nu$	Фаза	Интенсивность	sin $\nu$	Интенсивность	sin $\nu$
сл.	0.5014	Гро	о. сл.	0.5002					
о. сл.	0.5016	амид				сл.	0.5043	сл.	0.5169
ср.	0.5213	Гро	сл.	0.5231					
о. сл.	0.5245	амид						ср.	0.5351
сл.	0.5379	Гро	сл.	0.5367	Гро			сл.	0.5501
ср.	0.5500	амид							
с.	0.5428	Гро	с.	0.5531					
о. о. сл.	0.5660	"				о. о. сл.	0.5670		
о. сл.	0.5823	амид	сл.	0.5854		о. о. сл.	0.5800	сл.	0.5693
сл.	0.5836	Гро							
сл.	0.5953	амид	ср.	0.5969				ср.	0.5881
ср.	0.5965	Гро				о. о. сл.	0.5957		
ср.	0.6095	амид	сл.	0.6096		о. о. сл.	0.6084		
ср.	0.6107	Гро						с.	0.6124
о. сл.	0.6304	амид	о. сл.	0.6237	амид				
о. о. сл.	0.6385	Гро	о. сл.	0.6389	Гро			о. сл.	0.6388
о. о. сл.	0.6456	амид	ср.	0.6498		о. о. сл.	0.6469		
ср.	0.6494	Гро							
ср.	0.6628	"				о. о. сл.	0.6537		
сл. †	0.6644	амид	ср.	0.6631					
о. о. сл.	0.6734	Гро	о. сл.	0.6692	Гро	сл.	0.6722	с.	0.6610
о. о. сл.	0.6903	"	—	—	—	о. о. сл.	0.6878	сл.	0.6724
сл. †	0.7059	амид	о. сл.	0.7058	амид			о. сл.	0.6945
ср.	0.7095	Гро	С	0.7087					
сл.	0.7355	"	о. о. сл.	0.7357	Гро	сл.	0.7167	о. сл.	0.7135
ср.	0.7426	амид.				ср.	0.7287	о. сл.	0.7258
ср.	0.7460	Гро	ср.	0.7465				ср.	0.7452
о. сл.	0.7522	амид	—	—					
ср.	0.7566	Гро	ср.	0.7582	Гро			о. сл.	0.7650
о. о. сл.	0.7658	"	—	—					
о. о. сл.	0.7794	"	—	—					
о. о. сл.	0.7795	амид						о. сл.	0.7808
сл.	0.7882	Гро	о. сл.	0.7887	Гро	о. сл.	0.7810		
о. о. сл.	0.7991	"				сл.	0.7898		
			о. сл.	0.8006					

Соль Гро и амидотетрамин			Механическая смесь: 51,22% соли Гро и 48,78% амида			Новая двойная соль		Пентамин Чугаева	
Интенсивность	sin $\nu$	Фаза	Интенсивность	sin $\nu$	Фаза	Интенсивность	sin $\nu$	Интенсивность	sin $\nu$
о. о. сл.	0.8036	амид	о. сл.	0.8006				ср.	0.8057
о. о. сл.	0.8128	Гро	—	—					
сл.	0.8230	"	сл.	0.8234	Гро			о. о. сл.	0.8273
о. сл.	0.8238	амид	—	—					
ср.	0.8340	Гро	сл.	0.8343	"				
о. сл.	0.8379	"	—	—				ср.	0.8440
сл.	0.8586	"	сл.	0.8572	Гро	сл.	0.8639	ср.	0.8534
сл.	0.8703	"	сл.	0.8698					
о. о. сл.	0.8705	амид				о. о. сл.	0.8761	ср.	0.8749
сл.	0.8797	Гро	сл.	0.8801	Гро				
о. о. сл.	0.8872	"	о. о. сл.	0.8876	"			сл.	0.8875
ср.	0.8953	"	сл.	0.8957	"				
о. о. сл.	0.9048	амид	—	—				о. о. сл.	0.9056
сл.	0.9099	Гро	о. о. сл.	0.9095	Гро				
о. о. сл.	0.9173	амид						ср.	0.9152
сл.	0.9178	Гро	сл.	0.9174					
сл.	0.9314	"	—	—		о. о. сл.	0.9276	ср.	0.9296
о. о. сл.	0.9358	"	—	—		о. о. сл.	0.9360		
о. сл.	0.9443	"	о. сл.	0.9443				о. о. сл.	0.9480
ср.	0.9519	амид	с.	0.9586		сл.	0.9506		
с.	0.9537	Гро	—	—		сл.	0.9595		
о. о. сл.	0.9602	амид						ср.	0.9612
с.	0.9681	Гро	с.	0.9683					

Таким образом мы можем считать совершенно установленным, что при взаимодействии пентаминхлорида с хлоридом первого основания Рейзе при нагревании происходит реакция образования молекулярного соединения, имеющего совершенно самостоятельные свойства, резко отличающиеся от свойств компонентов, входящих в это молекулярное соединение.

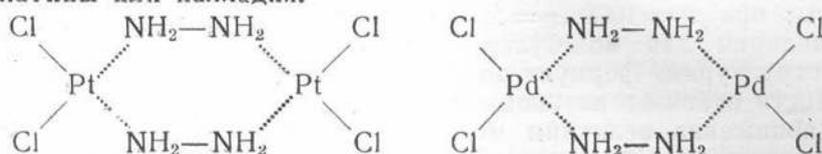
Все предпринятые нами исследования этого молекулярного соединения (химические исследования, оптические, изучение электропроводности, кривых нагревания, рентгенографические исследования) совершенно однозначно показали химическую индивидуальность получающегося молекулярного соединения состава:



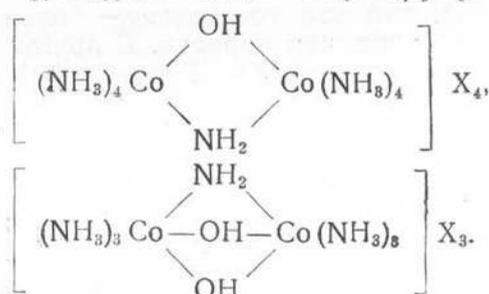
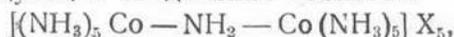
Какова же структура этого молекулярного соединения? Можно высказать два предположения: 1) соединение является двуядерным комплексным соединением платины, 2) соединение является молекулярным соединением амидотетрамина и соли Гро.

До сих пор при исследовании комплексных соединений платины не было обнаружено случаев образования двуядерных комплексных соединений; однако в последней работе Горемыкина (18) есть уже некоторые

указания на наличие таких соединений в комплексных соединениях платины и палладия с гидразином, где гидразин связывает в виде мостика два атома платины или палладия:

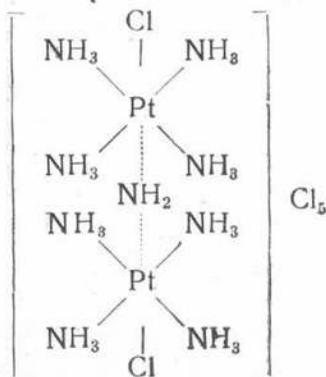


Большое многообразие двуядерных комплексных соединений наблюдается у кобальта. Исследованию многоядерных комплексных соединений большое внимание уделял Вернер (19). В соединениях кобальта известно много случаев одновременного нахождения внутрисферных заместителей в сферах двух центральных атомов, в связи с чем и образуется более сложное химическое соединение, так называемые двуядерные комплексные соединения. В качестве мостика, связывающего два комплексных иона, в этих соединениях могут быть группы NH<sub>2</sub>, OH, O, O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> и др. Иногда два атома кобальта связаны между собой не одним, а двумя и даже тремя мостиками. Количество мостиков зависит от стереохимических причин. В качестве примера двуядерных комплексных соединений можно привести следующие соединения кобальта:



Двуядерные комплексные соединения образуются в результате вторичной реакции из более простых одноядерных комплексных соединений. Если, исходя из соображений образования двуядерных комплексных соединений, попытаться выяснить строение нашей соли, полученной при разложении пентамина Чугаева, то мы можем иметь две различные возможности строения этой соли:

1. Два атома платины связаны между собой при помощи группы NH<sub>2</sub>, являющейся мостиком, соединяющим оба атома платины с образованием двуядерного комплексного соединения. В этом случае строение нашего соединения может быть изображено в виде следующей структурной формулы:



*Внутрисферное  
соединение*

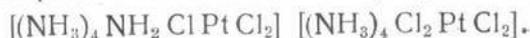
2. Два атома платины связаны между собой при помощи двух мостиков. Одним мостиком является группа  $\text{NH}_2$ , другим — хлор.

Изучение электропроводности нашего соединения дало нам следующие величины: при  $\nu = 1000$ ,  $\mu = 500.1$ ; при  $\nu = 2000$ ,  $\mu = 545.04$ . Получение таких величин для молекулярной электропроводности указывает, что вторая структурная формула более правильна, так как величина электропроводности отвечает пятиионному комплексному соединению, хотя возможно понижение величины молекулярной электропроводности за счет малой подвижности большого иона, что часто наблюдается для других комплексных соединений, когда образующиеся ионы громоздки и подвижность их очень мала.

Второе предположение (что образующееся при разложении пентамина Чугаева соединение является молекулярным соединением амидотетрамина и соли Гро) имеет также ряд доводов в свою пользу. Как мы видели, образование этого соединения при разложении пентамина Чугаева (см. стр. 60) связано с окислительно-восстановительными процессами, идущими в растворе пентаминхлорида и соли первого основания Рейзе. Появившиеся в последнее время работы указывают, что при этих окислительно-восстановительных процессах очень часто возникают молекулярные соединения одного и того же металла.

При изучении свойств амидотетрамина, как уже было указано раньше, было найдено, что это соединение в растворе имеет основные свойства. Изучение рН показало, что это соединение — более слабое основание, чем аммиак, и более сильное, чем пиридин. С другой стороны, изучение кислотных свойств показало, что соль Гро обладает меньшими кислотными свойствами, чем гексамин и пентамин четырехвалентной платины. Для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$ , при  $C = M/1000$ ,  $\text{pH} = 5.9$ , для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_3$ ,  $\text{pH} = 6.0$  и для соли Гро  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{PtCl}_2$ ,  $\text{pH} = 6.3$ .

Таким образом, в растворе при образовании нашей молекулярной соли образуется два компонента: один, имеющий основные свойства (амидотетрамин), и другой, имеющий кислые свойства (соль Гро); за счет этого может идти образование нашего молекулярного соединения состава

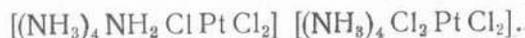


Наконец, образование молекулярного соединения может идти за счет энергии резонанса. Нашу молекулярную соль мы можем рассматривать как молекулярное соединение амидотетрамина и соли Гро и как молекулярное соединение амидотриамин и пентамина. Таким образом, наша молекулярная соль может существовать в виде двух резонансных структур. Правда, вес той или иной резонансной структуры в нашем соединении мы определить не можем. За счет энергии резонанса здесь может произойти образование нашего молекулярного соединения.

Исходя из изложенного, мы видим, что образование молекулярного соединения может идти или за счет основных и кислотных свойств амидотетрамина и соли Гро, или за счет энергии резонанса.

### Выводы

1. Изучение реакции взаимодействия пентаминхлорида Чугаева  $(\text{NH}_3)_5 \text{Cl PtCl}_3$  и хлорида первого основания Рейзе показало, что при этом происходит разложение пентамина с образованием нового типа комплексных соединений, где два самостоятельно существующих комплекса объединяются с образованием более сложного соединения, строение которого не укладывается в рамки координационной теории Вернера. Состав получающегося нового комплексного соединения следующий:



2. Выяснена роль хлорида первого основания Рейзе как катализатора при разложении пентамина Чугаева и образовании нового типа комплексных соединений. Дана схема образования нового комплексного соединения при разложении пентамина Чугаева:



3. Кристаллографические исследования вновь полученного соединения  $[(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2] [(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2]$  показали его химическую индивидуальность.

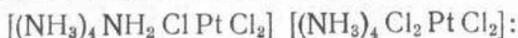
4. Изучение кривых нагревания сложного комплексного соединения  $[(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2] [(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2]$ , соли Гро  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt Cl}_2$ , амидотетрамина  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{Cl Pt Cl}_2$  и их механической смеси показало химическую индивидуальность вновь полученного комплексного соединения при разложении пентамина Чугаева.

5. Рентгенографическое исследование соли Гро, амидотетрамина, их механической смеси и сложного комплексного соединения, полученного нами, полностью подтвердило его химическую индивидуальность.

6. Изучение химических свойств сложного комплексного соединения также показало его специфические индивидуальные свойства; удалось разрушить это соединение и выделить в свободном виде компоненты, участвующие в образовании его.

7. Изучена реакция сдвига равновесия в растворе амидотетрамина под влиянием прибавления сернокислого натрия и сернокислого калия.

8. Высказаны теоретические предположения о строении вновь полученного нами сложного комплексного соединения



- 1) в виде двухядерного комплексного соединения платины;
- 2) в виде молекулярного соединения двух самостоятельно существующих комплексов, соединяющихся вследствие различных химических свойств компонентов в растворе (соль Гро имеет слабо кислотные свойства; амидотетрамина имеют основные свойства) или за счет энергии резонанса или за счет окислительно-восстановительных процессов в работе.

Поступило в редакцию 3 декабря 1942 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wurz. Ann. 76, 332 (1856).
2. Wolfram. Dissertat. Königsberg (1900).
3. H. Beihlen. Flohr. Ber. 67, 2110 (1934).
4. F. Kossa. Z. an. Chem. 2, 186 (1892).
5. А. А. Гринберг, Ф. М. Филиппов. Изв. АН СССР, сер. хим. 5, 1245 (1937). Гринберг, Птицын, Лаврентьев. ЖФХ.
6. H. D. K. Drew, Tress. J. Chem. Soc. 1244 (1935).
7. Jensen. Z. an. Chem. 229, 261 (1936).
8. И. И. Черняев. Успехи химии 9, 1177 (1936).
9. А. А. Гринберг, Ф. М. Филиппов. Доклад на конференции по комплексным соединениям. 1940.
10. А. М. Рубинштейн. Изв. сект. платины 132 (1936).
11. П. А. Чугаев, И. И. Черняев. Изв. Инст. платины 1, 5 (1920).
12. Л. А. Чугаев. Изв. Инст. платины 4, 1 (1926).
13. Л. А. Чугаев. Изв. Инст. платины 4, 37 (1926).
14. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын. Изв. Инст. платины 1, 77 (1933).
15. А. А. Гринберг, Файерман. Изв. Инст. платины 8, 117 (1931).
16. А. В. Николаев. ДАН СССР 20, 577 (1938). Изв. сект. физ.-хим. анализа, 13 (XIII), 109 (1940).
17. Straumanns. Z. Phys. 94, 34 (1935); 98, 461 (1936).
18. В. М. Горемыкин. Диссертация. Казань (1943).
19. A. Werner. Ann. 386, 68 (1912).