

А. В. БАБАЕВА и М. А. КАРЕПИНА

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С АЦЕТОКСИМОМ

Сообщение II

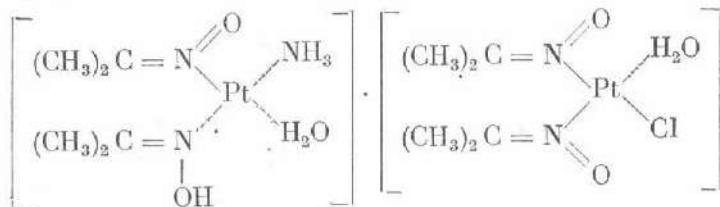
В первой статье [1] сообщалось, что нами получены изомерные дихлоро-, дигромо- и динитроацетоксимные соединения платины и ряд их производных.

Продолжая исследование, мы изучили взаимодействие изомерных дихлородиацетоксимов платины с аммиаком и пиридином и обнаружили много интересных фактов, которые и изложены ниже. Кроме того, для выделенных дихлоро-, дигромо- и динитроацетоксимов платины получены физико-химические константы и для всех соединений платины с ацетоксимом, растворимых в воде, измерены показатели водородных ионов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРОДИАЦЕТОКСИМПЛАТИНЫ С АММИАКОМ

Изомерные дихлородиацетоксимины платины образуют различные соединения при действии на них аммиака. Так, при действии концентрированного аммиака на цис-дихлородиацетоксиплатину вначале происходит растворение соли, после же удаления избытка аммиака выпадают белые кристаллы в виде иголочек. Кристаллы не растворимы в воде, но моментально растворяются даже в разбавленных кислотах; не взаимодействуют ни с $K_2[PtCl_4]$, ни с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

На основании анализов мы приписали этой соли следующую структурную формулу:



Результаты анализов:

Найдено: Pt — 51,16; 50,66%; Cl — 5,13; 5,42%; N — 9,11; 8,93%;
 $Pt : Cl : N = 2 : 1 : 5$.

Вычислено (мол. вес 768): Pt — 50,87%; Cl — 4,62%; N — 9,11%

Из фильтрата желтого цвета (после отделения белых кристаллов) при подкислении разбавленной соляной кислотой выделяются светло-желтые

кристаллы в виде плоских ромбов. Анализ их соответствует хлороакводи-ацетоксиплатохлориду.

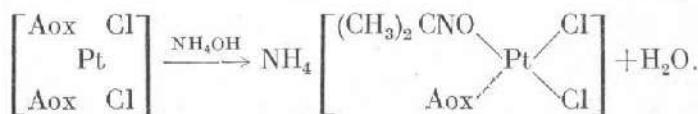
Найдено: Pt — 43,47; 43,52%; Cl — 16,11; 16,22%; N — 6,96; 6,79%; H₂O — 8,96; 7,28%

Вычислено для: [PtAox₂H₂OCl] Cl · H₂O (мол. вес = 447): Pt — 43,44%; Cl — 15,88%; N — 6,26%; H₂O — 8,05%

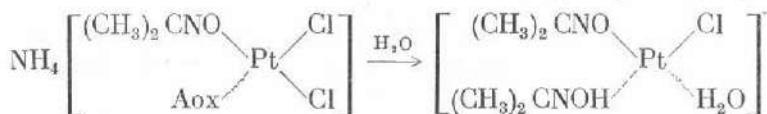
Концентрированная и разбавленная (1 : 1) соляная кислота моментально реагирует с солью с образованием цис-дихлородиацетоксиплатины:



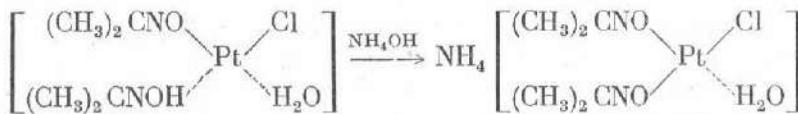
Таким образом, при действии концентрированного аммиака на цис-дихлородиацетоксиплатину протекают различные реакции. Вначале, повидимому, происходит отщепление протона (в присутствии избытка гидроксильных ионов) с образованием растворимой аммонийной соли:



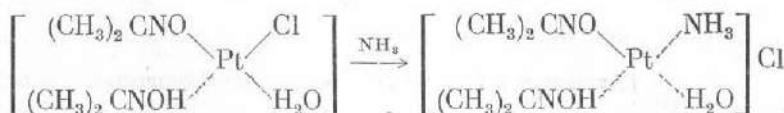
Затем хлор, стоящий в транс-положении к ацетоксиму с отщепленным протоном, замещается на молекулу воды, в силу того, что группировка = N=O обладает повышенным трансвлиянием. Так как в растворе молекул воды больше, чем молекул аммиака, то против группы ($\text{CH}_3)_2\text{CNO}$ будет помещаться преимущественно вода. Повышенное трансвлияние группировки = N=O было отмечено В. В. Лебединским и И. А. Федоровым [2], а также Н. К. Пшеницыным и Г. А. Некрасовой [3].



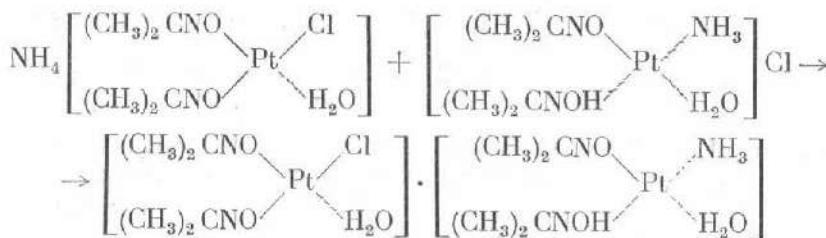
Это соединение устойчиво в разбавленном аммиаке и может быть выделено из раствора (анализы приводятся ниже). В присутствии же большого избытка аммиака происходит отщепление протона от второй молекулы ацетоксима и образуется хорошо растворимая аммонийная соль:



Кроме того, реакция в присутствии большого избытка аммиака может пойти и в сторону внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса:



Образовавшиеся в растворе комплексные катион и анион дают, повидимому, трудно растворимое в воде двухкомплексное соединение:



Большая же часть $[\text{Pt}(\text{AoxCl})_2]$ при действии концентрированного аммиака остается в водном растворе в виде хорошо растворимой соли $\text{NH}_4 \left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{CNO} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \text{CNO} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{Pt}} \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]$, так как при действии разбавленной соляной кислоты на фильтрат образуется, как мы указывали, хлородиацетоксимаквоплатохлорид $[\text{PtAox}_2\text{H}_2\text{OCl}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В разбавленном растворе аммиака (0,3—0,5 %) цис- $[\text{Pt}(\text{AoxCl})_2]$ легко растворяется при нагревании. Из раствора через сутки выделяется плохо растворимое в воде соединение в виде призм светло-желтого цвета, анализ которых

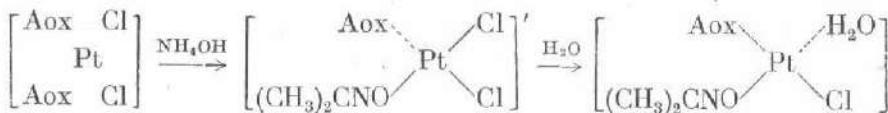
соответствует формуле $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{CNO} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \text{CNOH} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{Pt}} \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^*$. Соль хорошо растворима в смеси воды и ацетона (1 : 1) особенно при нагревании, из этой смеси соединение может быть перекристаллизовано без разложения.

Результаты анализов

Найдено: Pt — 49,69; 49,78%; Cl — 9,67; 9,15%; N — 7,00; 7,54%

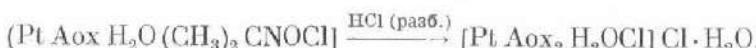
Вычислено для $[\text{Pt Aox H}_2\text{O} (\text{CH}_3)_2 \text{CNO Cl}]$ (мол. вес = 393,7): Pt — 49,58%; Cl — 9,01%; N — 7,42%

Повидимому, реакция идет следующим образом: вначале происходит отщепление протона и растворение соли, а затем — внедрение молекулы воды против сильно трансвлияющей группировки $= \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$:



Водно-ацетоновый раствор аквосоли имеет нейтральную реакцию. С азотнокислым серебром осадка не образует.

$[\text{PtAoxH}_2\text{O} (\text{CH}_3)_2 \text{CNOCl}]$ медленно взаимодействует с разбавленной (0,3—1 %) соляной кислотой, давая хлородиацетоксимаквоплатохлорид:



* В предыдущем сообщении этому соединению ошибочно была приписана формула $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{CNO} \quad \text{Cl} \\ | \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$, так как в нем не было определено содержание азота.

При действии же концентрированной или разбавленной (1 : 1) соляной кислоты соединение моментально превращается в цис-дихлородиацетоксиплатину



Транс-дихлородиацетоксиплатина хорошо растворяется на холода в концентрированном растворе аммиака. После удаления избытка аммиака из раствора выделяется хлороацетоксимидацетоксиамминплатина $[\text{PtAox}(\text{CH}_3)_2\text{CNOClNH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При высушивании до 60—70% соль начинает разлагаться.

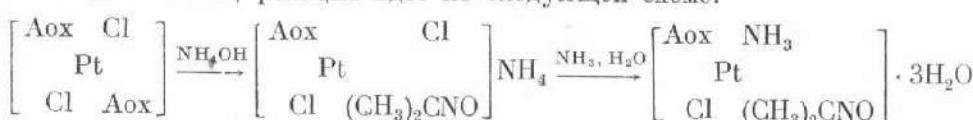
Результаты анализов:

Найдено: Pt — 44,10; 43,67%; Cl — 8,49; 8,22%; N — 11,43; 10,20%

Вычислено для $[\text{PtAox}(\text{CH}_3)_2\text{CNOClNH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес = 444):

Pt — 43,92%; Cl — 7,96%; N — 10,83%

Следовательно, реакция идет по следующей схеме:



Полученная соль плохо растворима в воде, ацетоне, не образует осадка с реагентом Несслера, что подтверждает нахождение аммиака во внутренней сфере комплекса.

При добавлении разбавленной соляной кислоты соединение в первый момент растворяется, через некоторое время из раствора выделяется белый осадок в виде крупных призм, отвечающий следующему составу:

Найдено: Pt — 40,60; 40,57%; Cl — 14,00; 14,91%; N — 9,08; 9,49%

Вычислено для $[\text{PtAox}_2\text{NH}_3\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес = 480): Pt — 40,67%; Cl — 14,45%; N — 8,70%

Отщепление аммиака от обеих солей наблюдается только при длительном их нагревании с концентрированной соляной кислотой и идет согласно правилу Иергенсена.

ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА НА ИЗОМЕРНЫЕ $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$

Как уже указывалось [1], при действии пиридина на цис-дихлородиацетоксиплатину образуется крайне нестойкий триамин, отщепляющий ацетоксим с образованием транс- $[\text{PtAox}_2\text{PyCl}_2]$.

При взаимодействии транс- $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$ с пиридином в ацетоне образуется, напротив, весьма устойчивое соединение $[\text{PtAox}_2\text{PyCl}] \text{Cl}$, которое может быть перекристаллизовано из соляной кислоты 1 : 1 без изменения.

Результаты анализов:

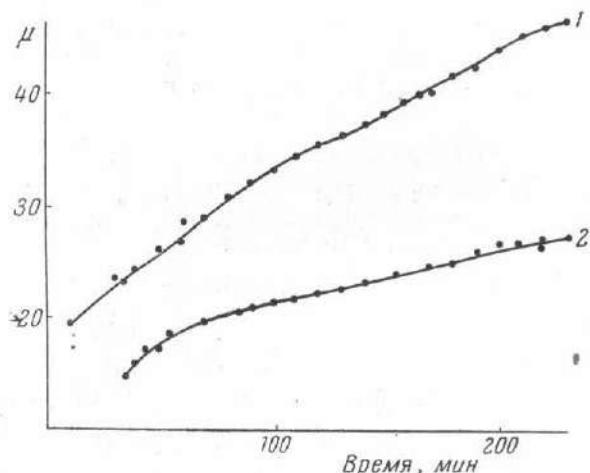
Найдено: Pt — 39,72; 39,62%; Cl — 14,77; 14,57%

Вычислено для $[\text{PtAox}_2\text{PyCl}] \text{Cl}$ (мол. вес = 491): Pt — 39,76%; Cl — 14,44%

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$

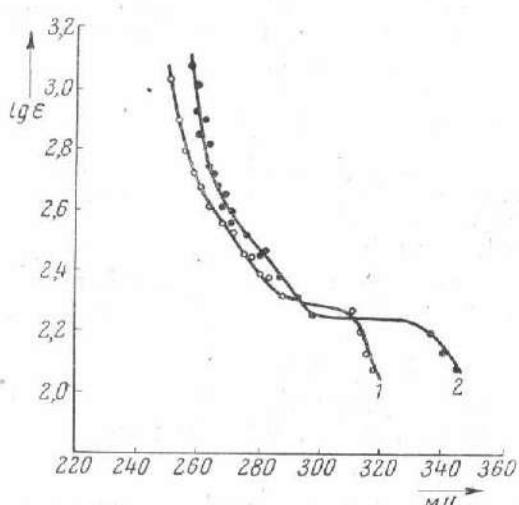
Сопоставление физико-химических свойств изомерных дихлородиацетоксиплатины подтверждает правильность принятых для них химически обоснованных конфигураций. Как было показано И. И. Черняевым и

М. М. Якшиным [4], скорость гидратации для комплексных соединений типа соли Пейроне и второго основания Рейзе различна. Ход кривых молекулярной электропроводности изомерных $[PtAox_2Cl_2]$ (фиг. 1) также различен.



Фиг. 1. Кривые молекулярной электропроводности изомерных $[PtAox_2Cl_2]$:
1 — цис; 2 — транс.

Одним из нас в ряде работ [5] было показано, что растворы геометрически изомерных соединений платины отличаются положением полос поглощения в ультрафиолетовой области. Полосы адсорбции транс-изомеров смещены в сторону больших длин волн по сравнению с соответствующими полосами цис-изомеров. Таким образом, сопоставление кривых поглощения растворов изомерных соединений позволяет установить, какому из них приписать цис- и какому транс-конфигурацию. Кривая поглощения транс- $[PtAox_2Cl_2]$ сдвинута в более длинноволновую область по сравнению с кривой поглощения цис-изомера (фиг. 2).

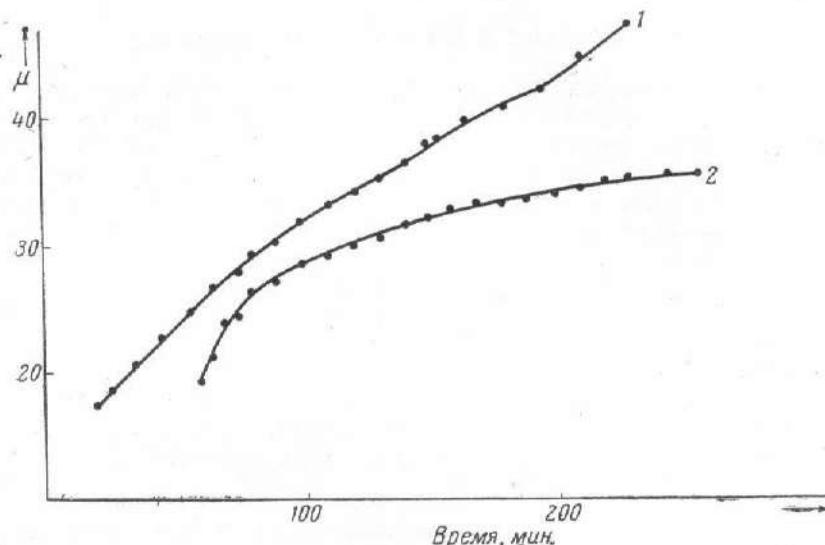


Фиг. 2. Спектры поглощения растворов изомерных $[PtAox_2Cl_2]$:
1 — цис; 2 — транс.

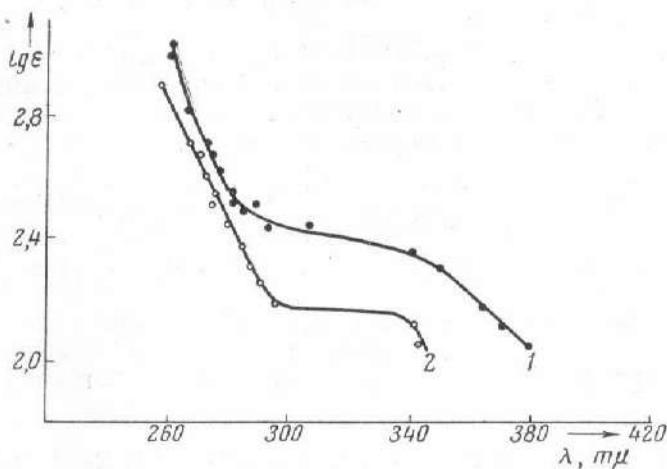
Растворимость в воде изомерных дихлородиациетоксимов платины была определена при 25° . Она составляет: для цис- $[Pt(AoxCl)_2]$ — 1,16 г в 100 г раствора; для транс- $[PtAox_2Cl_2]$ — 0,11 г в 100 г раствора.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ $[PtAox_2Br_2]$

Кривые молекулярной электропроводности изомерных $[PtAox_2Br_2]$, представленные на фиг. 3, аналогичны кривым для изомерных $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, что подтверждает правильность заключения о конфигурации синтезированных нами соединений [1].



Фиг. 3. Кривые молекулярной электропроводности изомерных $[PtAox_2Br_2]$:
1 — цис; 2 — транс.



Фиг. 4. Спектры поглощения растворов изомерных $[PtAox_2Br_2]$:
1 — цис; 2 — транс.

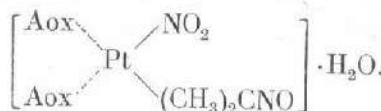
Сопоставление кривых светопоглощения растворов изомерных соединений, как указывалось, позволяет подтвердить их конфигурацию. На фиг. 4 представлены кривые абсорбции света водных растворов изомерных димбромодиацетоксимов платины. Кривая поглощения транс-[$PtAox_2Br_2$]

смещена в более длинноволновую область по сравнению с кривой поглощения цис-изомера.

Растворимость изомерных дибромодиацетоксимов платины была определена при 25° в воде. Она составляет: для цис-[Pt(AoxBr)₂] — 0,69 г соли в 100 г раствора; для транс-[PtAox₂Br₂] — 0,14 г соли в 100 г раствора.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ K₂[Pt(NO₂)₄] С АЦЕТОКСИМОМ

Как уже указывалось [1], мы пытались получить цис-динитродиацетоксимплатину взаимодействием тетранитроплатоата калия с избытком ацетоксима. Однако при длительном нагревании K₂[Pt(NO₂)₄] с избытком ацетоксима образуются белые, не растворимые в воде кристаллы, анализ которых соответствует триамину, содержащему ацетоксим с отщепленным протоном — ацетоксид.



Результаты анализов:

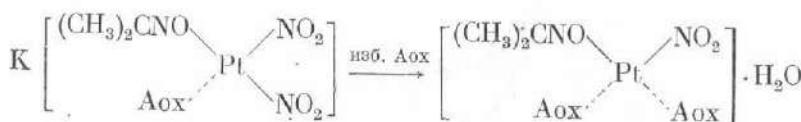
Найдено: Pt — 41,11; 41,01%; N — 11,25; 11,58%; H₂O — 4,20; 4,24%

Вычислено для [PtAox₂(CH₃)₂CNO₂]₂ · H₂O (мол. вес = 477,23): Pt — 40,92%; N — 11,73%; H₂O — 3,77%

Цис-динитродиацетоксимплатина не выделяется также и при действии рассчитанного количества ацетоксима на тетранитроплатоат калия, повидимому, вследствие того, что реакция растворя щелочная (в результате гидролиза нитрита калия):

1. K₂[Pt(NO₂)₄] + 2Aox → [Pt(AoxNO₂)₂] + 2KNO₂,
2. KNO₂ + H₂O → KOH + HNO₂,
3. [Pt(AoxNO₂)₂] + KOH → K[PtAox(CH₃)₂CNO(NO₂)₂] + H₂O.

Добавление же избытка ацетоксима приводит к образованию диацетоксимацетоксидоплатины — неэлектролита, который и выпадает в виде белого осадка, имеющего вид шелковистых нитей.



Это соединение моментально растворяется в соляной кислоте. Через некоторое время из раствора выделяются бесцветные кристаллы в виде призм. Соль при нагревании до 50—60° начинает разлагаться.

Результаты анализов:

Найдено: Pt — 39,18; 39,62; 39,57%; Cl — 7,41; 7,82%; N — 11,40%

Вычислено для [PtAox₂NO₂]Cl (мол. вес = 495,69): Pt — 39,38%; Cl — 7,15%; N — 11,30%

Нитротриацетоксимплатохлорид с течением времени (через 7—8 недель) разлагается и темнеет.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ K₂[Pt(NO₂Cl)₂] С АЦЕТОКСИМОМ

Динитродихлороплатоат калия, получаемый совместной кристаллизацией тетрахлоро- и тетранитроплатоатов калия, имеет цис-конфигурацию,

как это было доказано И. И. Черняевым [6], и легко замещает оба хлора на аммиак или этилендиамин с образованием диаминов цис-конфигурации.

Мы решили воспользоваться этой реакцией, заменив аммиак ацетоксисом, для получения цис-динитродиацетоксиплатины. Однако оказалось, что при взаимодействии цис-динитродихлороплатоата калия с ацетоксисом образуется транс-[PtAox₂(NO₂)₂]^{*} почти с количественным выходом.

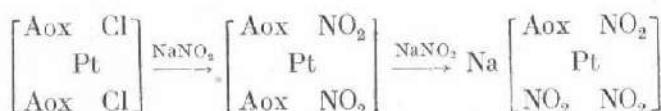
Нами было поставлено несколько опытов, в которых ацетоксис брался в избытке, строго по расчету и в недостатке, и во всех случаях мы наблюдали образование только транс-динитродиацетоксиплатины.

Повидимому, причина образования транс-[PtAox₂(NO₂)₂] при действии ацетоксиса на динитродихлороплатоат кроется в том, что последний способен в растворе в какой-то степени изомеризоваться, на что указывал в одной из своих работ И. И. Черняев. Если предположить, что в растворе K₂[Pt(NO₂Cl)₂] существует равновесие между цис- и транс-формами, сдвинутое в сторону цис-изомера, то при действии ацетоксиса принципиально возможно было бы образование смеси изомерных [PtAox₂(NO₂)₂].

Растворимость же транс-динитродиацетоксиплатины в 100 раз меньше, чем цис-изомер*, поэтому реакция идет в сторону образования транс-[PtAox₂(NO₂)₂], т. е. при действии ацетоксиса на динитродихлороплатоат калия, находящийся в растворе в виде двух форм, равновесие сдвигается все время в сторону транс-изомера, вследствие того, что транс-динитродихлороплатоат образует с ацетоксисом труднопроявляемый осадок [PtAox₂(NO₂)₂].

ДЕЙСТВИЕ NaNO₂ НА ЦИС-ДИХЛОРОДИАЦЕТОКСИПЛАТИНУ

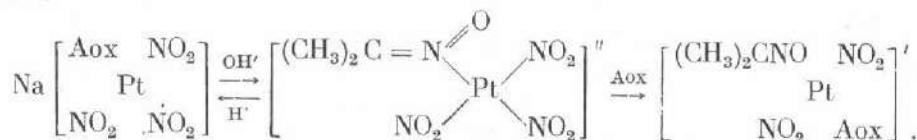
Попытка получить цис-динитродиацетоксиплатину действием нитрита натрия на цис-[Pt(AoxCl)₂] привела к образованию транс-[PtAox₂(NO₂)₂]. Так, при нагревании 4 г [Pt(AoxCl)₂] с 1,6 г нитрита натрия в 50 мл воды на водяной бане наблюдалось выделение окислов азота. Раствор становился коричневым и из него выделялись белые кристаллы в виде мелких ромбиков, анализ и определение показателей преломления которых показали, что соединение [PtAox₂(NO₂)₂] является транс-изомером (выход 14% от теории). Конфигурация полученного соединения была подтверждена реакцией с этилендиамином. Можно, повидимому, предположить, что вначале происходит замена двух хлоров в [Pt(AoxCl)₂] на нитрогруппы, и образующаяся цис-динитродиацетоксиплатина в результате своей хорошей растворимости из раствора не выпадает, а вступает в реакцию с имеющимся в растворе нитритом натрия:



Но так как среда, в которой происходит реакция, слабощелочная, то ацетоксис тринитроацетоксиплатоата натрия способен отщепить протон: O⁻ при этом появляется группировка =N^{||}, обладающая повышенным

* Растворимость изомеров [PtAox₂(NO₂)₂] была определена в водном растворе при 25° и составляет для цис-[Pt(AoxNO₂)₂]-1,69 г в 100 г раствора; для транс-[Pt(AoxNO₂)₂]-0,016 г в 100 г раствора.

трансвлиянием, что и способствует замещению нитрогруппы на ацетоксим:



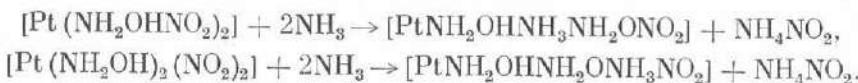
Образующееся соединение может присоединить протон, давая при этом почти не растворимую в воде транс-динитродиацетоксимплатину, которая выпадает в осадок и тем самым способствует сдвигу ряда равновесий.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТОКСИМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Исследование кислотных и основных свойств комплексных соединений, начатое Пфейффером [7], внесло большой вклад в развитие теории кислот и оснований. Отщепление протона от аммиака — амидореакция — было открыто Л. А. Чугаевым [8] для пентамминов платины.

Явление отщепления протонов не ограничивается соединениями, содержащими аммиак и воду, а вообще относится к координированным молекулам RH(NH₂OH, NH₂·CH₂COOH, NH₂HSO₃), содержащим способный к отщеплению протон.

Так, И. И. Черняев [6] показал на изомерных динитродигидроксиламинах платины возможность отщепления протона гидроксиламина при действии на эти соединения аммиака:



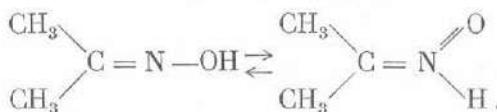
Отщепление протона от гидроксиламина, связанного с платиной, автор объясняет возможностью существования для него тautомерных форм NH₂OH \rightleftharpoons NH₃O и, кроме того, непосредственной близостью нитрогруппы (находящейся в цис-положении к гидроксиламину).

Такие малодиссоциированные кислоты, как аминоуксусная, щавелевая и аминосульфоновая, образуя комплексные соединения с платиной, повышают свои кислотные свойства, а при действии щелочей полностью отщепляют протон [9, 10].

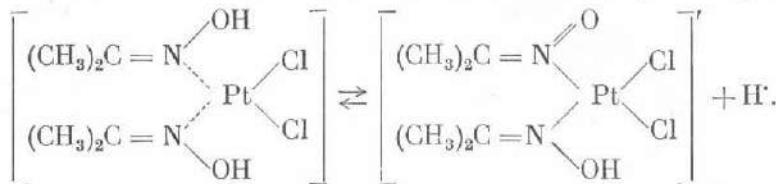
Комплексные соединения платины, содержащие гидроксильную группу во внутренней сфере, обладают основными свойствами. А. А. Гринберг [11], изучая изомерные [Pt(NH₃)₂(OH)₂], нашел, что основные свойства данных соединений зависят от конфигурации молекулы: цис-изомер является более сильным основанием, чем транс. Для соответствующих изомерных аквосоединений [Pt(NH₃)₂(H₂O)₂] X₂, проявляющих кислотные свойства, цис-изомер является более слабой кислотой, чем транс-изомер [12].

Все полученные нами соединения, содержащие ацетоксим во внутренней сфере, обладают кислотными свойствами. Сам ацетоксим кислотными свойствами не обладает, константа диссоциации его как кислоты равна $K_{\text{кисл.}} = 0,596 \cdot 10^{-12}$ и как основания — $K_{\text{осн.}} = 0,648 \cdot 10^{-12}$ [13]. Повидимому, проявление кислотных свойств ацетоксимом, находящимся во внутренней сфере комплекса, связано с поляризующим действием цен-

трального атома — платины, под влиянием которого ацетоксим переходит, отщепляя протон, в свою аминоксидную форму:



Например, цис-дихлордиацетоксиплатина является слабой кислотой, примерно по силе равной уксусной. pH, измеренное для 0,0001 M раствора, составляет 4,6, т. е. в водном растворе происходит ее диссоциация:



Равновесие этой реакции при действии щелочи может быть сдвинуто полностью вправо.

Для выяснения влияния природы внутрисферных заместителей на «кислотность» ацетоксига, связанного с платиной, были измерены pH водных эквимолярных (0,0005 M) растворов синтезированных нами соединений.

Определение показателя водородных ионов производилось визуально при помощи серии нитрофеноловых индикаторов. Степень диссоциации соединений была вычислена приблизительно на основании определенных значений pH. Полученные данные приведены в таблице.

| Формула | pH | α , % | Формула | pH | α , % |
|--|-----|--------------|---|-----|--------------|
| цис-[PtAox ₂ Cl ₂] | 4,8 | 3 | [PtAox ₃ Cl] Cl | 3,7 | 40 |
| транс-[PtAox ₂ Cl ₂] | 5,2 | 1,3 | цис-[PtAox ₂ (NH ₃) ₂] Cl ₂ | 3,8 | 32 |
| цис-[PtAox ₂ Br ₂] | 4,8 | 3 | транс-[PtAox ₂ (NH ₃) ₂] Cl ₂ | 3,8 | 32 |
| транс-[PtAox ₂ Br ₂] | 5,0 | 2 | [PtAox ₃ Br] Br | 3,7 | 40 |
| цис-[PtAox ₂ (NO ₂) ₂] | 4,6 | 5 | [PtAox ₃ NO ₂] Cl | 3,7 | 40 |
| $\left[\begin{array}{c} \text{Aox} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{Aox} \text{---} \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 4,8 | 3 | транс-[PtAox ₂ Thio ₂] Cl ₂ | 3,8 | 32 |
| $\left[\begin{array}{c} \text{Aox} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{Cl} \\ \\ [\text{NH}_3 \text{---} \text{Aox}] \end{array} \right] \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 3,8 | 32 | транс-[PtAox ₂ Thio ₂] Br ₂ | 3,8 | 32 |
| $\left[\begin{array}{c} \text{Aox} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{Cl} \\ \\ [\text{Py} \text{---} \text{Aox}] \end{array} \right] \text{Cl}$ | 3,9 | 25 | транс-[PtAox ₂ (NH ₂ OH) ₂] Cl ₂ | 3,7 | 40 |
| | | | $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CNO} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{NH}_3 \\ \\ \text{NH}_3 \text{---} \text{Pt} \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{CNO} \end{array} \right]$ | 7,6 | 0,05 |
| | | | цис-[Pt(NH ₂ OHCl) ₂] | 5,2 | 1,3 |

Определение pH и расчет степени диссоциации показали следующее:

1. Изомерные диамины [PtAox₂X₂], где X = Cl, Br, NO₂, а также акводиамин — [PtAox₂H₂OCl] Cl · H₂O являются слабыми кислотами со степенью диссоциации от 1,3 до 5%.

2. Триамины, тетрамины и транс-диацетоксимидацитомочевинаплатохлориды и бромиды являются кислотами средней силы (степень диссоциации от 25 до 40%).

3. Изомерные диамины цис-ряда являются более сильными кислотами, чем соответствующие транс-соединения.

4. Кислотные свойства для диаминов несколько увеличиваются при переходе от хлоридов к бромидам и нитритам для соединений как цис-, так и транс-ряда.

5. Триамины: $[PtAox_3Cl]Cl$, $[PtAox_3Br]Br$, $[PtAox_3NO_2]Cl$ являются кислотами средней силы. Кислотность их немногого уменьшается при замене ацетоксими аммиаком и пиридином.

6. Замена в $[PtAox_3Cl]Cl$ хлора бромом и нитрогруппой не изменяет кислотности данных соединений.

7. Внешнесферные заместители, повидимому, не оказывают влияния на pH $[PtAox_2Th^{6+}_2]X_2$, где $X = Cl, Br$.

8. Цис-дихлородиапетоксимилатохлорид является более сильной кислотой, чем соответствующее гидроксиламиновое соединение.

9. Соединение, содержащее два ацетоксими с отщепленными протонами $[Pt\{(CH_3)_2CNO\}_2(NH_3)_2]$, является слабым основанием *.

Поступило в редакцию
1 июля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 202.
2. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 81; 1948, вып. 21, 157.
3. Г. А. Некрасова. Применение органических реагентов (оксимов) к анализу платиновых металлов. Диссертация. М., 1953.
4. И. И. Черняев и М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 37.
5. А. В. Бабаева и Е. С. Лапир. ДАН СССР, 1949, 64, № 5; А. В. Бабаева. ДАН СССР, 1943, 40, 167; 1949, 65, 497.
6. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 125.
7. Р. Рфеффель. Ber., 1906, 39, 1864.
8. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1920, вып. 1, 45.
9. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. J. pr. Chem., 1933, 136, 436.
10. В. В. Лебединский и Р. К. Корабельник. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 99.
11. А. А. Гринберг и Д. И. Рябчиков. Acta Phys., 1935, 3, № 5, 555—572.
12. К. А. Jensen. Z. anorg. Chem., 1939, 242, 87.
13. H. Lundsgaard. Z. phys. Chem., 1906, 54, 556.

* Измерение pH растворов соединений, содержащих один ацетоксим с отщепленным протоном, не производилось вследствие их очень малой растворимости.