

## Исследования Л. А. Чугаева в области комплексов платины.

(Второй—Петроградский период).

И. Черняева.

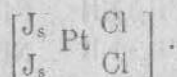
Работы по химии платиновых комплексов принадлежат к последнему периоду жизни Л. А. Чугаева. Если проследить развитие исследования, то мы увидим, что Лев Александрович, приступив к платиновой проблеме методами чистого органика, постепенно переходил к неорганическим заместителям в внутренней сфере комплекса платины, а к концу жизни он замыслил уже сравнительное изучение платины и ее спутников, т. е. пришел к убеждению, что комплексы платины и ее спутников представляют особого рода область химии, аналогичную органической химии.

Первые систематические работы над платиной носят на себе отпечаток магистерской и докторской диссертаций, они сделаны над сульфидами платины (по всей вероятности они связаны психологически с ксантогеновой реакцией), кроме того на сульфидах Лев Александрович стремился исследовать циклические группировки в комплексах, что было одной из основных тем его докторской диссертации.

Кроме того перескоки хлора и сульфида от одного атома платины к другому, весьма загадочная по существу изомеризация, имеют сходство с изомеризациями в ряду терпенов. Лев Александрович очень просто установил строение этих изомеров, пользуясь методом хлороплатинатов.

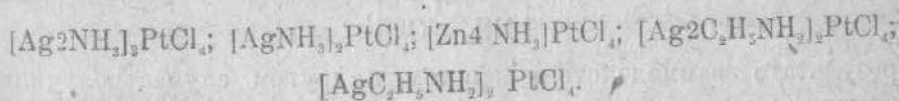
Подобные же изомеризации были известны по исследованиям Ramberg'a, Haffmann'a и Bugge в ряде соединений платины с изонитрилами, а именно, с фенилизонитрилом; эти исследователи показали, что при действии фенилкарбиламина на хлороплатинат, получаются два продукта, один фиолетовый, а другой желтовато-белый, причем фиолетовый переходит в белый при нагревании до  $111^{\circ}$ , без всякой заметной потери в весе. Вопрос о строении этих изомеров оставался открытым, и Лев Александрович блестяще разрешил его, пользуясь теми же методами, что и при исследовании изомерии сульфидов. Ему удалось показать в совместной работе с П. Я.

Теару, что фиолетовая модификация дает характерный осадок зеленой соли Магнуса с I основанием Рейзе, а, следовательно, ей нужно приписать строение  $[4J_sPt][PtCl_4]$  в то время, как желтая не дает вышеупомянутой реакции, а поэтому единственно возможное строение ее выразится формулой

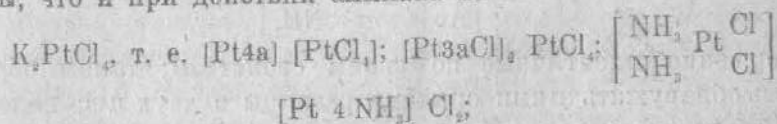


Подобные же соображения были обнаружены и для жирных изонитрилов, а именно, для метил. и третичн. бутилизонитрида. Из этой работы Лев Александрович сделал очень интересный и смелый вывод о строениях желтой и красной синильной соли  $K_2FeCy_6$  и  $K_4FeCy_6$ . Принимая в этих солях связь группы NC через азот с железом, что для случая изонитрилов платины почти не возбуждает сомнений, он считал, что эти синильные группы связаны попарно, как и изонитрилы в платиновых комплексах, доказательством же парной связи изонитрилов служат вышеизложенные перегруппировки. Так как октаэдрическая конфигурация аниона красной и желтой соли весьма вероятна, то мы имеем конфигурацию, аналогичную  $[Co(En)_3]$  или  $[Cr(En)_3]$ , для которых доказана оптическая деятельность. Другими словами  $[K_2FeCy_6]$  и  $[K_4FeCy_6]$  можно разделить при помощи оптически деятельных оснований на антиподы, но экспериментально осуществить это разделение Лев Александрович не успел.

В совместной работе с Н. К. Пшенициным Лев Александрович вернулся к вопросу о деполимеризации комплексов; объектами были взяты соли:



При нагревании этих соединений до  $100^\circ - 200^\circ$  получают те же продукты, что и при действии аммиака на

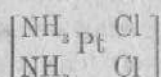


за исключением соли II Рейзе, которая представляет продукт деполимеризации  $[Pt_4a][PtCl_4]$ , т. к. образуется при более повышенной температуре, а специальным опытом было установлено, что соль Магнуса деполимеризуется именно в соль II Рейзе. Этиламиновые соединения дали результаты, аналогичные аммиачным, а  $[Ag_2NH_3]_2PtCl_6$  просто выделил свой аммиак с образованием  $Ag_2PtCl_6$ . Цинкаммиачные хлороплатинаты дали ту же картину.

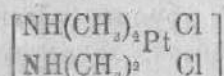
К тому же первому периоду платиновых работ Льва Александровича относится его совместная работа с Б. П. Орелкиным, посвященная вопросу о равноценности их положений в двувалентной платине; поводом к работе послужило наблюдение Иергенсена, что соединение



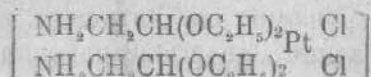
мы можем иметь в двух различных модификациях в зависимости от способа получения, если исходить из соли Пейроне



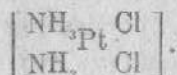
и к ней присоединять диметиламин, или действовать аммиаком на соль Кефеда



Надеясь, что эта странная изомерия обнаружится яснее в случае аминов совершенно различного характера, Лев Александрович предпринял исследование комбинации иминоацеталей  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  с аммиаком. Было исследовано действие аммиака на соль



и действие аминокетала на соль Пейроне

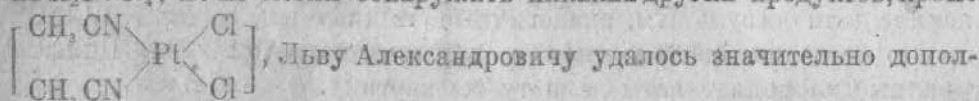


В результате взаимодействия и в том, и другом случае получались продукты, имеющие одинаковый состав



и совершенно идентичные по своим свойствам; таким образом не удалось обнаружить этими опытами разницы в двух цис-положениях.

Работа с изонитрилами естественно навела Льва Александровича произвести подобное исследование над нитрилами; в совместной работе с В. В. Лебединским были исследованы комплексы с ацетонитрилом. Те же Гоффман и Бугге исследовали действие ацетонитрила на  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , но не могли обнаружить никаких других продуктов, кроме



нить наши сведения об этих комплексах. Во-первых, удалось показать, что в первую очередь с хорошим выходом получается кислота  $H[PtCl_2CH_3CN]$ , аналогичная кислоте Косса  $H[NH_2PtCl_3]$ . Кроме того, удалось изомеризовать осторожным нагреванием соединение

Hoffmann'a и Bugge в транс-изомер  $\left[ \begin{array}{c} CH_3CN \quad Cl \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ Cl \quad \quad NCCH_3 \end{array} \right]$ . Оба изомера цис и транс оказались способными присоединять 2 молекулы  $NH_3$ , образуя два изомерных катиона

$\left[ \begin{array}{c} \quad \quad NH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ CH_3CN \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ CH_3CN \quad \quad NH_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad NH_3 \end{array} \right]$  и

$\left[ \begin{array}{c} \quad \quad NH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ CH_3CN \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ NH_3 \quad \quad NCCH_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad NH_3 \end{array} \right]$  таким образом впервые были получены комплексы двухвалентной платины с координационным числом 6. Исключительно интересным оказалось также действие  $HCl$  на вышеупомянутые катионы; против обычной правильности Нергенсена здесь наблюдается отщепление ацетонитрила в цис-положении одновременно с 2 молекулами аммиака, а именно, 1 изомер дает соль Пейроне

$\left[ \begin{array}{c} Cl \quad \quad NH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ Cl \quad \quad NH_3 \end{array} \right]$ , вместо требуемого по теории соединения

$\left[ \begin{array}{c} Cl \quad \quad NCCH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ CH_3CN \quad \quad Cl \end{array} \right]$ , а второй — чистую соль II Рейзе, вместо смеси

II Рейзе с соединением  $\left[ \begin{array}{c} Cl \quad \quad NCCH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ CH_3CN \quad \quad Cl \end{array} \right]$ .

II Рейзе с соединением  $\left[ \begin{array}{c} Cl \quad \quad NCCH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad Pt \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ CH_3CN \quad \quad Cl \end{array} \right]$ .

Характерной особенностью работ последнего периода жизни Льва Александровича является постепенное упрощение заместителей во внутренней сфере, а именно, он переходит к неорганическим заместителям. Первой по времени работой было исследование соединений платины и гидразина, предпринятое им совместно с С. С. Скандави-Григорьевой. Соединений такого типа вообще не было известно, так как гидразин легко редуцирует хлориды платины до металла. Лев Александрович обошел это затруднение, действуя гидразин-гидратом в отсутствие воды и получил весьма большое количество соединений платины с гидразином, при чем оказалось, что молекула гидразина занимает почти всегда одно координационное место в противоположность 1-2 и 1-3 диаминам. Один азот гидразина прочно

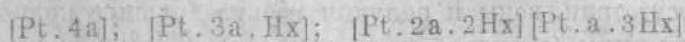


связывается с платиной, а другой способен к солеобразованию. Связь платины с гидразином оказалось очень слабой, и гидразиновые соединения при действии соляной кислоты, не подчиняясь правилу Мергенсена, ведут себя так, как и ацетонитрильно-аммиачные соединения. Весьма интересна также сравнительно большая устойчивость гидразиново-нитритных соединений платины, которые могут быть получены в водном растворе и перекристаллизованы из воды.

Аммиачно-нитритные соединения платины были исследованы Львом Александровичем совместно с покойным С. Кильтиновичем; поводом к исследованию было то обстоятельство, что по вопросу о действии аммиака на платонитрит существовала очень большая путаница, так как, по исследованиям Ланга, не получалось никакой аналогии между действием аммиака на платонитрит и действием аммиака

на хлороплатинит, а кроме того соединение  $\left[ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]$ , по указаниям Ланга, оказывалось неспособным к дальнейшему присоединению аммиака. Путем очень тщательной и кропотливой работы Льву Александровичу удалось установить, что между действием аммиака на платонитрит и хлороплатинит аналогия полная, и попутно открыт очень важный факт, что аммиак при дальнейшем действии на платонитрит заменяет только 3 нитрогруппы, образуя ион  $[3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Pt} \cdot \text{NO}_2]$ . Этот ион принадлежит к типу Клеве, очень трудно доступному и едва ли не самому интересному из соединений двухвалентной платины. Работа по справедливости может быть названа классической по своей законченности, так как все взаимные переходы между различными соединениями, содержащими нитрогруппу, исследована с надлежащей полнотой.

Совместно с И. И. Черняевым Лев Александрович исследовал гидроксилламинные комплексы платины. Поводом к работе послужили наблюдения Александра, показавшего, что соединение  $[4 \cdot \text{Hx} \cdot \text{Pt}] \text{Cl}_2$  при действии щелочей дает нерастворимый осадок  $[\text{Pt} \cdot 4 \cdot \text{Hx}] (\text{OH})_2$  и таким образом это соединение, по формуле аналогичное I основанию Рейзе  $[\text{Pt} \cdot 4\text{a}] (\text{OH})_2$ , не похоже на это последнее, так как представляет аналогию с гидратом окиси магния, которой ни аммиачные, ни аминные комплексы платины не показывают. Были приготовлены всевозможные комбинации гидроксилламина с аммиаком, с целью убедиться, не имеется ли в ряду



подобных же исключительных оснований; но оказалось, что за единственным исключением 4 гидроксилламинового комплекса, все осталь-

ные соединения, так же как и комбинация пиридина с гидросиламином и этилендиамина с Hx, ведут себя нормально, представляя собой основания, по свойствам приближающиеся к едкому натру. Кроме того

были открыты двойные соединения соли Александра  $\left[ \begin{array}{c} \text{Hx} \quad \text{Cl} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Hx} \end{array} \right]$

с  $[\text{Pt}4\text{a}] \text{Cl}_2$ ; Cs Cl и Rb Cl; доказано, что Hx гораздо менее прочно связано с платиной, чем  $\text{NH}_3$ , и на чисто неорганических примерах показана равноценность двух транс-направлений в атоме платины. Осторожным окислением транс-дигидросиламина аммиачного соединения Льву Александровичу совместно с И. И. Черняевым удалось получить первую для двувалентной платины аквосоль типа  $[\text{Pt}2\text{H}_2\text{O}]_2$   $[\text{Pt} \text{Cl}_4]$ ; строение этой соли было строго доказано переходом ее в соль Клеве  $[\text{Pt}3\text{NH}_2\text{Cl}]_2$   $[\text{Pt} \text{Cl}_4]$ , и обратным получением ее из соли Клеве  $[\text{Pt}3\text{NH}_2\text{Cl}] \text{Cl}$ .

Третья совместная работа относится к аммиачным соединениям трехвалентной платины. Указания на подобного рода соединения, не заключающие аммиака или аминов, находятся в работах Велера, Вильма, Блонделя, но соединений трехвалентной платины с аммиаком не было известно. Лев Александрович показал, что для комплексов состава  $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2(\text{OH})$  и  $\text{EuPtCl}_5$  мы имеем дело с платиной трехвалентной, имеющей координационное число 5, промежуточное между 4 для двувалентной и 6 для четырехвалентной.

Наиболее характерной для второго платинового периода Льва Александровича, является его работа, вначале совместно с В. Г. Хлопниным и Н. В. Владимировым, над пентаминовыми солями четырехвалентной платины. Соли эти были совершенно недоступны, несмотря на неоднократные попытки их получить. Исследования Льва Александровича сделали этот ряд солей наиболее доступным из всех соединений четырехвалентной платины. Были получены соли трехвалентных ионов  $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]$ ;  $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Br}]$ ;  $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]$ , а кроме того соли амидо-тетраминового ряда  $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}]$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Br}]$ , представляющие из себя тоже совершенно новый класс платиниатов и связанные с пентаминовым рядом примерно так же, как соли окиси железа с солями закиси железа.

Эти комплексы оказались интересными в совершенно другом отношении, а именно, они до мельчайших подробностей повторяют все аналитические реакции Ba и Pb, являясь как бы синтетическими атомами этих элементов, факт, который имеет большое значение для теории строения атома.