

## О платиновых соединениях гидразина и изонитрилов.

Л. А. Чугаев, М. С. Сканави-Григорьева  
и А. Позняк.

Работа эта была начата и в большей своей части выполнена мною по предложению покойного профессора Л. А. Чугаева еще в 1915 году и тогда же была зафиксирована в виде предварительного сообщения в майском заседании Р. Ф. Х. Общества<sup>1)</sup>. Позднее она была дополнена по предложению Л. А. Чугаева А. Позняком в части, рассматривающей действие этилкарбиламина. Лишь в этом году мне удалось пересмотреть ее вновь на основании заметок проф. Л. А. Чугаева и материалов, полученных мною в свое время за исключением той части, которая была разработана Позняком.

Теоретически работа эта представляет интерес в том отношении, что мы имеем в ней сравнительно стойкие двуядерные комплексы платины, при чем устойчивость их тем замечательнее, что атомы платины связаны в комплексной молекуле при посредстве гидразина, который и в этих соединениях, как и в чисто гидразиновых комплексах, не проявляет присущих ему резко редуцирующих свойств<sup>2)</sup>.

Кроме того, полученные комплексы интересны и в том отношении, что мы имеем в них еще лишний случай соединений двухвалентной платины с точно выполненным координационным числом 6. Это обстоятельство дает возможность утверждать, что с валентностью центрального атома связана только степень

1) Чугаев и Сканави-Григорьева. Ж. Р. Ф. Х. О. 47. 776. (1915).

2) Чугаев и Сканави-Григорьева. Ж. Р. Ф. Х. О. 51. 196. (1920).

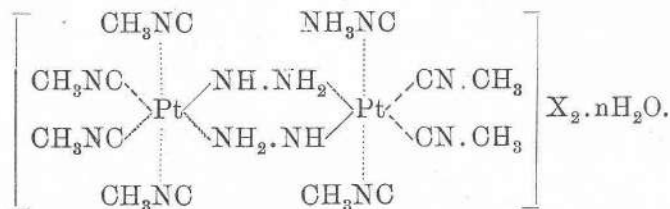
устойчивости соединений высшего типа, отвечающего координационному числу 6, а не принципиальная возможность их существования. Степень же устойчивости комплексов данного типа находится, кроме того, в теснейшей зависимости от природы атомов и молекул, связанных с центральным атомом<sup>1)</sup>.

Молекула гидразина и в этих соединениях, повидимому, занимает одно координационное место.

### Производные метилкарбиламина и гидразина (красный ряд).

(Эксперим. М. С. Сканави-Григорьева)<sup>2)</sup>.

Все комплексы нижеописанного типа отличаются значительной прочностью, имеют красивую яркую окраску и хорошо выраженную кристаллическую структуру, все содержат сравнительно много кристаллизационной воды. При действии концентрированной соляной кислоты происходит замещение части молекул изонитрила хлористым водородом, и мы переходим к нижеописанному желтому ряду комплексов, но при действии на последние карбиламина и щелочи можно перейти обратно к начальному красному ряду. На основании анализа и целого ряда данных, описываемому типу комплексов следует приписать следующее строение:



Исходным продуктом для красного ряда комплексов служит хлорид, получаемый следующим путем: 0,5 гр. хлороплатинита калия растворяется в небольшом количестве воды и к подогретому раствору приливается 5 см. 10% водного раствора метилкарбиламина, раствор светлеет до слабо-желтого цвета<sup>3)</sup>, и затем к нему прибавляется 0,3—0,5 гр. гидразингидрата.

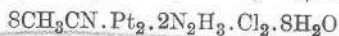
1) Чугаев и Сканави-Григорьева. Ж. Р. Ф. Х. О. 47. 776. (1915).

2) Пользуюсь случаем, чтобы выразить мою искреннюю благодарность проф. Н. Д. Зелинскому за предоставленное мне право работать в заведываемой им лаборатории I Московского Государственного Университета.

3) Tschugaeff und Tearu. Ber. 47, 563.

Жидкость окрашивается в интенсивно красный цвет, по охлаждении начинают оседать красивые ярко-красные блестящие призмы или иглы, веерообразно сращивающиеся, легко растворимые в воде и слегка в водном спирте. Отмытые ледяной водой и высушенные на воздухе кристаллы при анализе дали следующие результаты:

0,1009	гр. вещества дали	0,0393	гр. Pt
0,1309	" "	0,0509	" Pt
0,1024	" "	15	кб. см. N (16°, 754 мм.)
0,1080	" "	16	" " N (17°, 752 " )
0,1012	" "	0,0279	гр. AgCl
0,3208	" "	0,0459	" H <sub>2</sub> O в эксикаторе
0,4816	" "	0,0684	" H <sub>2</sub> O в термостате при 85°
0,0900	" "	0,0180	" H <sub>2</sub> O " " " 102°



Вычислено

Найдено

Pt 39,18

Pt 38,94 и 38,88

N 16,89

N 16,86 и 16,95

Cl 7,12

Cl 6,80

H<sub>2</sub>O 14,46

H<sub>2</sub>O 14,31, 14,20, 14,44

При нагревании до 102° запаха изонитрила не наблюдалось.

В нагретом состоянии вещество имеет красивый изумрудно-зеленый цвет. Обезвоженное, делается блестящим коричневым.

Анализ безводной соли на азот: навеска 0,1065 гр., 18 кб. см. N при  $t = 18^\circ$ ,  $p = 755,4$ , получ. = 19,83%. Теория = 19,73%.

Cl связан ионогенно, ибо AgNO<sub>3</sub> моментально дает осадок. Чтобы судить о положении хлора, было определено число ионов:

А) Электропроводностью:

I) 1 мол. развед. в 1000 L,  $\mu = 223,2$ .

II) 1 мол. в 2000 L,  $\mu = 211,4$ .

В) Криоскопически:

I) Навеска = 0,2008 гр. H<sub>2</sub>O = 19,4948 гр.  $\Delta = 0,055^\circ$ .

$M = 340$

$i = 995,8/340 = 2,93 = 3$ .

II) Навеска = 0,2008 гр. H<sub>2</sub>O = 19,4960 гр.  $\Delta = 0,055^\circ$  (гр.).

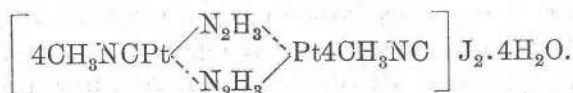
$i = 2,93 = 3$ .

Определено титрованием количество HCl, обесцвечивающее раствор хлорида:

Титр HCl = 0,00396. Навеска = 0,1015 гр. HCl = 2,25 кб. см. т. е.

2,02 гр. Эквив. на 1 мол. хлорида.

И о д и д.



Иодид высаживается из раствора хлорида при прибавлении иодистого калия в виде красно-коричневых игл, хорошо растворимых в воде. Отмытый ледяной водой и высушенный на воздухе осадок имеет красивый изумрудно-зеленый цвет. Соль содержит воду. Анализ дал следующее:

Водная соль:	0,1072	гр. вещества дали	14,5	кб. см. N (18°, 750 мм.)
	0,1550	" "	"	0,0099 гр. H <sub>2</sub> O
	0,1337	" "	"	0,0081 " H <sub>2</sub> O
Безводная соль:	0,1256	" "	"	0,0470 " Pt
	0,1450	" "	"	0,0545 " Pt



	Вычислено	Найдено
	N 15,19	N 15,33
	H <sub>2</sub> O 6,50	H <sub>2</sub> O 6,38 и 6,03.
8CH <sub>3</sub> CN · Pt <sub>2</sub> · 2N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> · J <sub>2</sub> :	Pt 37,71	Pt 37,42 и 37,58

при обезвоживании — иодид буреет.

*Перхлорат.* Соль высаживается при прибавлении перхлората натрия или аммония к раствору красного хлорида, имеет характерный малиновый цвет; представляет собой тончайшие иглы; перекристаллизованное из горячей воды вещество высаживается в виде дихроичных игл, с играющей от зеленого в красный цвет окраской. Соль содержит воду, теряемую в эксикаторе.

H<sub>2</sub>O. Навеска 0,1260 гр., потеря воды 0,0043 гр., получено 3,41%. Теория 3,54%.

Вода содержится в количестве двух молекул.

*Азид* представляет собой красивые иголки синего цвета.

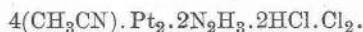
Разложение красного хлорида (желтый ряд).

Действием концентрированной соляной кислоты можно перейти к желтому ряду. Красный хлорид вносится в небольшое количество воды и до растворения прибавляется равный объем

конц. HCl; раствор сейчас же светлеет и принимает желтую окраску, которая при нагревании до кипения почти нацело обесцвечивается; при дальнейшем выпаривании выпадает обильный почти бесцветный осадок, характерной кристаллической формы, в виде толстых укороченных, сросшихся в большом числе призм. Перекристаллизованные из горячей воды образуют длинные толстые и поперечно исчерченные иглы.

Анализ дал следующее:

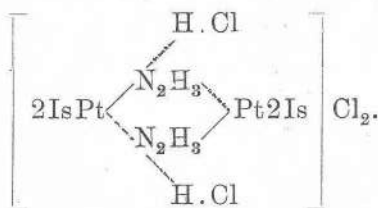
0,0940 гр. вещества дали	0,0483 гр. Pt
0,1008 " " "	0,0516 " Pt
0,1023, " " "	0,0523 " Pt
0,0972 " " "	12,5 куб. см. (18°, 770 мм.)
0,1193 " " "	15,7 " " (18°, 770 " )
0,0665 " " "	0,0492 гр. AgCl = 0,0122 гр. Cl



Вычислено	Найдено
Pt 51,31	Pt 51,38, 51,19, 51,20
N 14,73	N 14,95 и 15,18
Cl 18,65	Cl 18,35

Воды кристаллизационной не оказалось.

Комплексу можно придать следующую формулу:



Соль плохо растворяется в воде, хорошо в щелочи и аммиаке.

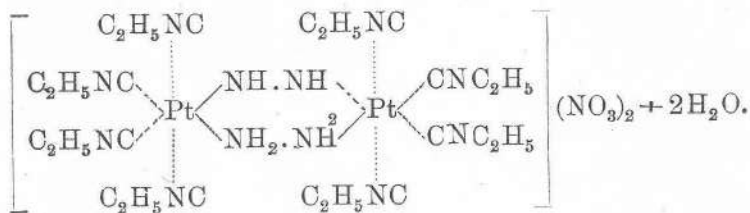
Аммиак окрашивает соль уже в сухом виде в интенсивно-желтый цвет. Перхлорат натрия дает оранжевый осадок.

При прибавлении изонитрила и щелочи получается осадок малинового цвета, характерного для красного ряда. Определение числа ионов электропроводностью дало (для)  $\mu$  равно 291, при разбавлении в 2000 L (вероятно, вследствие гидролиза).

### Производные этилкарбиламина.

(Эксперим. Позняк).

Один грамм хлороплатинита калия растворяется в 10 куб. см. воды при нагревании, и к теплой жидкости прибавляют сначала 1 куб. см.  $C_2H_5NC$ , — образуется бледно-желтый раствор, к которому далее прибавляется 0,8 гр. гидразингидрата. Жидкость окрашивается в красно-оранжевый цвет. По охлаждении раствор разбавляют раза в  $1\frac{1}{2}$ —2 и насыщают твердой натриевой селитрой. Иногда осадок сначала выпадает в виде аморфной массы и затем постепенно кристаллизуется. Кристаллическое вещество пунцового цвета, под микроскопом — короткие красные призмы, образующие сростки. Очень легко растворяются в воде.



Определено содержание воды: навеска = 0,1093 гр., потеря воды = 0,0039 гр., получено 3,57%. Теория 3,42%.

Определено содержание платины: навеска = 0,1054 гр., Pt = 0,0404, получено 38,33%. Теория 38,40%.

Цвет нитрита не изменяется при обезвоживании.

*Перхлорат.* Из первоначального раствора, разбавленного водой, при прибавлении перхлората натрия или аммония, комплекс обыкновенно выпадает сначала в виде смолообразной аморфной массы, постепенно кристаллизующейся в призмах и иглах ярко-красного цвета; соль плохо растворима в воде.

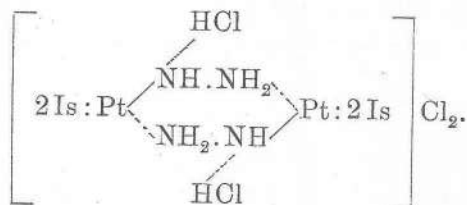
*Иодид* осаждается из первоначального раствора, разбавленного водой, при прибавлении избытка твердого иодистого калия. Образуется желтое кристаллическое вещество, в виде игл, частью собранных в агрегаты.

*Хлороплатинит* выпадает из концентрированного раствора нитрата при действии твердого хлороплатинита калия или аммония. Красного цвета неясно выраженные кристаллы.

*Хлорид.* Хлористый литий осаждает в исходной жидкости маслянистые аморфные капли, которые через некоторое время переходят в желто-оранжевые иголочки.

**Разложение производного этилизонитрила соляной кислотой  
(желтый ряд).**

При кипячении исходного раствора или готового хлорида с крепкой соляной кислотой, выделяется белый трудно растворимый в воде осадок, предположительного состава:



Кристаллизационной воды не оказалось (навеска=0,1663 гр., потеря воды=0,0005 гр.).

Определено содержание платины: навеска=0,1658 гр., Pt=0,0791 гр., получено 47,61%, выч. 47,81%.

Определено содержание азота: навеска=0,2129 гр., v=25,4 кс., получено 13,68%, выч. 13,73%.