

Биографические сведения о некоторых деятелях в области русского платинового дела.

(П. Г. Соболевский, И. И. Варвинский, В. В. Любарский).

Н. И. Степанова.

(Доложено 19 апреля 1926 года в соединенном заседании Институтов Платинового и Физико-Химического Анализа, посвященном столетию русской платиновой промышленности).

I. *Петр Григорьевич Соболевский* родился в 1781 году¹⁾. Отец его, доктор Григорий Федорович, был весьма образованным человеком и, повидимому, впервые начал читать в 1779 г. публичные лекции по естествознанию в Вольно-Экономическом Обществе²⁾; одно время он состоял русским секретарем этого общества³⁾. Им издано „Краткое предуведомление о натуральной истории, преподаваемой в партикулярных собраниях Медицины Доктором и Ботаники Профессором Григорьем Соболевским, в Спб. 1778—1779“⁴⁾.

П. Г. Соболевский окончил Сухопутный Шляхетский Кадетский Корпус в 1798 году и поступил в Лейб-Гренадерский полк, но уже через 6 лет оставил военную службу. Обладая блестящими способностями и широким образованием, он в следующем году определяется помощником переводчика в Коммерц-Коллегию—центральное правительственное учреждение, созданное Петром Великим для покровительства торговле. В 1809 году П. Г. переходит переводчиком в Комиссию составления законов, руководимую М. М. Сперанским, знаменитым государственным деятелем, тогда только что назначенным товарищем министра юстиции. Одновременно с этими занятиями П. Г. успешно трудится над разрешением технических задач. Недостаток материала не дает, к сожалению, возможности ясно охарактеризовать эти работы. В 1812 году П. Г. Соболевский был награжден орденом Владимира 4 ст. „за попечения и труды, с конми произвел в действие устроение термомолма, доселе в России не существовавшего“, как сказано

в официальной бумаге. Дело идет, без сомнения, о разработке изобретения французского инженера Филиппа Лебона, который в конце 18 века впервые применил газообразные продукты сухой перегонки дерева в целях освещения и нагревания *). Его



П. Г. Соболевский.

„термолампы“ функционировали с 1786 года и представляли прибор, дававший одновременно свет и теплоту. Лебон постепенно и настойчиво усовершенствовал свой процесс и в 1799 году взял патент на „новые способы применения горючих веществ с большею пользою как для нагрева, так и для освещения, а также на извлечение из них различных продуктов“. В начале 19 столетия князья Голицын и Долгорукий предлагали Лебону эксплуатировать его изобретение в России, но он отказался. Перед отечественной войной П. Г. Соболевский, как видно, разрешил этот вопрос.

В 1816 году, при введении новых штатов, П. Г. оставляет Комиссию составления законов и в следующем году мы видим его в должности механика Камсковооткинского завода; с этого времени и до кончины деятельность его на протяжении 25 лет протекает в горном ведомстве. Вскоре он занимает должность члена по заводской конторе, а в 1820 — становится управителем завода. В 1824 году он оставляет заводскую службу и снова переезжает в Петербург, поступив в следующем 1825 году в Горный Кадетский Корпус помощником архитектора и комиссара

*) La Grande Encyclopédie, t. 15, p. 339.

при строениях, производящихся в Корпусе. П. Г. распоряжался механическими устройствами и водопроводами⁵⁾.

В то время директором Горного Корпуса Е. В. Карневым производились в нем весьма обширные строительные работы завершившие строительство Корпуса на много лет. В числе других зданий возведен трехэтажный каменный флигель для помещения Соединенной лаборатории Департамента Горных и Соляных Дел и Горного Кадетского Корпуса, а также Главной горной аптеки⁶⁾. Департамент Г. и С. Д. с открытия своего (1811 г.) озабочивался надлежащим устройством лаборатории, которая при нем должна быть. Предположение о соединении ее с лабораторией Горного Корпуса, благоприятное для обоих учреждений, не могло осуществиться с достаточным удобством по недостатку и тесноте помещений. Постройка нового здания разрешила вопрос, и 3 августа 1826 года утверждено положение и штат Соединенной лаборатории, которая переходила в ведение Комитета Горного Корпуса. В начале 1827 года она была в полном действии. Помимо педагогических целей, преподавания химии и поверочно-контрольных функций, главную задачу Соединенной лаборатории было:

„1) испытания и разложения руд, солей и всяких минералов, открываемых в России, 2) опыты, касающиеся до усовершенствования, проплавки и промывки руд, выварки солей и прочих металлургических операций“. Она представляла, таким образом, первое исследовательское учреждение, связывающее химию с горнозаводским производством. Во главе этого учреждения (и Главной аптеки) стоял обер-берг-пробирер, входивший в состав Комитета Горного Корпуса и состоявший, по Департаменту, членом Горного Совета. На эту должность и был назначен П. Г. Соболевский в 1826 году. В этой „Соединенной Лаборатории“ Соболевский первый в России самостоятельно выработал способ обработки платиновых руд и добывания чистой платины⁷⁾. Бреан и Воклен в Париже и Волластон в Лондоне, устроившие заводы для обработки платины, держали свои способы в тайне. Соболевский исходил из чистой соли $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, которую разлагал накаливанием в платиновых тиглях, полученный порошок подвергался сильному давлению в стальных прессах и накаливанию, с целью превращения в ковкую платину. С начала работ (1828) до первого января 1834 года в лаборатории Горного Корпуса

получено 476 пудов чистой платины⁸⁾. Из нея, между прочим, был приготовлен сосуд, вместимостью до 5 ведер для разделения золота от серебра серною кислотой по способу Д'Арсета. Сосуд этот был показан Соболевским в торжественном годовичном собрании Ученого Комитета 31 марта 1829 года⁹⁾. В ту пору даже кружки для питья воды кадетами Горного Корпуса были приготовлены из „плакированной с платиною меди“¹⁰⁾. Результаты своих работ под заглавием: „Известие о платиновом производстве в России“ Соболевский доложил в собрании Германских Естествоиспытателей и врачей, бывшем в Штутгарте в сентябре 1834 года⁸⁾.

Горный Институт является, таким образом, колыбелью платинового производства в нашей стране, занимающей, как известно, первое место в мире по добыче платины. Следует отметить, что открытие первой в России платиновой россыпи в 1824 году принадлежит его питомцу обер-бергмейстеру Н. Р. Мамышеву¹¹⁾, окончившему Горное Училище в 1795 г.

Выдающийся талант П. Г. Соболевского позволил ему, не имевшему специального химического образования, самостоятельно разрешить вопрос, над решением которого потрудились крупнейшие химики-специалисты западной Европы.

Научные заслуги П. Г. Соболевского получили высокое признание со стороны Академии Наук, избравшей его в 1830 г. членом-корреспондентом. Интересно отметить, что в том же заседании членом корреспондентом был избран Клапейрон, бывший в то время в России профессором Института Путей Сообщения, и баллотировался в иностранные члены-корреспонденты Либих. Соболевский получил 16 голосов, Клапейрон 14, Либих 8¹²⁾.

Заслуги Соболевского перед государством также получили признание. Я позволю себе привести цитату из записки, поданной в 1829 году министром финансов, Е. Ф. Канкриним, государю¹³⁾. „Обработка платины долгое время почти исключительно принадлежала одной Франции. С 1808 года стали умножаться платиновые изделия в Лондоне, Берлине и Вене. В России хотя и были прежде покушения обрабатывать платину, но безуспешно; к настоящим же опытам получения оной приступлено уже в 1825 году, т. е. тогда, как открыта самая добыча платины в России. Сперва искусство очищения сего металла в большом виде оставалось неизвестным. Наконец,

в конце 1826 года, Обер-Берг-Пробирер Соединенной Лаборатории Департамента Горных и соляных дел и Горного Кадетского Корпуса, Обер-Бергмейстер Соболевский изобрел весьма простой, легкий и удобный способ обработки платины, посредством которого с 12 мая 1826 года по первое ноября сего года очищено и обращено в ковкое состояние до 97 пуд. сырой платины⁴.

„Сим изобретением Обер-Бергмейстер Соболевский принес существенную пользу России, доказав на опыте обширные сведения свои в науках и отличное усердие к службе. Но заслуги его сим не ограничились“.

Далее следует описание предложенного им способа разделения золота от серебра, принятого для Петербургского Монетного Двора, и исчисляются выгоды от его применения. „В примерное вознаграждение“ этих важных заслуг Канкрин предлагал выдавать Соболевскому по 2500 рублей в год — годовой его оклад — сверх жалованья „доколе на службе пребывает“. Предложение было утверждено.

В 1831 году Академик Г. И. Гесс, бывший профессором химии в Горном Корпусе (1832—1850), выпустил свой образцовый учебник — „Основания чистой химии“. В этом важном труде он, по соглашению с известными русскими химиками того времени, выработал химическую номенклатуру, существующую, с некоторыми изменениями, до нашего времени. В числе этих ученых, помимо С. Я. Нечаева и М. Ф. Соловьева, преподававших также химию в Горном Корпусе, был и П. Г. Соболевский¹⁴).

Помимо платины, Соболевским опубликованы работы по металлургии и геогнозии¹⁵).

П. Г. состоял действительным членом С.-Петербургского Вольного Общества Любителей словесности, наук и художеств, и Русским секретарем Вольного Экономического Общества с 1832 г. до смерти¹⁶).

П. Г. Соболевский скончался скоропостижно 24 октября 1841 года¹⁷) в С.-Петербурге в должности управляющего лабораторией Департамента Горных и Соляных Дел, члена и редактора Ученого Комитета Корпуса Горных Инженеров.

Помещенный здесь снимок (фотография О. Е. Звягинцева и В. В. Лебединского) воспроизводит бюст П. Г. Соболевского, находящийся в главной библиотеке Горного Института.

II. *Иов Ингатович Варвинский*, сын штаб-лекаря, родился в 1797 году и поступил в Горный Кадетский Корпус в 1811 году¹).

В 1818 году определен на службу в Тульский оружейный завод „к бывшему Англинскому мастеру для разработки земляного угля“ Ландгмейеру. Варвинский производит разведочные работы на каменный уголь в Тульской и Калужской губерниях в течение 4 лет и в 1822 году переводится на службу по Екатеринбургским заводам, где определяется в лабораторию. Здесь, по видимому, впервые в России, были исследованы Варвинским образцы осмистого иридия²⁾, незадолго перед тем найденные на Урале. Но уже в следующем году он опять успешно ведет разведку и съемку новых золотосных песков на Златоустовских заводах, а год спустя — командировается для геогностического обозрения Псковской губернии. По окончании командировки в 1824 году ему поручается должность ученика в лаборатории в Департаменте Горных и Соляных Дел. Летом он снова производит разведки на каменную соль в Псковской губернии. Мы видим, таким образом, что деятельность Варвинского чередуется между химией и геологией. Но к этому времени, по видимому, он окончательно склоняется к химии. В 1826 году он публикует в Горном Журнале довольно обширную работу исторического характера: „Взгляд на постепенное усовершенствование всеобщей химии“³⁾. В том же году он получает заграничную командировку.

Уже по уставу 19 января 1804 года Горного Кадетского Корпуса было определено⁴⁾: „Из числа воспитанников оного Корпуса, выходящих практикантами и отличивших себя перед прочими отменными способностями, хорошими познаниями, похвальным поведением и усердием к службе, по произведении уже в офицеры, отправлять 4-х человек на три года в чужие края, для вящего усовершенствования в Горных науках“. В 1805 году действительно были отправлены 3 горных офицера. Но с того времени до 1826 г., выражаясь словами современной хроники, „не было доставлено случая Горным офицерам воспользоваться сей милостью наших Монархов“. Варвинский был первым счастливецом, после длинного перерыва командированным в Лондон для сдачи отправленного туда на военных фрегатах золота. Ему было предложено остаться в Англии на 1 год и на 1 год во Франции. Он работал в Париже у Серюлласса по аналитической химии и получил от известного химика Тенара самый лестный отзыв⁵⁾. Завершив, таким образом, свое химическое образование в лучших лабораториях Европы, Варвинский по

О реакциях окисления комплексных соединений платины.

Статья первая ¹⁾.

Окисление при помощи перекиси водорода и озона.

Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин.

Обработал и составил Э. Фримман.

„Среди многочисленных типичных реакций, получивших широкое применение к изучению органических соединений, как известно, особенно выдающуюся роль играют реакции окисления, обратившие на себя общее внимание уже в самом начальном периоде развития органической химии. Напомним, что реакции окисления привели не только к возможности по желанию обогащать молекулы органических тел кислородом, вводя в них водные остатки, создавая карбоксильные группы и т. д., но и позволили осуществлять постепенное расчленение сложной химической молекулы на более простые и потому более доступные непосредственному изучению частицы, сохраняющие, притом, известные черты химического строения исходного вещества“.

„Путем систематического изучения подобных реакций на объектах, уже известных, удалось установить ряд замечательных правильностей, которые являются неоцененным вспомогательным средством при определении химической структуры новых или мало изученных углеродистых соединений“.

„Стоит вспомнить о той роли, которую сыграло в органической химии применение таких окислителей, как азотная кислота и хромовый ангидрид, особенно же окислители, менее энергично действующие и в меньшей степени изменяющие основные черты химического строения исходной молекулы: перманганат, употребление которого в надлежащих условиях привело Е. Е. Вагнера к открытию его классического метода, а в самое последнее время *озон*, введенный Гарриесом, и надбензойная кислота, предложенная Н. А. Прилежаевым. В от-

¹⁾ Введение и общая часть относительно окисления перекисью водорода была набросана самим Л. А. Чугаевым и отмечена кавычками.

дельных случаях ценные услуги оказали и другие окислители, напр. кислород воздуха, перекись водорода, перекись марганца, перекись свинца, кислота Каро и другие“.

„Тесная аналогия, несомненно существующая между органическими соединениями и комплексными соединениями минеральной химии, заставляет и для этих последних искать и систематически исследовать такие общие реакции, которые позволяли бы осуществлять взаимные переходы между отдельными индивидуумами (и группами таковых) и определять строение этого рода веществ с той же степенью легкости и с той же определенностью, как это мы можем делать в области органической химии“.

„Между тем число таких общих и успешно применяемых реакций — для комплексных соединений — весьма ограничено. Наибольшее значение здесь имеют реакции присоединения и отщепления, гидролиза и дегидратации и замещения. Но применимость каждой из этих групп реакций ограничена здесь сравнительно узким кругом. В последнее время, благодаря блестящим стереохимическим исследованиям А. Вернера, к этим реакциям присоединился еще процесс расщепления на оптические антиподы соединений, обладающих диссиметрией молекулы“.

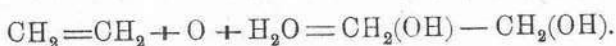
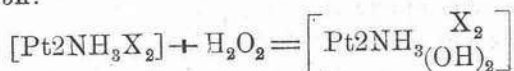
„Относительно реакций окисления в применении к комплексным соединениям пока еще очень мало известно. Наиболее интересные факты, сюда относящиеся, касаются условий образования комплексов кобальта и отчасти хрома, причем здесь дело идет преимущественно о процессах аутооксидации. Но и для этих случаев механизм реакций и правильности, которым они подчиняются, почти еще не исследованы, так как соответствующими химическими процессами до сих пор пользовались почти исключительно, как средствами для получения различных кобальтняковых и хромняковых соединений. Роль этих реакций оставалась чисто служебной“.

„Еще меньше известно об окислительных процессах в применении к комплексным соединениям платиновых металлов“.

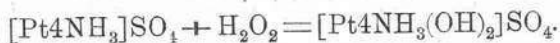
„Цель настоящей работы, предпринятой в связи с рядом других аналогичных исследований, намеченных в нашей лаборатории, и заключается в пополнении этого пробела, прежде всего по отношению к соединениям основного металла данной группы — самой платины“.

„В качестве окислителей были избраны: перекись водорода, озон, соли надсерной кислоты, а в некоторых специальных случаях и свободный кислород. Более систематически было изучено отношение ряда комплексных соединений к перекиси водорода и озона. Эта часть работы была выполнена главным образом совместно с В. Г. Хлопиным. Окисление с помощью других окислителей, главным образом персульфатов и свободного кислорода, изучение которого было выполнено совместно с И. И. Черняевым, составит предмет второго сообщения, которое в ближайшем будущем также появится в печати“.

„При действии перекиси водорода на соединения двухвалентной платины, последняя, как правило, переходит в четырехвалентное состояние. При этом, если только в условиях реакции исключена возможность образования свободного галоида, к *каждому атому платины присоединяется по две гидроксильных группы*. Происходящая при этом реакция таким образом, *mutatis mutandis*, аналогична перманганантной реакции Е. Е. Вагнера, где присоединение двух водных остатков совершается по месту двойной связи:



„Первый случай подобного окисления был отмечен Клеве. По его наблюдениям, при действии перекиси водорода соли I основания Рейзе переходят в соответствующие соли платиндигидрокси-тетрамина:



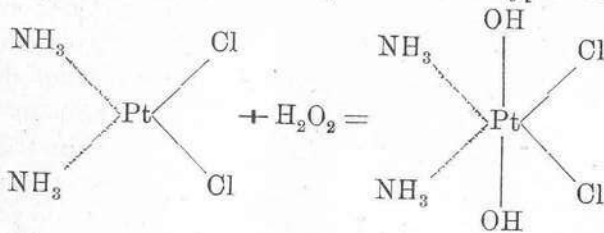
Этот факт был позднее подтвержден А. Вернером“.

„По нашим опытам, совершенно аналогичным образом ведут себя изомерные соли, отвечающие общей формуле $[\text{Pt}.2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$. Именно из соли Пейроне, при нагревании с разбавленной перекисью водорода, получается дигидрокси-соединение

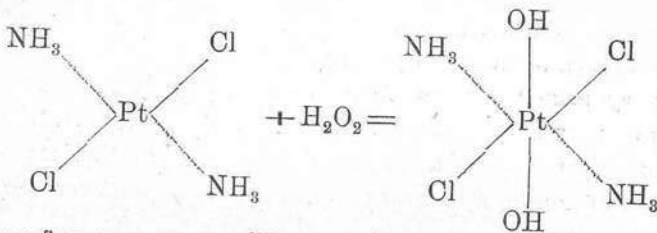


подобно исходному веществу принадлежащее к типу неэлектролитов“.

„Это превращение можно выразить таким уравнением:

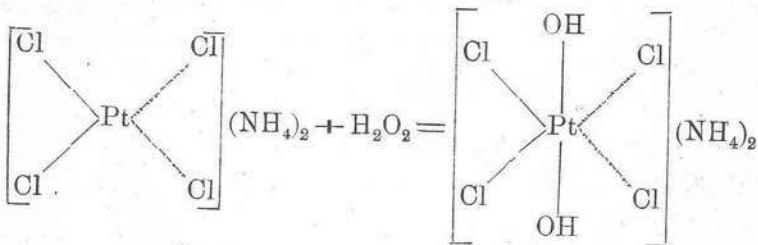


„Подобным же образом относится к перекиси водорода и хлорид II основания Рейзе, причем продуктом реакции является изомер (стереоизомер по А. Вернеру) предыдущего соединения:

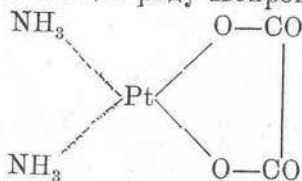


описанный в свое время Жераром“.

„В особых условиях, именно в присутствии избытка углекислого аммония, перекись водорода гладко присоединяется также к хлороплатиниту аммония, причем последний переходит в аммонийную соль дигидрокси-тетрахлор-платиновой кислоты (дигидрокси-тетрахлор-платинат аммония):



Не совсем еще законченные опыты одного из нас (Л. А. Чугаева) показывают, что аналогичным образом относится оксалато-соединение, отвечающее ряду Пейроне:

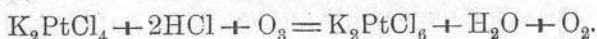


а также ряд производных органических аминов (моноаминов и этилендиамина). Об этих работах будет опубликовано в отдельной статье¹⁾“.

„Совокупность всех этих фактов заставляет считать разсматриваемую реакцию общей в применении к ряду соединений двухвалентной платины“.

„Интерес, связанный с ее изучением, еще повышается тем обстоятельством, что, благодаря ей, удалось найти удобный прием для получения некоторых гидроксо-соединений, ранее представлявшихся мало доступными“.

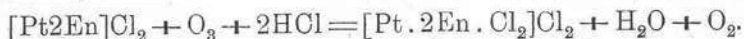
Окисление *озоном* было нами изучено в кислой и щелочной среде. При пропускании тока озонизированного кислорода через водные растворы хлороплатинитов калия и аммония, очень скоро начинается образование соответствующих хлороплатинатов, постепенно выделяющихся в виде осадка:



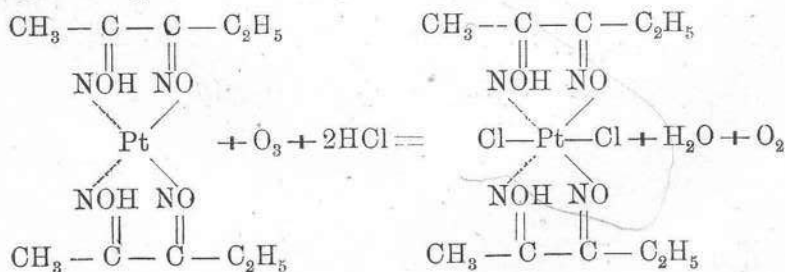
Подобным образом хлорид I основания Рейзе переходит в хлорид плати-дихлор-тетрамина:



Аналог соли I основания Рейзе плато-диэтилен-диаминхлорид в этих же условиях превращается в хлорид плати-дихлор-диэтилендиамина:



Наконец плато-метил-этил-глиоксимин под влиянием озона в кислом растворе дает соответствующий дихлорид. Эта реакция, следовательно, является совершенно аналогичной той, которая характеризует платодоксимины, способные присоединять бром и образовывать дибромиды $PtD_2H_2Br_2$.

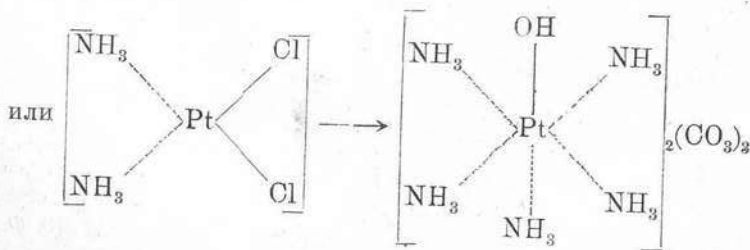
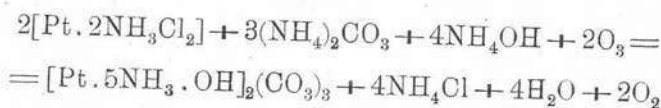


¹⁾ К сожалению я не мог найти материалов относительно этих работ и, таким образом, соответствующая статья не может быть мною составлена

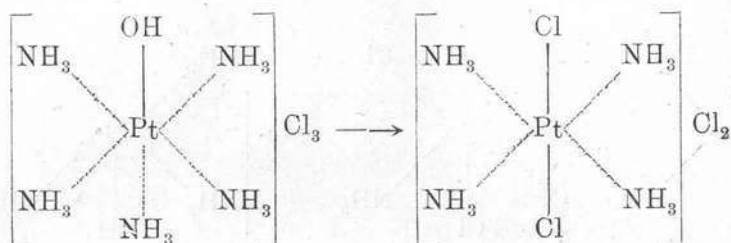
Из этого следует, что при действии озона в соляно-кислой среде на соединения двухвалентной платины, валентность центрального атома увеличивается до 4 и два атома освобожденного хлора внедряются вследствие этого во внутреннюю координационную сферу, другими словами к каждому атому платины присоединяется по два атома хлора.

Если же окисление озоном вести не в кислой, а в щелочной среде, например в присутствии углекислого аммония, то реакция протекает гораздо сложнее и разнообразнее, причем большое влияние имеет структура окисляемого комплексного соединения. В этом отношении очень интересно окисление изомерных дихлорплатодиаминов, хлоридов Пейроне и II основания Рейзе.

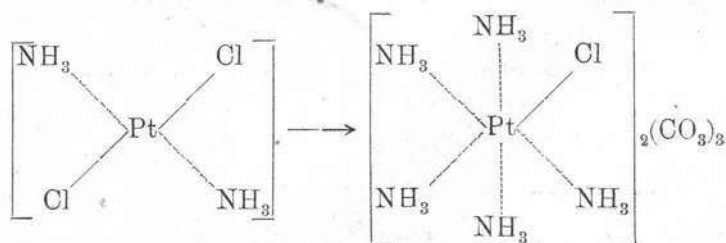
При действии озона на цис-изомер, т. е. на хлорид Пейроне, в присутствии углекислого аммония, происходит очень своеобразная реакция окисления, приведшая в свое время к открытию совершенно нового ряда платигоксиопентаминовых соединений; при этом присутствие углекислого аммония играет существенную роль, так как без него реакция протекает иначе и в результате получается сложная смесь различных продуктов. Роль углекислого аммония, по всей вероятности, заключается главным образом в удалении образующегося пентаминового соединения из круга взаимодействующих веществ в виде трудно растворимого соединения. В результате окисления валентность центрального атома платины увеличивается, гидроксильные и аммиачные группы присоединяются и частью замещают симметрично расположенные атомы хлора. Эта сложная реакция, пока подробно не изученная, может быть выражена схематически следующим образом:



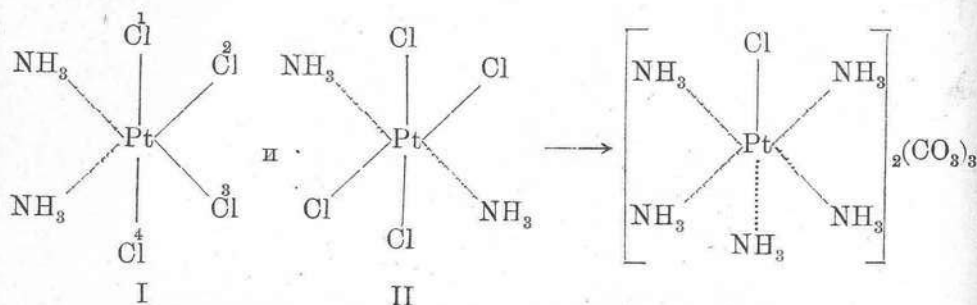
Следовательно, здесь оба атома хлора одинаково легко способны к замещению, а присоединившаяся к центральному атому платины гидроксильная группа, под влиянием пяти аммиачных групп, приобретает очень большую устойчивость, так что все попытки заместить ее хлором до сих пор не увенчались успехом, и только при высокой температуре (150°) хлористый водород вызывает отщепление одной молекулы аммиака с образованием дихлортетрааминхлорида



Если же взять транс-изомер, хлорид II основания Рейзе, и обработать озоном в присутствии углекислого аммония, то происходит аналогичное окисление, с той характерной разницей, что порядок замещения атомов хлора иной: один атом хлора, благодаря большей неустойчивости трансконфигурации, является более подвижным, сравнительно легко может переходить во внешнюю сферу, и в данном случае замещается группой NH_3 , вследствие своей большой реакционной способности; другой же атом хлора является более устойчивым, с меньшей реакционной способностью, и потому не замещается, оставаясь во внутренней сфере. В итоге получается соединение $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_3$, в котором хлор внутренней сферы чрезвычайно устойчив и не замещается другими атомами или радикалами (за исключением гидроксила, при действии KOH , KCN и $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$)



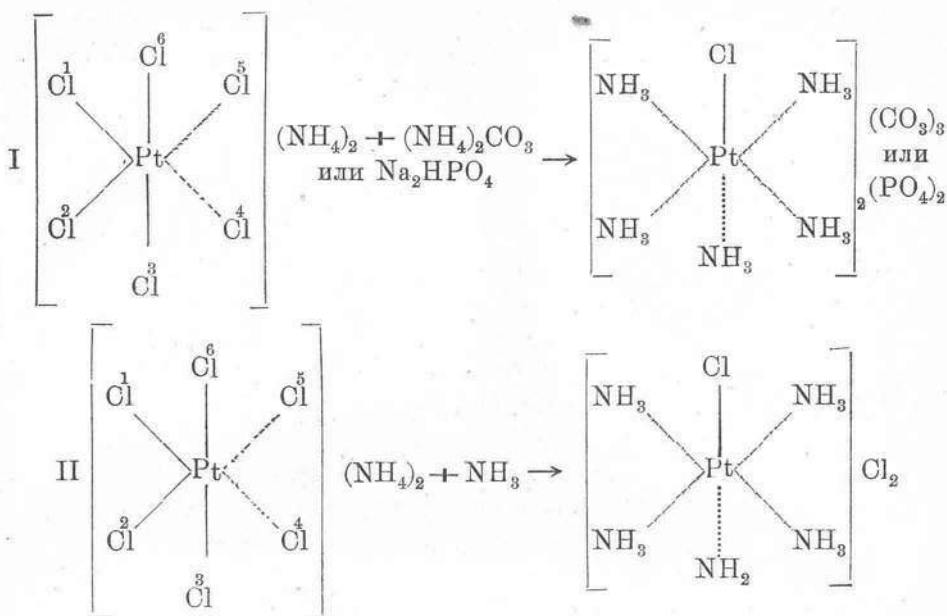
В связи с этим фактом, отметим здесь аналогичные явления, связанные исключительно с явлениями замещения, наблюдаемые при получении пентаминовых соединений другими способами¹⁾. В этом отношении большой интерес представляет тот факт, что при действии углекислого аммония на изомерные плати-тетра-хлордиамины, т. е. на цис-хлорид Клеве и транс-хлорид Жерара, получается один и тот же главный продукт хлорпентамин карбонат:



Из литературы известно, что в цис-соединении (I) хлор ведет себя как $\text{Cl}_3 \cdot \text{Cl}$, а в транс-соединении (II) — как $\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_2$, что хорошо понятно и с Вернеровской точки зрения. Следовательно, в первом случае главный продукт реакции, пентаминовое соединение, является нормальным продуктом, ибо три атома хлора в равной степени замещаются аммиачными группами, а один атом хлора остается без изменения, т. е. атомы хлора 2 и 3 как бы находятся в положении цис, а атомы хлора 1 и 4 в положении транс, причем один из последних более деятелен, другой менее деятелен. Образование того же продукта из транс-хлорида (II) является более сложным. Во всяком случае реакции эти подробнее не изучены. Надо надеяться, что исследование относительных количеств главного и побочных продуктов, относительных скоростей реакций, изучение всех остальных продуктов даст ценные указания относительно сущности механизма этих реакций.

Такое же соотношение мы имеем и при взаимодействии хлороплатината аммония с углекислым аммонием, с двузамещенным фосфорнокислым натрием и с жидким аммиаком:

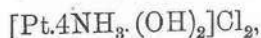
¹⁾ Zeit. f. anorg. u. allgem. Chem. 137, S. 22, 19, 21 и 18 (1924).



Кроме главного продукта, пентаминового соединения в I случае и хлорида амидохлортетрамина в II случае, образуется и гексаминовое соединение, хотя в различных количествах, в зависимости от того, чем действуют на исходное вещество. И здесь выступает та же картина. Парные атомы хлора 1,2 и 5,4 находятся как бы в цис-положении и легко замещаются аммиачными группами, тогда как атомы хлора 3,6 находятся как бы в транс-положении, причем один из них замещается аммиачной или амидной группой, а другой остается без изменения, приобретая во всех описанных случаях чрезвычайную устойчивость.

Итак, мы имеем во всех только-что разобранных случаях чрезвычайно интересное явление удивительной пассивности одного из атомов хлора, всегда связанной с транс-положением, как в хлоридах II основания Рейзе, солях Клеве и Жерара (парное транс-положение), так и в хлороплатинатах.

Далее, если мы обратимся к хлориду I основания Рейзе $[\text{Pt}.4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и подвергнем его окислению озоном в тех же условиях, то в результате мы получим соединение



т. е. происходит присоединение двух гидроксильных групп.

Наконец, если озонированный воздух пропустить в раствор плато-метил-этил-глиоксимины в едком натре, то реакция протекает тоже иначе, чем в кислой среде. Как известно, платодиоксимины отличаются своим отношением к щелочам: они растворяются в них с буровато-желтым цветом, образуя солеобразные соединения. В данном случае удалось впервые выделить такое солеобразное соединение в виде желтого кристаллического вещества и установить путем титрования, что на 1 мол. PtD_2H_2 присоединяется 1 атом натрия. Если такой буровато-желтый раствор солеобразного соединения упомянутого глиоксимины окислять озоном, то раствор быстро обесцвечивается, образуя видимо новое соединение, состав которого не определен.

Из этих немногих данных можно вывести заключение, что реакция окисления озоном в щелочной среде подобна реакции окисления перекисью водорода, причем к центральному атому присоединяются две гидроксильные группы, при наличии достаточного числа аммиачных групп во внутренней сфере; при недостаточном же числе аммиачных групп, происходит присоединение таковых и замещение таковыми, при условии, конечно, что в реакционной среде находятся свободные ионы гидроксина и аммония.

Во всяком случае эти интересные наблюдения над окислением комплексных соединений озоном и затронутые в связи с этим вопросы далеко не закончены и требуют дальнейшего изучения и надо надеяться, что, в будущем, озонный метод окисления окажется в химии комплексных соединений таким же прекрасным средством определения структуры сложной молекулы, каким он является в органической химии, благодаря работам Гарриеса, ибо эти начатые Л. Чугаевым исследования открывают нам дорогу в совершенно новую, многообещающую область.

Часть экспериментальная.

1. Действие перекиси водорода.

Для реакций окисления всюду применялась 10% перекись водорода (разбавленная 30% Мерка), которую заставляли действовать на различные комплексные соли в водной среде.

1. При действии перекиси водорода на холоду на водный раствор хлороплатината аммония в присутствии углекислого

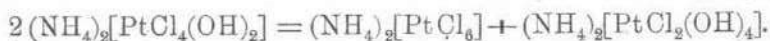
аммония или на раствор хлороплатинита калия в присутствии хлористого аммония и углекислого аммония моментально получается кристаллический осадок оранжевого цвета, который по данным анализа соответствует составу $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2](\text{NH}_4)_2$.

Для $\text{PtCl}_4\text{N}_2\text{H}_{10}\text{O}_2$

Вычислено: Pt 47,91%; Cl 34,89%; N 6,88.

Найдено: Pt 48,16; 47,86%; Cl 35,00%; N 7,18.

При нагревании полученное соединение в водной среде распадается согласно следующему уравнению:



Если на водный раствор дигидроксохлороплатината аммония подействовать первым основанием Рейзе, то получается вещество розового цвета, растворимое в воде, состава

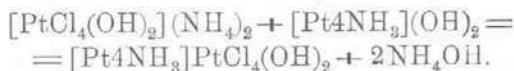


для которого анализ дал:

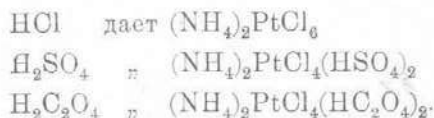
Вычислено: Pt 61,54%; N 8,83%.

Найдено: Pt 61,51%; N 9,08%.

Следовательно, здесь протекает следующая обменная реакция:



В соединениях $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4(\text{OH})_2$ гидроксил легко выменивается на кислотный остаток при непосредственном действии на них вычисленным количеством кислоты, так, напр.,



Последние две соли очень легко растворимы и поэтому для анализа они предварительно были переведены в более трудно растворимые соединения



взаимодействием с I основанием Рейзе. Те же соединения получают и при действии соответствующих кислот на



Анализ этих соединений дал следующие числа:

для $[\text{Pt}.4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4(\text{HSO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено: Pt 45,04%; S 7,40%.

Найдено: Pt 45,06%; S 7,58%.

для $[\text{Pt}.4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

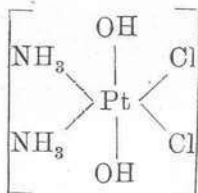
Вычислено: Pt 46,9%; Cl 17,06%.

Найдено: Pt 47,2%; Cl 16,98%.

Заместить металлом водород в кислотном остатке у этих соединений до сих пор не удалось.

Попытки получить соли, содержащие $\frac{1}{2}$ хлор и бром в отношении, соответствующем PtCl_4Br_2 , тоже не удалось. Опыты с азотной кислотой были также неудачны.

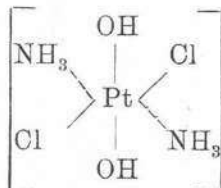
2. При действии перекиси водорода на соль Пейроне $[\text{Pt}.2\text{NH}_3.\text{Cl}_2]$, при нагревании и частом взбалтывании реакционной смеси, окисление протекает в течение получаса и образуется вещество следующего состава, подтвержденного анализом:



Вычислено: Pt — 58,40%; Cl 21,23.

Найдено: Pt — 58,40%; Cl 21,01.

3. При действии же перекиси водорода на хлорид II основания Рейзе получается изомерное гидроксо-соединение состава



Вычислено: Pt 58, 41%.

Найдено: Pt 58, 44%.

4. Наконец, при действии перекиси водорода на хлорид I основания Рейзе, по данным Клеве и Вернера, образуется соединение $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$.

II. Действие озона.

а. В кислой среде.

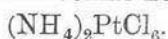
1. Если в раствор хлороплатинита калия, подкисленный соляной кислотой, пропускать ток озонированного воздуха, то вскоре появляется желтый кристаллический осадок, трудно растворимый в воде. Микроскопическое исследование показало тожество осадка с хлороплатинатом калия, что и было подтверждено анализом. Для этого выделившийся осадок отфильтрован, промыт спиртом и высушен при 80—90°. Для анализа вещество прокаливалось в платиновом тигле с содой, сплав выщелачивался водой, подкисленной азотной кислотой, и затем отфильтровывалась платина; в фильтрате определялся хлор титрованием по Фольгарду.



Вычислено: Pt 40,12% Cl 48,80%.

Найдено: Pt 40,09% Cl 48,83%.

Заменяя в предыдущем опыте хлороплатинит калия хлороплатинитом аммония и действуя озоном в тех же условиях, получаем хлороплатинат аммония, что установлено микроскопическим исследованием и анализом.



Вычислено: Pt 43,92%.

Найдено: Pt 44,08%.

2. При пропускании тока озона в водный раствор хлорида I основания Рейзе выделяется осадок, который затем был перекристаллизован из горячей воды, высушен и проанализирован.

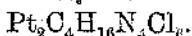


Вычислено: Pt 48,15%.

Найдено: Pt 48,30%.

3. Интерес представляло отношение аналога соли I основания Рейзе, хлористого плато-диэтилендиамина к озону. Как известно, соль эта получается при нагревании хлористого плато-этилендиамина с водным раствором этилендиамина до растворения. Избыток этилендиамина был удален нагреванием, затем охладившийся раствор профильтрован и непосредственно применен для озонирования. По окончании воздействия озоном, к полученному раствору, в котором можно было предположить образование хлорида-плати-дихлор-диэтилендиа-

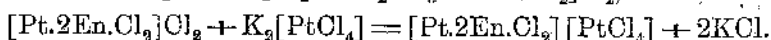
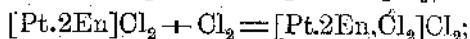
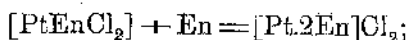
мина, аналогично предыдущему случаю (2), был прибавлен раствор хлороплатинита калия; образовавшийся осадок отфильтрован, промыт и высушен до постоянного веса. Анализ осадка дал следующее:



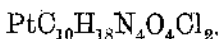
Вычислено: Pt 53,98%.

Найдено: Pt 53,67%.

Следовательно реакции следующие:



4. Плато-метил-этилглиоксимин получен из хлороплатинита калия и метилэтилглиоксима в виде длинных иголочек (из бензола) темно-бурого цвета с своеобразным металлическим блеском. Соединение это растворено в крепкой уксусной кислоте; к раствору прибавлена соляная кислота и затем пропущен ток озона; выделившийся осадок, предварительно высушенный в вакууме при обыкновенной температуре, проанализирован на азот.



Вычислено: N 10, 7%.

Найдено: N 10,97%.

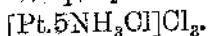
Следовательно к PtD_2H_2 присоединились два атома хлора во внутреннюю сферу, с образованием соединения $\text{PtD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

6. В щелочной среде.

1. Если пропускать ток озона в смесь из 1 гр. хлорида Пейроне, 2 гр. углекислого аммония, 15 кб. см. воды, 5 кб. см. крепкого аммиака, то очень быстро ярко-желтый цвет осадка начинает бледнеть и по прошествии 2—3 часов переходит в белый. Тогда ток озона прекращают и полученный белый осадок, в котором местами попадаются не прореагировавшие кристаллики соли Пейроне, отфильтровывают, промывают несколько раз водой; затем этот нечистый карбонат растворяют в уксусной кислоте, при чем небольшая примесь непрореагировавшей соли Пейроне остается нерастворенной; последнюю отфильтровывают и из фильтрата осаждают соответствующий хлорид, прибавляя соляной кислоты крепости $\frac{1}{4}$. Для получе-

ния совершенно однородного и чистого вещества, осажденный сырой хлорид перекристаллизовывается из горячей воды, с прибавлением нескольких капель соляной кислоты или в виде блестящих игл, или в виде ромбических пластинок. Как известно, описанная реакция и метод исторически привели к открытию ряда пентаминовых солей. Овойства получающегося здесь хлористого гидроксопентамина платины подробно описаны в одной из предыдущих статей ¹⁾. Здесь мы только добавим, что образование нерастворимого в воде и кислотах, но растворимого в щелочах, сульфата при действии серной кислоты или ее солей на раствор хлорида является чрезвычайно чувствительной реакцией, позволяющей обнаружить небольшие количества пяти- и шести-аммиачных соединений платины в присутствии больших количеств четырех-аммиачных соединений: 1 mgr. хлорида в 1 литре раствора еще легко может быть обнаружен с помощью этой реакции. В общем увеличение валентности платины сопровождается кроме нормальных явлений присоединения в этом случае еще реакциями замещения.

2. Если же действовать озоном на изомерное с предыдущим (соль Пейроне) соединение, т. е. на хлорид II основания Рейзе, в тех же условиях, как упомянуто выше, то образуется аналогичное соединение пентаминового ряда, с той только разницей, что вместо гидроксила оно содержит один из первоначальных атомов хлора; это указывает на то, что один из атомов хлора в транс-положении является подвижным и обладает реакционной способностью, тогда как другой является устойчивым и инертным. Для доказательства состава образовавшегося соединения, полученный карбонат был переведен в хлорид и подвергнут анализу.



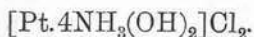
Вычислено: Pt 46,20% Cl 33,65%.

Найдено: Pt 46,42% Cl 33,42%.

Отношение между Pt и Cl = 1 : 3,85

3. При действии озона на хлорид I основания Рейзе в тех же самых условиях получается продукт, совершенно идентичный с Вернеровским соединением, плати-дигидрокси-тетрамин хлоридом.

¹⁾ Изв. Платин. Инст. в. 4, стр. 30—35. 1926. Zeit. f. anorg. u. allg. Chem. 137, 26—29 (1924).



Вычислено: Pt 53,00% Cl 19,29%.

Найдено: Pt 53,18% Cl 19,50%.

Полученное соединение с серной кислотой уже не дает нерастворимого сульфата.

Если же действовать озоном на три только-что упомянутые соединения в отсутствии углекислого аммония, то получается ряд продуктов, ближе пока не изученных.

4. Интерес представляло и отношение плато-метил-этилглиоксимины к озону в щелочной среде. Как известно, диоксимины растворяются буровато-желтым цветом в разведенных растворах едких щелочей и аммиака, проявляя слабо выраженную кислотную функцию и образуя при этом солеобразные соединения, которые до сих пор еще не удавалось выделить.

Поэтому необходимо было предварительно определить степень взаимодействия между плато-диоксимином и едкой щелочью, для чего потребовалось выделить в чистом состоянии это солеобразное соединение.

Определение это производилось следующим образом: к 0,9 гр. плато-метил-этилглиоксимины прибавляют 2,5 куб. см. 10% раствора едкого натра и небольшое количество воды; образующееся желтое кристаллическое вещество отжимают между фильтровальной бумагой под прессом и затем сушат в эксикаторе.

Для определения натрия в полученном веществе, последнее смешивают с небольшим избытком воды до растворения и затем прибавляют титрованного раствора серной кислоты до полного осаждения глиоксимины. Полученный осадок отфильтровывают в тигле Гуча, промывают, сушат до постоянного веса при 90° — 100° и взвешивают. В фильтрате определяют количество оставшейся свободной серной кислоты титрованием с щелочью.

Анализ дал следующее:

Титр.: серной кислоты = 0,00533 гр. H_2SO_4 или 0,0025 гр. $\text{Na} = 0,00409$ гр. NaOH ; 1 куб. см. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,94$ куб. см. NaOH .

1. Навеска 0,318 гр. — прибавлено 23,6 куб. см. серной кислоты: получен осадок 0,303 гр. PtD_2H_2 ; для нейтрализации фильтрата 17,4 куб. см. едкого натра; следовательно прореагировало 0,0181 гр. Na .

2. Навеска 0,4756 гр. — прибавлено 15,5 куб. см. серной кислоты: получен осадок 0,4469 гр. PtD_2H_2 ; для нейтрализации фильтрата — 4,5 куб. см. едкого натра, следовательно прореагировало 0,0282 гр. Na .



Вычислено: Na 4,84; PtD₂H₂ 95,87;

Найдено: Na 5,70; PtD₂H₂ 94,34;

„ 5,95; „ 94,53.

Отношение Na: PtD₂H₂ = 1,18 и 1,15.

Следовательно один атом натрия вступает в соединение с 1 мол. PtD₂H₂, т. е. водород в одной из двух групп NOH, обладающих слабокислотными свойствами, замещается металлом.

Если теперь пропускать озон в щелочной раствор плато-метил-этилглиоксимины в едком натре, т. е. в раствор PtD₂HNa, то реакция протекает видимо иначе, чем в кислой среде; раствор, в начале желтый, быстро обесцвечивается.

Продукты реакции ближе не исследованы и на этом обрывается это интересное наблюдение над окислением диокси-мина в щелочной среде.

В заключение необходимо отметить, что анализы даны без навесок по той причине, что черновик исследования не сохранился в бумагах Л. А. Чугаева, и работа эта осталась бы потерянной, если бы у В. Г. Хлопина не нашлись итоги исследования, по которым мне удалось ее восстановить.

Кроме того, в связи с теми вопросами, которые затронуты в настоящей работе, исполненной в 1915—1916 г., невольно возник вопрос, не осталось ли каких-либо материалов относительно реакционной способности различных групп в комплексных соединениях. В связи с этим мною найдены несколько заметок относительно транс-хлора и двойных цис-и транс-хлоров, и лист, помеченный стр. 33, в котором говорится о правиле Иергенсена, о порядке отщепления аммиачных групп и его объяснение с точки зрения расположения электрических зарядов при цис-и-транс положении, о замене их гидразиновыми группами, со слабыми щелочными свойствами. [Это указывает на существование большой теоретической работы, имевшей видимо своей темой некоторые правильности, наблюдаемые относительно реакционной способности различных групп в комплексных соединениях]. Судя по почерку, формату и бумаге, рукопись была написана после 1917 г.