

5. *Тигель Гуча.* Тигель Гуча, снаряженный асбестом, обработанным разбавленной серной кислотой (20%), затем хорошо промытым и прокаленным, в начале теряет в своем весе около 0,0005 г после каждого определения, но вскоре (уже после пятого определения) вес его снаряжения становится постоянным, что многократно проверено. Наилучшими для таких анализов являются глазурованные тигли Гуча Берлинской Королевской Фарфоровой Фабрики, один экземпляр которой выдержал уже около 70 прокаливаний.

Изучение реакции окисления и отделения осмия от рутения с помощью хромовой смеси и кислородных соединений брома и иода продолжается.

(Поступило в редакцию 20 марта 1927 г.).

Роданиды двухвалентной платины.

А. А. Гринберг.

Посвящается светлой памяти Льва Александровича Чугаева.

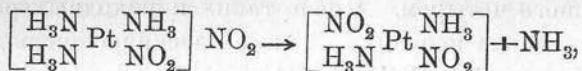
Как известно, комплексные амиакаты состава $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ относятся к разряду наиболее давно полученных комплексных соединений. Первое из соединений, отвечающих данному эмпирическому составу, а именно, так называемая зеленая соль Магнуса была описана сто лет тому назад в 1828 г. Затем, в 40-х годах прошлого столетия были одна за другой получены соль первого основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, а также изомерные соли Пейроне и второго основания Рейзе, процентный состав которых в точности совпадает с составом соли Магнуса и отвечает формуле $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$. В последней четверти XIX века шведский химик Клеве описал соединение эмпирического состава $\text{PtCl}_2\cdot 3\text{NH}_3$, а итальянский химик Косса соединение $\text{PtCl}_2\cdot \text{NH}_3\cdot \text{KCl}$. Все эти в высокой степени интересные соединения были объектом изучения множества химиков, среди которых попадаются такие имена как Берцелиус, Лоран, Жерар, Клаус, Гофман, Бломстранд, Иергенсен и др. Благодаря этим исследованиям, ко времени появления координационной теории

Вернера, химические свойства этих соединений и, в частности, характер связи в них атомов хлора был в значительной степени выяснен, так что ряд соединений $[Pt_4NH_3]Cl_2$, $[Pt_3NH_3Cl]Cl$, $[Pt_2NH_3Cl_2]$, $K[PtNH_3Cl_3]$ и $K_2[PtCl_4]$ был первоначально определен как *cis* и *trans*

вым цельным и вполне законченным переходным рядом, иллюстрирующим изменение молекулярной электропроводности водных растворов комплексов по мере замещения внутрисферных молекул аммиака кислыми остатками (или наоборот) при сохранении постоянного координационного числа, в данном случае равного четырем. Число таких переходных рядов еще до сих пор весьма невелико. Так, в классическом ряду соединений кобальта $[Co_6NH_3]Cl_3$, $[Co_5NH_3Cl]Cl_2$, $[Co_4NH_3Cl_2]Cl$, *cis* и *trans*

$[Co_3NH_3Cl_3]$, $[Co_2NH_3Cl_4]K$, $[CoNH_3Cl_5]K_2$ и $[CoCl_6]K_3$ до сих пор не хватает еще члена $[CoNH_3Cl_5]K_2$, а соответствующий ряд соединений четырехвалентной платины лишь сравнительно недавно, благодаря Л. А. Чугаеву, пополнился долго недостававшим членом, относящимся к пентаминовому ряду, $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$. Помимо уже упомянутых платиников, известно немалое количество их аналогов, могущих быть произведенными от членов ряда Вернера—Миолати путем а) полной или частичной замены аммиака другими аминами или вообще нейтральными молекулами, играющими ту же роль, что и аммиак, а также б) путем варьирования кислых остатков. Скольконибудь подробно изучены до самого последнего времени были, однако, лишь соединения, содержащие из кислых остатков только хлор. На хлоридах же были установлены основные в химии комплексов двухвалентной платины закономерности, а именно: образование соединений типа соли Пейроне (*cis*-конфигурации, по Вернеру) при действии аммиака, аминов и т. п. на растворимые хлороплатиниты $Me_2[PtCl_4]$, а также образование соединений типа соли второго основания Рейзе (*trans*, по Вернеру) при сухом нагревании соединений $[Pt_4NH_3]Cl_2$ или при действии на них кислот HX , в частности HCl . Чрезвычайная важность изучения платиновых соединений, содержащих иные кислые остатки, нежели хлор, была в свое время отмечена еще покойным Л. А. Чугаевым. Он же, совместно с так же ныне покойным С. С. Кильтыновичем, реально приступил к этой проблеме на примере изучения аммиачных

соединений платонитрита¹⁾). При этом сразу удалось установить несколько новых и существенно интересных для проблемы строения комплексов платины фактов, из которых наиболее важными были следующие: 1) в противоположность имевшимся в литературе данным было установлено, что продукт действия NH₃ на K₂[Pt(NO₂)₄] имеет строение аналогичное хлориду Шейроне (cis, по Вернеру), во 2-х, было обнаружено, что в плато-нитро-триамиине не все молекулы NH₃ удерживаются с одинаковой прочностью. Одна молекула NH₃ отрывается очень легко уже при 100° С, причем образуется trans-динитрит,



{ затем, в 3-х, выяснилось, что последняя нитрогруппа в соединении триаминового типа удерживается атомом платины с необыкновенной степенью прочности, так что замещение ее хлором или аммиаком сопряжено с большими затруднениями. Принимая во внимание, что явления (2) и (3) на хлоридах триаминового типа [Pt3NH₃Cl]₂Cl непосредственно не наблюдались, можно видеть на указанных примерах проявление некоторого специфического влияния нитритной группы на свойства комплекса определенного типа. Между тем, как писал уже Лев Александрович: „изучение превращений, связанных с взаимным замещением различных кислотных остатков, а также с изменением числа частиц NH₃ в комплексной молекуле, представляет большой интерес, ибо обещает дать ценные результаты для характеристики комплексных соединений прежде всего с точки зрения их структуры, которая и до сего времени составляет предмет спора и во всяком случае не может считаться выясненной во всех деталях“¹⁾. Как показали последующие обширные и весьма интересные исследования И. И. Черняева²⁾, замеченные уже Л. А. Чугаевым и С. С. Кильтыновичем особенности нитритных комплексов триаминового типа, а именно, значительная устойчивость последней нитрогруппы и легкая отщепляемость одной молекулы аммиака из соединения

1) Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов. Вып. 2. 1920.

2) Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов. Вып. 4, стр. 243. Вып. 5, стр. 102, и в этом вып., стр. 28.

нений $[Pt3ANO_2]NO_2$, оказались основными свойствами всего обширного класса солей, названного И. И. Черняевым мононитритами двухвалентной Pt. Более того, оказалось, согласно И. И. Черняеву, что упомянутая легкая потеря NH_3 соединениями типа $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ является частным случаем весьма общей правильности, которая выражается, при пользовании обычными представлениями Вернеровской теории, в ослаблении связи с центральным атомом субституента, находящегося в *trans*-положении к кислой группе. Так, напр., вышеприведенная реакция Чугаева и Кильтыновича объясняется, по Черняеву, тем, что молекула NH_3 , лежащая против кислой группы, оказывается лабилизованной в силу самого своего положения и легко замещается второй кислой группой, находящейся во внешней сфере. Правильность эта, названная И. И. Черняевым закономерностью трансвлияния, была прослежена им на весьма значительном количестве соединений. При этом явление лабилизации противолежащей группы не зависит от электрохимического характера лабилизируемой группы. Практическое использование возможностей, связанных с наличием вышеуказанных характерных особенностей нитритных комплексов, позволило И. И. Черняеву получить и изучить возможные, по теории Вернера, геометрические изомеры для солей моноацидо-триаминового ряда типа $[PtA_1A_2A_3NO_2]X$; окислением же указанных соединений можно было перейти к чрезвычайно любопытным примерам геометрической и оптической изомерии у триаминов и вновь полученных Черняевым цис-тетраминов четырехвалентной платины¹⁾. Мы видим, стало быть, что изучение нитритов уже дало много нового как для стереохимии платины, так и для некоторого выяснения взаимных влияний групп и молекул, объединенных присутствием в одной и той же координационной сфере. Однако, не менее ясно, что полученные на нитритах новые любопытные данные, а также сопоставление этих данных с ранее добытыми на хлоридах закономерностями, выдвигают целый ряд весьма интересных вопросов, совокупность которых может быть названа областью сравнительной физиологии комплексов определенного координационного типа при переменном кислом остатке. Из них могут быть в первую голову выдвинуты, например, следующие: 1) являются ли уста-

1) И. И. Черняев, 1. cit.

новленные на хлоридах и подтверждавшиеся на нитритах закономерности, управляющие образованием изомерных соединений типа $[Pt_2NH_3X_2]$, действительно общими или же возможны исключения, обусловленные специфической природой кислых групп; 2) является ли указанная чрезвычайная устойчивость нитрогруппы исключительным явлением в ряду комплексных соединений двухвалентной платины или же она наблюдается и на других заместителях; 3) имеет ли лабилизующее влияние NO_2 -группа на противолежащие радикалы аналогию в случае других кислых заместителей, связанных с платиной. Самое наличие закономерностей Пейроне и Иергенсена на хлоридах как-будто говорит, согласно И. И. Черняеву, в пользу общности этой правильности. Все же, несомненно, дальнейшие исследования в этом направлении крайне желательны. В 4-х, связанных ли между собой, и если связаны, то каким образом, способность различных кислых групп входить в непосредственное (нейоногенное) сочетание с атомом платины, со способностью оказывать лабилизующее влияние на другие составные части комплексной молекулы. В 5-х, в каком порядке располагаются различные кислые остатки по их способности непосредственно сочетаться с платиновым атомом и мн. др.

Указанные вопросы, являющиеся, вне всякого сомнения, весьма существенными для выяснения сложной картины внутрикомплексных соотношений, и заставили меня обратиться к изучению платиновых комплексов с кислотными радикалами, отличными от хлора и нитрогруппы. В качестве такового, я, в первую очередь, остановился на родане по целому ряду соображений: прежде всего, способность роданато-группы к комплексообразованию выражена весьма сильно,— роданато-кобальтиаки и хромиаки, изучавшиеся Вернером и Пфейфером, представляют собой прочные характерные соединения. Далее, некоторые особенности этой группы, а именно, наклонность к полимеризации и дальнейшим присоединениям, делали ближайшее изучение плато-роданидов весьма интересным. Кроме того, имеющиеся в литературе, правда, довольно скучные и отрывочные экспериментальные данные по роданидам платины заставляли предполагать растворимость их в органических растворителях, так что можно было надеяться, что они окажутся подходящими объектами для экспериментального разрешения остававшегося совершенно незатронутым к на-

чалу этого исследования вопроса о молекулярных весах изомерных платосолей типа хлоридов Пейроне и второго основания Рейзе, вопроса, крайне существенного для обоснования господствующих представлений о самой природе изомерии солей указанного типа. Как известно, несмотря на то, что указанная изомерия относится к числу наиболее давно открытых (уже около 80 лет), до настоящего времени еще ни разу не были произведены измерения молекулярных весов соответствующих соединений. Как будет видно из дальнейшего, опыт вполне подтвердил это последнее предположение. Я должен тут же заметить, что часть приводимого в настоящей статье материала, представляющая самостоятельный интерес для вопроса о природе цис-транс-изомерии платосолей, недавно была опубликована вкратце в *Ztschr. für anorg. und allg. Chemie* в связи с появившимися работами германского химика Reihlen'a, предложившего новую теорию для объяснения упомянутой изомерии¹⁾.

При анализе соединений, служивших объектом настоящего исследования, приходилось, главным образом, иметь дело с определением платины и серы. Платина определялась, как обычно, либо непосредственным про-каливанием навески комплекса в фарфоровом тигле после предварительного выпаривания с несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 , либо путем про-каливания и взвешивания металлической платины, полученной после сплавления комплекса с содой и селитрой. К другим способам приходилось прибегать лишь при анализе нижеописанных серебряных производных изомерных плато-роданидов. Для определения же в роданидах двухвалентной платины серы, можно применяться в большинстве случаев нагревание до спекания в платиновом тигле с тремя частями соды и одной частью селитры. Масса растворялась в зависимости от обстоятельств в разбавленной соляной или азотной кислоте и затем в полученному таким образом раствору (обычно прозрачному, иногда же слабо опалесцирующему, вследствие неполного окисления серы) прибавлялось несколько капель 30% Мерк'овской перекиси водорода. Раствор в течение получаса поддерживался при температуре водяной бани и оставлялся на ночь. На следующий день платина отфильтровывалась и определялась, фильтрат же осаждался в обычных условиях хлористым барием. Таким образом удавалось с большой точностью определять серу, несмотря на то, что роданато-группа удерживается в диамин-дироданидах чрезвычайноочно. Окисление комплексов типа $[Pt_2NH_3(SCN)_2]$ царской водкой не приводило к полному окислению серы. Часть серы выпадала в виде нерастворимой, инертной, желтой модификации. То же самое наблюдалось при применении, в качестве окислителя, бромной воды. При описанном спо-

1) A. Grünberg. *Ztschr. für anorg. und allg. Ch.* **157**. 299. (1926).

собе определения серы приходилось часто наблюдать следующее явление: прибавление кипящего раствора хлористого бария к нагретому до кипения раствору, содержащему серу, вызывало вскипание и не мгновенное, но постепенно наступающее выделение BaSO_4 , т.-е. явление, совершенно напоминающее отношение к BaCl_2 растворов персульфатов. Повидимому, в указанных условиях, действительно, имеет место частичное окисление серы до высших соединений перекисного типа, что вполне согласуется с имеющимися литературными данными. Однако, уже при непродолжительном нагревании на водяной бане вся сера оказывается выделенной в виде BaSO_4 .

Изомерные роданиды состава $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$.

Основные роданистые соединения платины — двойные соли типа $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$, производящиеся соответственно от двух- и четырехвалентной платины, были приготовлены и описаны Бектоном еще в 1854 г. и с тех пор почти не были предметом исследования¹⁾. Сами соли $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ и $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ Бектоном выделены не были. Он лишь указывает на то, что при окислении $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ хлором, а также концентрированной HNO_3 , он получил аморфный буро-желтый продукт, весьма близкий по составу к $\text{Pt}(\text{SCN})_2$. Сравнительно недавно В. Н. Иванов описал роданистую платину, приготовленную действием, в особых условиях, роданистого натрия на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ²⁾. Более подробно об этом см. стр. 154.

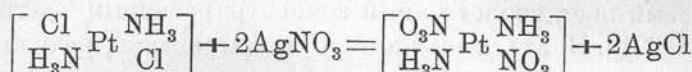
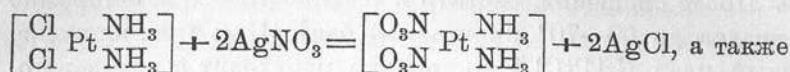
При действии NH_3 , как на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, так и на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$, Бектон получил соединение состава $\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$, кристаллизующееся в желтых иглах, представляющих под микроскопом призмами ромбического габитуса³⁾. Он пишет также, что соединение это изомерно с продуктом взаимодействия водных растворов $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, т.-е., очевидно, с родановым аналогом зеленої соли Магнуса. Бектон считал полученную им соль за аналог хлористого платозамина (хлорида второго основания Рейзе, транс, по Вернеру). Для доказательства своего предположения, он приготовил соль состава $\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$ действием KSCN на хлорид второго основания Рейзе и, убедившись, что полученный продукт имеет тот же состав, что и соединение, образовавшееся при действии NH_3 на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, счел оба соединения тождественными, не исследуя их ближе. Позднее,

1) Buckton. Ann. Chem. und Pharm. 92. 280 (1854).

2) В. Н. Иванов. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. мет. Вып. 4, стр. 331. 1926.

3) Buckton, loc. cit.

Клеве приготовил изомерные диамин-плато-диороданиды, действуя роданистым аммонием на изомерные нитраты $[Pt_2NH_3(NO_3)_2]$, полученные при действии $AgNO_3$ на водные растворы хлоридов Пейроне и второго основания Рейзе, согласно уравнениям:



Соединения, полученные при этом, различались по своим свойствам¹⁾.

Кроме того, Клеве действовал углекислым амmonием на раствор $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$ и получил при этом соединение, как он выражается, „не идентичное с роданидом платозамина, но изомерное“²⁾. Содержание Pt в этом соединении было им найдено равным 57,51%. Теория для соединения $Pt_2NH_3(SCN)_2$ составляет 56,51%, т.-е. на 1% меньше. По внешнему виду и свойствам, описанным Клеве (напр., разлагаемость водного раствора при длительном нагревании, с образованием аморфного желтого осадка), это соединение совершенно напоминает роданид Пейроне, однако, по Клеве, оно, повидимому, дает не совсем те же продукты при окислении царской водкой.

Если же принять во внимание как очевидную нечистоту продукта (цифра платины), так и то обстоятельство, что суждение о характере продуктов окисления соединений $Pt_2NH_3(SCN)_2$ царской водкой ограничилось лишь наблюдением кристаллической формы под микроскопом, причем сам Клеве говорит, что указанное окисление отнюдь не ведет к одному какому-нибудь соединению, но к смеси, состав которой к тому же меняется в зависимости от условий окисления, то станет очевидным, что самое существование этого соединения, в котором Reihlen хочет видеть третий изомер состава $Pt_2NH_3(SCN)_2$, становится весьма сомнительным³⁾. Скорее всего это был несколько загрязненный роданид Пейроне.

Из всего только что приведенного видно, что вопрос о роданидах состава $Pt_2NH_3(SCN)_2$, о природе отдельных представителей этого типа соединений и условиях их образования находился к началу этой работы, примерно, в том же положении, в каком был вопрос об амиачных производных платонитрита до работы Чугаева и Кильтыновича.

1) P. T. Cleve. „On ammoniacal platinum bases“. Stockholm, 1872.

2) P. T. Cleve, loc. cit.

3) Reihlen и Nestle. Ztschr. anorg. Ch. 159, 343 (1927).

Я начал с изучения действия NH_3 на водный раствор $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ ¹⁾. Реакция велась следующим образом: водный раствор 1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в 10—15 кб. см воды вливался при постоянном встряхивании в раствор 1—1,2 г KSCN в 5 кб. см воды. После смешения, раствор в течение 15—20 м. осторожно нагревался до 60—70° на водяной бане. При этом, вишнево-красный цвет $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ постепенно переходит в красновато-оранжевый цвет, свойственный концентрированным растворам $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. После указанного срока нагревания, реакция совершенно закончена. Раствору дают остыть и затем прибавляется теоретическое количество (2 молекулы) водного раствора NH_3 ; лучше брать не слишком концентрированный NH_3 : я пользовался амиаком уд. веса 0,94, разбавленным в 5 раз. Раствор почти сразу принимает соломенно-желтый оттенок, а минут через 5—10 начинается обильное выделение красивых тонких светло-желтых со слабым зеленоватым оттенком игл; под микроскопом иглы эти представляются в виде ромбических призм с несколько заостренными концами. Соединение это несколько растворимо в воде: так, при 20° в ста частях раствора содержится 0,179 г соли. Водные растворы зеленоватого цвета. При нагревании растворимость заметно повышается; однако, длительное нагревание вызывает, в полном согласии с данными Бектона и Клеве, разложение с выделением аморфного бурого продукта и свободного NH_3 . Таким образом, перекристаллизовать вещество из водного раствора очень неудобно и трудно. Однако, затруднение с перекристаллизацией легко устраняется благодаря заметной растворимости $\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$ в ряде органических растворителей, как-то: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетон.

Анализ вещества, перекристаллизованного из ацетона, дал следующие результаты: I) 0,1460 г вещества дали 0,0826 г мет. платины;

II) 0,1299 "	"	"	0,0732 "	"	"
III) 0,1530 "	"	"	0,2072 "	BaSO_4	

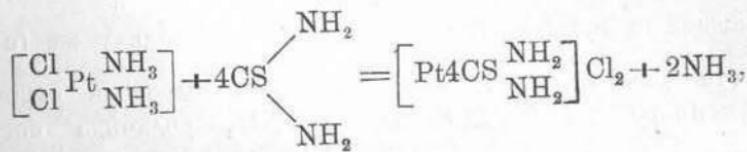
1) Во всей данной работе роданато-группа пишется SCN, а не NCS; однако, этот способ обозначения отнюдь не имеет целью утверждать, что роданато-группа связана с центральным атомом через серу, а не через азот. Мне представляется, что мы в настоящее время не располагаем еще ни одним экспериментальным методом, который позволял бы с достаточной степенью уверенности определять характер связи роданато-группы в комплексах. См. мою статью в Ztschr. für anorg. Ch. 164, 209 (1927).

Вычислено для $[Pt_2NH_3(SCN)_2]$:

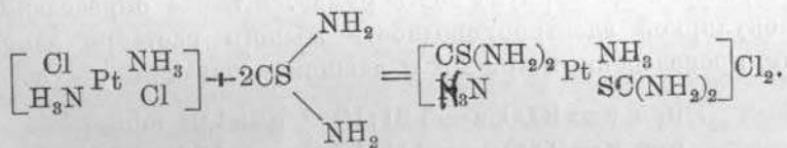
Найдено:

	I	II
% Pt	56,51	56,58
% S	18,57	18,36

Для, по возможности, более строгого доказательства строения как этого вещества, так и изомерного транс-соединения, полученного действием KSCN на $\left[\begin{smallmatrix} Cl & NH_3 \\ H_3N & Cl \end{smallmatrix} \right]^{Pt}$, а также их аналогов с другими аминами (см. ниже), я воспользовался приемом, основанным на закономерности академика Н. С. Курнакова¹⁾. Н. С. Курнаков еще в 1888 г. нашел характерное различие между цис- и транс-диамин-дихлоридами, выражавшееся в том, что, в то время как цис-соединение дает при действии тиомочевины $CS(NH_2)_2$ тетратиомочевинное производное (при этом происходит вытеснение из внутренней координационной сферы как хлоров, так и амиаков) по ур-ию:



транс-соединение в тех же условиях реагирует по уравнению:



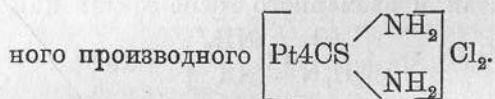
Тиомочевина замещает только кислые группы, оставляя молекулы амиака нетронутыми. Правильность эта, установленная Н. С. Курнаковым на примере амиачных хлоридов, оказалась в дальнейшем вполне применимой как к аналогично построенным солям, в которых NH_3 заменен другими аминами, так и к платосолям, в которых хлор заменен, например, иодом²⁾.

Эта закономерность оказалась вполне применимой и в данном случае. Если действовать избытком тиомочевины на подкисленный 1—2 каплями CH_3COOH раствор плато-диамин-

1) Н. С. Курнаков. Ж. Р. Х. О. 25, 565 (1898).

2) Чугаев и Шеницын. Ж. Р. Х. О. 48, 1955 (1916).

дироданида, полученного из $K_2[Pt(SCN)_4] + 2NH_3$ при слабом нагревании и постоянном встряхивании, то $Pt_2NH_3(SCN)_2$ весьма легко переходит в раствор. Прибавление к охлажденному слабо-желтому раствору крепкой HCl немедленно вызывает выделение характерных желтых кристаллов тетра-тиомочевин-



0,0968 г вещества дали 0,0830 г мет. Pt.

Вычислено для $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$: Найдено:

% Pt	34,21	34,09
------	-------	-------

Таким образом, на основании этой реакции, мы можем вполне определенно считать, что строение описанного роданида совершенно идентично строению хлорида Пейроне и что, следовательно, поскольку мы считаем строение указанного хлорида выражаемым цис-формулой $\left[\begin{smallmatrix} Cl & NH_3 \\ Cl & NH_3 \end{smallmatrix} \right]$, постольку же (с той же степенью достоверности) мы можем выразить строение полученного из $K_2[Pt(SCN)_4]$ и NH_3 роданида состава $Pt_2NH_3(SCN)_2$ формулой $\left[\begin{smallmatrix} SCN & NH_3 \\ SCN & NH_3 \end{smallmatrix} \right]$.

Приведенная формула подтверждается также определением молекулярной электропроводности водного раствора данной соли, произведенным при 25° и давшим следующий результат:

при $v = 1000$, $\kappa = 1,91 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 1,91$ mho
при $v = 2000$, $\kappa = 2,11 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 4,22$ mho.

Соединение, таким образом, является типичным неэлектролитом. Очень любопытно при этом, что молекулярная электропроводность ацетоновых растворов этой соли того же порядка: так,

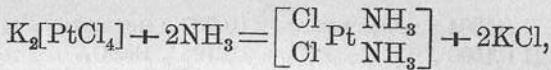
при $v = 125$, $\kappa = 17,1 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 2,12$ mho,
а при $v = 250$, $\kappa = 8,92 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 2,23$ mho;

удельная электропроводность ацетона, служившего при этих опытах, составляла $0,59 \cdot 10^{-6}$.

Если нагревать сухую соль в открытом капилляре для определения точки плавления, то около 120° отмечается начало изменения вещества (покраснение). Около $123-124^\circ$ веще-

ство плавится с разложением, причем образуется уже описанный Бектоном красный сироп. Реакция эта весьма характерна для плато-цис-диамин-дироданида и может служить для отличия его от соответствующего транс-изомера. Физические и химические свойства цис и транс $\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$ для большей наглядности сопоставлены в таблице I (стр. 135).

Полученные результаты показывают, что и в случае $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ действие NH_3 приводит к образованию цис-соединения, т.е. закономерность Пейроне оказывается приложимой и в данном случае, как и в случае $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{K}_2[\text{PtJ}_4]$. По сравнению с действием NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, реакция с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ представляет, однако, некоторые интересные особенности. Как известно всякому работавшему в данной области, действие NH_3 на растворимые хлороплатиниты ведет к одновременному получению целого ряда продуктов. Основная реакция образования соли Пейроне, протекающая по ур-ю:



всегда сопровождается дальше идущим действием NH_3 , причем получается $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Эти последние хлориды, комбинируясь с еще не успевшим прореагировать $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, дают $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}]_2$ $[\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{PtCl}_4]$ (зеленая соль Магнуса), вследствие своей трудной растворимости выпадающие и загрязняющие хлорид Пейроне. Поэтому, для того, чтобы по возможности увеличить выход хлорида Пейроне и уменьшить количество продуктов с большим содержанием NH_3 , приходится прибегать к созданию специальных условий (постепенное приливание NH_3 , сильное размешивание, охлаждение и т. п.). Наоборот, когда мы действуем NH_3 на роданоплатинит, выход цис-дироданида оказывается почти количественным, даже если вести реакцию без всякого охлаждения и при избытке NH_3 ; ионы $[\text{Pt}4\text{NH}_3]$ и $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{SCN}]$ при этом не образуются в сколько-нибудь заметных количествах; вместе с тем, реакция протекает чрезвычайно быстро и легко. Объясняется это явление, с одной стороны, меньшей растворимостью цис-дироданида по сравнению с хлоридом Пейроне, с другой же стороны, по-видимому тем, что в $[\text{PtCl}_4]$ разница в прочности связи отдельных попарно расположенных хлоров гораздо менее выражена, нежели в $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$.

Действие KSCN на $\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right]$.

Для получения транс-диамин-дироданида 1 г хлорида 2-го основания Рейзе нагревался до кипения с 0,65 г KSCN. Постепенно все переходит в раствор с желтым цветом. Как слишком продолжительного кипчения, так и большого избытка против теории KSCN следует избегать, так как в этом случае может иметь место побочная реакция действия KSCN не только на атомы хлора, но и на NH₃. Нагретый до кипения желтый раствор пропускался через фильтр для отделения от небольшого, количества буровато-красной мути. Из раствора при охлаждении немедленно выпадают прекрасно образованные золотисто-желтые кристаллы, под микроскопом имеющие вид больших табличек или таблитчатых сростков. Вещество это, будучи перекристаллизовано из ацетона, дало при анализе цифры, вполне отвечающие составу [Pt2NH₃(SCN)₂].

I 0,1804 г вещества дали 0,0737 г металлич. Pt;	
II 0,1590 „ „ „ „ „ BaSO ₄ .	

Вычислено для [Pt2NH ₃ (SCN) ₂]:	Найдено:
% Pt	56,51
% S	18,57

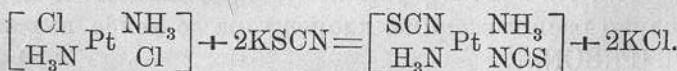
При действии тиомочевины в слабо-уксусно-кислом растворе (реакция ведется при слабом нагревании совершенно так же, как описано для случая цис-изомера) соль быстро переходит в раствор. Из почти бесцветного раствора прибавлением крепкой HCl на холода выделены снежно-белые кристаллы смешанного соединения [Pt2NH₃2CS(NH₂)₂]Cl₂.

0,1044 г вещества дали 0,0499 г мет. Pt.

Вычислено для [Pt2NH ₃ 2CS(NH ₂) ₂]Cl ₂ :	Найдено:
% Pt	43,14

43,01

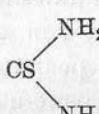
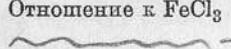
Тем самым может считаться установленным, что продукт действия KSCN на хлорид второго основания Рейзе имеет строение, соответствующее этому последнему, т.-е., по Вернеру, строение транс. Соответствующее уравнение превращения:



Уместно здесь же заметить, что вообще на платиново-аммиачных соединениях реакции взаимного замещения комплексно-связанных кислых остатков или радикалов другими, как правило, протекают с сохранением стерео-конфигурации исходных продуктов. Этим платиново-аммиачные соединения выгодно отличаются от соединений кобальта, у которых реакции замещения часто приводят к получению смеси цис-транс-изомеров. По своим физическим и химическим свойствам транс-изомер $\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$ весьма резко отличается от цис-продукта (см. таблица I).

ТАБЛИЦА I

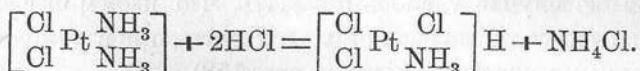
Свойство	Цис-изомер	Транс-изомер
Цвет	Светло-желтый с зеленоватым оттенком.	Золотисто-желтый.
Растворимость в воде при 20°	0,179 г в 100 г раствора.	0,099 г в 100 г раствора.
Растворимость в ацетоне	Очень легко растворимо.	Значительно труднее растворимо.
Электропроводность водн. раствора при 25°	$\mu_{10} = 1,91 \text{ mho}$. $\mu_{2000} = 4,22 \text{ mho}$.	$\mu_{1500} = 4,97 \text{ mho}$.
Электропроводность ацетонового раствора при 25°	$\mu_{125} = 2,12 \text{ mho}$. $\mu_{250} = 2,23 \text{ mho}$.	$\mu_{125} = 0,84 \text{ mho}$. $\mu_{250} = 0,86 \text{ mho}$.
Средний молекул. вес, определенный в ацетоновом растворе	322.	314.
Отношение к нагреванию сухого вещества	Начало изменения (покраснение) при $ca 120^\circ$. Образование красного сиропа при $123^\circ - 124^\circ$.	Разлагается лишь при 165° . Разложение сопровождается редукцией до металла.
Отношение к нагреванию водного раствора	Разлагается, как при кипячении, так и при длительном нагревании с выделением NH_3 и выпадением аморфного буро-желтого вещества.	Не изменяется. Вещество может быть перекристаллизовано из горячей воды.

Свойство	Цис-изомер	Транс-изомер
Отношение к 	Образует $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$	Образует $[Pt_2NH_3^+2CS(NH_2)_2]Cl_2$
Отношение к $FeCl_3$ 	Родановой реакции нет; желтое окрашивание.	То же.
Отношение к $AgNO_3$ в водн. растворе	Выпадает великолепно-кристаллизующееся в желтых табличках соединение $Pt_2NH_3^+(SCN)_2 \cdot AgNO_3$	Выпадают желтоватобелые продукты при соединения более сложного состава.
Отношение твердого вещества к нагреванию с $NaOH$	При нагревании разлагается с выделением NH_3 .	Выдерживает продолжительное кипячение

Из этой таблицы можно прежде всего усмотреть, что оба соединения являются неэлектролитами, как то и требуется по теории Вернера¹⁾. Если при этом на хлоридах Пейроне и 2-го основания Рейзэ наблюдается заметное возрастание электропроводности во времени, связанное с гидролизом исходных веществ и заменой во внутренней сфере хлора водой, то здесь этого не наблюдается, т. к. родан гораздо более прочно связан с Pt, чем хлор. Транс-изомер отличается по сравнению с цис-изомером гораздо большей устойчивостью, как по отношению к сухому нагреванию, так и к нагреванию в растворе. При этом весьма существенно, что менее устойчивый цис-изомер отнюдь не проявляет тенденции к переходу в более устойчивую транс-форму. Непосредственная изомеризация геометрически изомерных плато-солей, повидимому, вообще не осуществима. В этом их значительное и важное отличие от многих изомерных кобальтиаков. Неустойчивость цис-изомера, повидимому, связана (по

1) Интересно сравнить приведенные в таблице величины молекулярной электропроводности ацетоновых растворов диамин-дироданидов с соответствующими величинами для ацетоновых растворов роданидов щелочных металлов: так напр., для $NaCNS \mu_{200} = 84,4 \text{ mho}$. Для $KCNS$ и NH_4CNS получаются цифры того же порядка (Laszcynski, Zeitschr. Elektrochem. 2 55, (1895).

крайней мере отчасти) с меньшей прочностью связи аммиака с платиной. Указания на несколько меньшую прочность связи NH_3 в цис-изомерах по сравнению с транс-соединениями могут быть наблюдаемы уже на некоторых реакциях изомерных хлоридов. Так, соль Пейроне способна при продолжительном нагревании с концентрированной HCl отдавать одну молекулу NH_3 с образованием кислоты Коссы по ур-ию:



Хлорид 2-го основания Рейзе в тех же условиях не отдает NH_3 . На изомерных нитритах эта меньшая прочность NH_3 оказывается уже более явно, так, напр., часть NH_3 соединения $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{N} & \text{NH}_3 \\ \text{O}_2\text{N} & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right]$ способна отрываться при перегонке указанного соединения с водяным паром¹⁾.

Далее, данные таблицы указывают на меньшую растворимость транс-изомера, по крайней мере в испытанных пока растворителях. Указанные отношения (большая устойчивость и меньшая растворимость транс-соединения) вполне гармонируют с имеющимися в литературе указаниями на нормальные различия в свойствах геометрических изомеров вообще. Что же касается окраски, то здесь более устойчивый транс-изомер окрашен несколько интенсивнее аналога соли Пейроне. Для хлоридов $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, как известно, наблюдается обратное соотношение. Мы увидим ниже и на пиридиновых производных, что чистые препараты цис- $\text{Pt}2\text{Py}(\text{SCN})_2$ лишь слабо-желтоваты, тогда как транс-соль определенно желтого цвета. Если принять, вдобавок, во внимание более сильную окраску транс- $[\text{Pt}2\text{PyCl}_2]$, по сравнению с почти бесцветным цис-изомером, то легко убедиться, что, повидимому, окраска и конфигурация геометрически изомерных плато-солей не связаны какой-либо простой зависимостью, по крайней мере, поскольку это относится к цвету твердых солей. Изучение спектров поглощения изомерных дироданидов в разных растворителях, быть может, позволит ближе подойти к данному вопросу.

Большой интерес представляет различие химических свойств изомеров. Для хлоридов $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ известны, в сущ-

1) Чугаев и Кильтынович, loc. cit.

ности, две реакции, приводящие при изомерных исходных веществах к различным продуктам: 1) действие на изомерные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]_2$ аминов, причем образуются изомерные же соли тетраминового типа $[\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{A}]X_2$; 2) действие тиомочевины, дающей, как известно, в случае цис-изомера полное вытеснение всех заместителей внутренней сферы и замену их тиомочевиной а в случае транс-продуктов, лишь замещение кислых групп. В данном же случае удалось показать, что изомерные диаминдираданиды дают также различные продукты при взаимодействии с серебряными солями (см. ниже стр. 158).

Указанные на соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ соотношения между пространственным строением и свойствами побудили меня получить и изучить соответствующие пиридиновые производные.

Плато-цис-дипиридин-дираданид $\left[\begin{smallmatrix} \text{Py} & \text{Pt} & \text{SCN} \\ \text{Py} & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right]$ был приготовлен, по аналогии, действием теоретического количества Ру на водный раствор $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. Раствор 1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в 20 кб. см воды прибавлен по каплям, при постоянном взбалтывании, к 1 г KSCN в 5 кб. см воды. Все разбавлено еще 10—15 кб. см воды. Раствор подогревался на водяной бане, как описано выше при аммиачном производном. К охлажденному раствору прибавлено 0,5 кб. см Ру в 10 кб. см воды. Раствор сразу же мутится, затем постепенно выпадает объемистый желтовато-белый кристаллический осадок, под микроскопом — ветвистые жилковатые сростки. Выход — почти теоретический. Растворимость в воде чрезвычайно мала, хотя все-же превышает растворимость соответствующего транс-изомера. Соль легко растворима в CH_3OH и может быть перекристаллизована из него (спирт при этом не следует доводить до кипения). Нагревать надо осторожно, ибо соль плавится. Влажная соль на воздухе слабо пахнет пиридином.

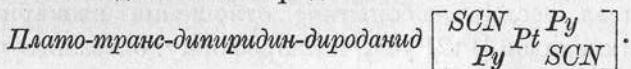
Анализ соли, перекристаллизованной из CH_3OH , промытой эфиром и высушенной в эксикаторе над H_2SO_4 , дал следующий результат:

I 0,1499 г вещества дали 0,0616 г мет. Pt и 0,1558 г BaSO_4
II 0,1190 „ „ „ 0,0449 „ мет. Pt.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{SCN})_2]$: Найдено:

% Pt	41,58	41,1; 41,98
% S	13,66	14,28

Под действием тиомочевины получены характерные желтые иглы $[Pt4CS(NH_2)_2]Cl_2$, чем и подтверждается конфигурация цис. Соль растворима в целом ряде органических жидкостей: кроме уже упомянутого CH_3OH она довольно хорошо растворяется в ацетоне, хлороформе, бромоформе, пиридине; в эфире соль не растворима. $Pt2Py(SCN)_2$ -цис очень легко подвергается разложению с потерей пиридина: уже было указано, что даже при обычной температуре влажная соль медленно теряет пиридин. При нагревании в капилляре соль при 97° — 99° плавится в прозрачную желтую жидкость; при дальнейшем нагревании (до 100° — 105°) жидкость эта становится непрозрачной, напоминающей яичный желток; еще большее повышение температуры вызывает побурение вещества. Красного сиропа, получающегося при нагревании $[Pt2NH_3(SCN)_2]$ -цис, а также $[PtEn(SCN)_2]$ (см. ниже), в этом случае отмечено не было. Уже при слабом нагревании с 20% раствором $NaOH$ вещество разлагается с выделением пиридина.



Для получения этого соединения я воспользовался методом, по существу аналогичным способу получения транс-дихлоридов: нагреванием соответствующих тетраминовых солей типа $[Pt4A]X_2$ с концентрированной HCl . Реакция внедрения родана во внутреннюю сферу на место пиридина идет с очень большой легкостью, что понятно, если принять во внимание, с одной стороны, сильно выраженную тенденцию роданато-группы к непосредственному сочетанию с платиной и, с другой стороны, то обстоятельство, что связь пиридина с Pt гораздо слабее, нежели связь аммиака. Поэтому реакция, требующая в случае $[Pt4NH_3]Cl_2$ длительного и упорного нагревания с HCl удельного веса 1,19, протекающая, однако, уже гораздо легче с $[Pt4Py]Cl_2$, идет в случае $[Pt4Py](SCN)_2$ с сугубой легкостью. Самая реакция производилась в следующих условиях: 0,7 г цис-дипиридин-дихлорида $[Pt2PyCl_2]$, приготовленного по Иергенсену, нагревались на водяной бане при постоянном помешивании с небольшим избытком против теории пиридина в 10—15 кб. см воды. После 20-ти минутного нагревания все переходит в раствор. Избыточный пиридин нейтрализован парой капель крепкой HCl , после чего прибавлен раствор 0,6 г $KSCN$ в 2—3 кб. см воды. При этом имеет место выпадение великолепных, прозрачных,

бесцветных кристаллов ($[Pt_4Py](SCN)_2$?). Кристаллы эти легко вновь переводятся в раствор разбавлением водой. Примерно, получасового нагревания на водяной бане или же нескольких минут кипения достаточно для выделения кристаллического желтого вещества, которое и представляет собой искомый продукт. Будучи отфильтровано на воронке Бюхнера, вещество это — лимонно-желтого цвета.

0,1175 г вепц. дали 0,0491 г Pt и 0,1182 г $BaSO_4$.

Вычислено для $[Pt_2Py(SCN)_2]$: Найдено:

% Pt	41,58	41,79
% S	13,66	13,82

Оно чрезвычайно трудно растворимо в холодной воде: определение растворимости при 20° дало содержание около 0,009 г вещества на 100 г раствора; несколько больше при нагревании; сравнительно трудно растворимо также в CH_3OH и в ацетоне, но зато довольно легко растворяется в $CHCl_3$ и $CHBr_3$; оно также слегка растворимо в бензоле. A. Hantzsch недавно описал весьма любопытное отношение изомерных дипиридин-дихлоридов $[Pt_2PyCl_2]$ к хлороформу: оказалось, что транс-изомер более растворим в $CHCl_3$, нежели цис-продукт, что, вообще говоря, является довольно редким явлением в химии комплексных соединений¹⁾. В связи с этим представляло интерес определение растворимости в хлороформе соответствующих роданидов. Оказалось, однако, что роданиды ведут себя в этом отношении нормально: в 100 г раствора, насыщенного при $14,2^\circ$, содержится 2,18 г цис- $[Pt_2Py(SCN)_2]$; транс-соединение почти вдвое менее растворимо: в 100 г раствора, насыщенного при $14,2^\circ$, содержится всего лишь 1,21 г соли.

Для определения конфигурации, как и во всех случаях, был применен тиомочевинный способ. По аналогии, здесь следовало ожидать вытеснения только кислых радикалов и образования соединения $\left[\begin{smallmatrix} (NH_2)_2CS & Py \\ & Pt \\ Py & SC(NH_2)_2 \end{smallmatrix} \right] Cl_2$.

Действительно, обработка $Pt_2Py(SCN)_2$ -транс в обычных условиях раствором избытка тиомочевины постепенно приводит к полному растворению исходного вещества. Растворение идет несколько труднее (медленнее?), нежели в случае аммиачного аналога. Под действием HCl из охлажденного раствора выпадают тяжелые белые призматические кристаллы.

¹⁾ Hantzsch. Ber. 59, 2761 (1926).

Анализ вещества, высушенного в термостате при 110°:

0,1434 г веш. даёт 0,0484 г мет. Pt.

Вычислено для $[Pt_2Py2CS(NH_2)_2]Cl_2$: Найдено:

% Pt	33,88	33,75
------	-------	-------

Соль кристаллизуется с молекулой воды, которая удерживается в экскаторе над H_2SO_4 .

Будучи нагреваем в капилляре, $[Pt_2Py(SCN)_2]$ -транс начинает обнаруживать признаки некоторого потемнения лишь около 145°. При 151—152° — определенное побурение. Около 167—168° — полное разложение вещества с образованием красного сиропа. Таким образом и здесь транс-изомер гораздо термостабильнее цис-соединения. Соответственно, транс-изомер не обнаруживает выделения пиридина даже при нагревании до кипения с раствором 20% NaOH.

Плато-этилендиамин-дироданид $\left[\begin{smallmatrix} CH_2NH_2 & Pt & SCN \\ CH_2NH_2 & SCN \end{smallmatrix} \right]$.

Приведенные данные, полученные при изучении амиачного и пиридинового роданидов, ясно показывают, что в цис-соединениях типа $\left[\begin{smallmatrix} A & Pt & SCN \\ A & SCN \end{smallmatrix} \right]$, где A — амиак или пиридин, т.е., вообще говоря, амин с координационной емкостью, равной единице, амины удерживаются в отличие от транс-изомеров сравнительно слабо и притом подобные соединения тем неустойчивее (в смысле потери амина), чем менее выражена у данного амина способность комплексно сочетаться с атомом двухвалентной платины. Так как нам известно, что этилендиамин, координационная емкость которого равна 2, обладает способностью давать весьма прочные и характерные соединения $[PtEnX_2]$, где X — галоид или нитро-группа, то желательно было получить соответствующий дироданид для изучения его устойчивости, как термической, так и по отношению к различным реагентам. Способом получения служило взаимодействие раствора теоретического количества этилендиамин-моногидрата с $K_2[Pt(SCN)_4]$, согласно ур-ию: $K_2[Pt(SCN)_4] + En = [PtEn(SCN)_2] + 2KSCN$. Реакция идет очень быстро: сразу же по прибавлении диамина раствор мутится и выпадает великолепно кристаллизующееся в ветвящихся иглах светло-желтое вещество. Соль может быть перекристаллизована из кипящей воды; водный раствор зеленоватого цвета. На холodu вещество довольно трудно растворимо в воде: при 20° в ста частях раствора

содержится всего лишь 0,069 г соли. В кипящей воде растворимость значительно больше. Вещество довольно хорошо растворимо уже на холода в метиловом спирту, а также в ацетоне, что позволило определить в этом последнем растворителе его молекулярный вес. Данные анализа вещества, перекристаллизованного из воды:

I 0,1275 г вещества дали 0,1614 г BaSO_4

II 0,0924 „ „ „ 0,0486 „ мет. Pt.

Вычислено для $[\text{PtEn}(\text{SCN})_2]$: Найдено:

% Pt	52,56	52,67
% S	17,23	17,39

Соединение это весьмаочно; оно не только может быть перекристаллизовано из кипящей воды, но выдерживает также без изменений сухое нагревание до 170° (при этой температуре получается красный сироп). По устойчивости оно, таким образом, примыкает к транс-дироданидам. Мы имеем здесь новый яркий пример стабилизации неустойчивого соединения под влиянием циклической группировки.

Соединение это, как циклическое, должно иметь строение цис. Действие на него тиомочевины быстро и легко приводит к характерному для цис-соединения тетра-тиомочевинному производному $[\text{Pt}_4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$.

Плато-тетрамин-дироданид $[\text{Pt}_4\text{NH}_3](\text{SCN})_2$

впервые получен и описан Клеве¹⁾. Он был мною приготовлен смешением концентрированных растворов $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и KSCN . $[\text{Pt}_4\text{NH}_3](\text{SCN})_2$ при этом выделяется в виде прозрачных чуть-чуть желтоватых призматических кристаллов. Промытое сначала водным CH_3OH , затем эфиром и выдержанное в течение суток в эксикаторе над H_2SO_4 соединение дало при контрольном определении платины цифру, отвечающую безводной соли: 0,0889 г вещества дали 0,0452 г мет. Pt.

Вычислено для $[\text{Pt}_4\text{NH}_3](\text{SCN})_2$: Найдено:

% Pt	51,43	51,42
------	-------	-------

Клеве описал соль, как кристаллизующуюся с одной молекулой воды.

Водный раствор дает положительную родановую реакцию с FeCl_3 , белый хлопьевидный осадок с AgNO_3 и характерные кристаллы соли Магнуса с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Указанными реакциями

¹⁾ Cleve, loc. cit.

вполне подтверждается распадение данной соли на ионы $[Pt4NH_3]^{+++}$ и $2 SCN^-$. С этим также вполне гармонируют полученные цифры молекулярной электропроводности, а именно, при 25°

$$\mu_{491} = 266,2 \text{ mho}, \mu_{982} = 273 \text{ mho}.$$

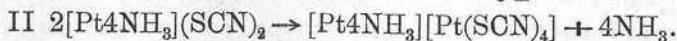
Соответственные величины для $[Pt4NH_3]Cl_2$ при близких разведениях составляют

$$\mu_{512} = 273,6 \text{ mho} \text{ и } \mu_{1024} = 279,2 \text{ mho}.$$

Если подвергать $[Pt4NH_3](SCN)_2$ сухому нагреванию в трубке, то начало видимого изменения вещества (порозование) отмечается при $127-128^\circ$. При $132-134^\circ$ вещество определено желтовато-красного цвета. Нагревание доводилось до $140-145^\circ$; полученный красновато-бурый продукт сильно пахнет аммиаком. Продукт реакции растворяется в кипящей воде; из фильтрата мгновенно выпадают розово-красные игольчатые кристаллы, по всем признакам представляющие собой $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$. Превращение протекает в указанных условиях почти количественно. Образование $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ может быть выражено лишь следующим уравнением:

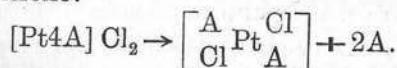


Транс-дироданид при этой реакции, видимо, не образуется. Если же нагревать до кипения разбавленный водный раствор $[Pt4NH_3](SCN)_2$ с избытком KSCN (напр., 0,3 г соли в 5 кб. см воды — 3 г KSCN в 3 кб. см воды), то раствор становится желтым и из него постепенно выпадают два сорта кристаллов: транс-дироданид $\left[\begin{smallmatrix} H_3N & SCN \\ SCN & NH_3 \end{smallmatrix} \right]$ (преобладающий продукт) и $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ (в меньшем количестве). Вещества эти могут быть разделены, благодаря легкой растворимости транс-дироданида в кипящем CH_3OH . Таким образом, при нагревании водного раствора $[Pt4NH_3](SCN)_2$ в присутствии избытка KSCN имеют место реакции, протекающие по уравнениям:



Только что указанное отношение плато-тетрамин-дироданида к нагреванию в разных условиях представляет значительный интерес с точки зрения уже упоминавшихся во введе-

нии закономерностей Пейроне и Иергенсена, определяющих возникновение геометрически изомерных платосолей. Мы уже могли убедиться выше, что закономерность Пейроне, требующая образования соединений цис-конфигурации при действии аммиака, аминов и т. п. на соединения $K_2[PtX_4]$, оказывается строго выдержанной для случаев $X = SCN$, как это можно было вполне отчетливо показать с помощью закономерности акад. Н. С. Курнакова. Но если, таким образом, эти 2 только что упомянутых правильности (Пейроне и Н. С. Курнакова) оказались независящими ни от характера амина, ни от характера кислого остатка, то этого нельзя сказать о так называемой закономерности Иергенсена, устанавливающей образование транс-продуктов при действии кислот или высокой температуры на плато-тетрамины типа хлорида первого основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$ по схеме:



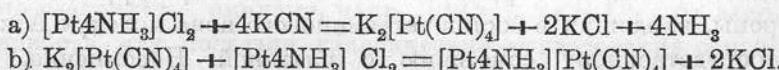
Для хлористых солей с 4-мя одинаковыми, а также с попарно-различными аминами, напр. $[Pt2NH_32Py]Cl_2$, эта закономерность, как показали классические исследования самого Иергенсена, соблюдается всегда, причем соединения типа цис, напр. $\left[\begin{matrix} NH_3 & Pt & Py \\ NH_3 & Py & Py \end{matrix} \right]Cl_2$, дают под действием HCl смешанные транс-нейтралиты $\left[\begin{matrix} NH_3 & Pt & Cl \\ Cl & Py & Py \end{matrix} \right]$, между тем как изомерные транс-тетрамины $\left[\begin{matrix} NH_3 & Pt & Py \\ Py & NH_3 & Py \end{matrix} \right]Cl_2$ дают в тех же условиях смесь $\left[\begin{matrix} Cl & Pt & Py \\ Py & Cl & Cl \end{matrix} \right]$ и $\left[\begin{matrix} Cl & Pt & NH_3 \\ H_3N & Cl & Cl \end{matrix} \right]$. Как уже показал Л. А. Чугаев, закономерность Иергенсена может не выполняться, если оба входящие в комплекс амина значительно разнятся по способности удерживаться при платине. Возьмем, действительно, соединение типа $\left[\begin{matrix} A & Pt & A_1 \\ A & A & A_1 \end{matrix} \right]Cl_2$ или $\left[\begin{matrix} A & Pt & A_1 \\ A_1 & Pt & A \end{matrix} \right]Cl_2$, в которых молекулы A будут гораздо более прочно связаны с центральным атомом, нежели молекулы A_1 . Разумеется, что в этом случае внедрение хлора во внутреннюю сферу будет в первую очередь направляться по линии наименьшего сопротивления, т.е. на замещение A_1 , и, таким образом, из транс-тетрамина возникнет в качестве преобладающего, или

даже единственного продукта соль $\left[\begin{smallmatrix} A & Pt & Cl \\ Cl & Pt & A \end{smallmatrix} \right]$ вместо смеси $\left[\begin{smallmatrix} A & Pt & Cl \\ Cl & Pt & A \end{smallmatrix} \right]$ и $\left[\begin{smallmatrix} Cl & Pt & A_1 \\ A_1 & Pt & Cl \end{smallmatrix} \right]$, а цис-тетрамин дает отщепление рядом стоящих слабо-связанных групп, причем вместо теоретически ожидаемого соединения $\left[\begin{smallmatrix} A & Pt & Cl \\ Cl & Pt & A_1 \end{smallmatrix} \right]$ получится соль Пейроне $\left[\begin{smallmatrix} A & Pt & Cl \\ A & Pt & Cl \end{smallmatrix} \right]$. Подобные случаи были, действительно, наблюдены Л. А. Чугаевым в сотрудничестве с М. С. Сканави-Григорьевой и В. В. Лебединским на примере соединений, где $A = NH_3$, а $A_1 =$ гидразин или CH_3CN^1 .

В указанных случаях извращение закономерности Иергенсена имело место вследствие большой разницы в прочности связи *двух различных аминов* с платиной. Теоретически, однако, можно ожидать возникновения аномальных продуктов и в иных случаях, а именно, при наличии значительной разницы в тенденции, с одной стороны, кислого остатка X , с другой же стороны, входящих в состав тетраминового иона молекул A к непосредственному сочетанию с платиной. Несомненно, что все вообще группы, как кислые, напр. SCN , CN , NO_2 , Br , Cl , так и нейтральные или основные, напр. NH_3 , Py , Hx и т. д., обладают, независимо от электрохимического характера, большей или меньшей тенденцией к комплексообразованию. Судить о приблизительной величине этой тенденции можно, между прочим, наблюдая относительное количество *продуктов взаимодействия* при реагировании *эквивалентных масс*. Если мы, напр., смешаем одну молекулу $K_2[PtCl_4]$ с 4 молекулами KCN , $KSCN$, KNO_2 или KJ , то имеет место практически количественное замещение атомов хлора соответствующими остатками. Наоборот, смешение одной молекулы $K_2[PtX_4]$, где $X = SCN$, CN , NO_2 или J , с 4 молекулами KCl не дает видимого замещения. Требуется весьма значительное повышение активной массы иона хлора, чтобы обнаружить видимое смещение равновесия. Совершенно также, напр., NH_3 при прочих равных условиях более прочно сочетается с платиной, нежели хлор, ибо замещение хлора аммиаком идет очень легко уже на холоду

1) Чугаев и Сканави-Григорьева. Изв. Института по изуч. платины и др. благ. мет. Вып. 1. Tschugaew et Lebedinski C. R. 161, 563 (1915).

при смешении эквивалентных количеств $K_2[PtCl_4]$ и NH_3 , причем образуются соли Пейроне, Клеве и даже 1 осн. Рейзе. Между тем, если смешать плато-тетрамин-хлорид с KCl , $NaCl$, даже с HCl уд. веса 1,19, замещение NH_3 хлором не идет. Для того, чтобы его вызвать, нужно долго кипятить $[Pt4NH_3]Cl_2$ с концентрированным HCl . Более активные, в смысле комплексообразования, кислотные остатки легче вытесняют NH_3 из тетраминового соединения как в водном растворе, так и при сухом нагревании. Циан и родан как-раз очень склонны к комплексообразованию вообще и с Pt в частности. Относительно циана уже из литературы известно, что, напр., действие KCN на $[Pt4NH_3]Cl_2$, вместо образования $[Pt4NH_3](CN)_2$ с последующим переходом в цианид 2 осн. Рейзе $\left[\begin{smallmatrix} CN & Pt & NH_3 \\ H_3N & CN & CN \end{smallmatrix} \right]$ (как должно было бы быть если бы соблюдалась закономерность Иергенсена), приводит, как показал еще Бектон, к образованию аналога соли Магнуса, т.-е. $[Pt4NH_3][Pt(CN)_4]^1$. Реакция, очевидно, идет так:



Можно думать, что те изменения в прочности связи отдельных аммиаков, которые имеют место в случае нормального протекания реакции Иергенсена с HCl и которые определяют замещение диагонально-расположенных аминов, не играют, в случае циана, а также родана, существенной роли, именно благодаря чрезвычайно сильно выраженной тенденции этих остатков к сочетанию с платиной.

Дальнейшие опыты по выяснению механизма термических превращений комплексов типа $[Pt4A]X_2$, при разных A и X, производятся в настоящее время.

Координационные полимеры соединений $Pt2A(SCN)_2$.

Согласно теории Вернера, мы вправе ожидать существования следующего ряда производных роданистой платины: $K_2[Pt(SCN)_4]$, $K[PtNH_3(SCN)_3]$, $[Pt2NH_3(SCN)_2]$ - cis и -trans, $[Pt3NH_3SCN]SCN$ и $[Pt4NH_3](SCN)_2$. Соответственные ряды должны иметь место и при замене NH_3 иными аминами. Комбинированием указанных комплексных ионов теоретически

¹⁾ Buckton. Ann. der Chem. und Pharm. **78**, 328 (1851).

должны получаться, кроме двух изомерных соединений $[Pt_2NH_3(SCN)_2]$, еще 4 координационных полимера того же состава, а именно:

- 3) $[Pt_4NH_3][Pt(SCN)_4]$
4) $[Pt_3NH_3SCN][PtNH_3(SCN)_3]$ } димеры
и
5) $[Pt_3NH_3SCN]_2[Pt(SCN)_4]$ } тримеры.
6) $[Pt_4NH_3][PtNH_3(SCN)_3]_2$

Соединение (3) должно быть аналогом зеленой соли Магнуса, остальные же три представляют собой комбинации комплексных ионов, отвечающих роданистым производным солей Клеве и Косса. В литературе имеются указания на существование соединения $[Pt_4NH_3][Pt(SCN)_4]$, а также роданида Коссы K $[PtNH_3(SCN)_3]$. Относительно солей роданато-триаминового ряда я не нашел никаких литературных данных.

Роданато-триамин $[Pt_4NH_3][Pt(SCN)_4]$ описан Бектоном как объемистый мясо-красный осадок, получающийся при сливании растворов $[Pt_4NH_3]Cl_2$ и $K_2[Pt(SCN)_4]$. „Осадок нерастворим в воде и спирту, однако, растворяется в HCl“¹⁾. Я приготовлял это соединение различными способами. Будучи приготовлено по Бектону, оно, вследствие очень быстрого (особенно в концентрированных растворах) образования, действительно получается в виде указанного мясо-красного осадка, весьма мелко-кристаллического. Однако, оно же может быть получено, хотя и не с особенно хорошим выходом, также действием KSCN на соль Магнуса. Реакция велась в следующих условиях: 0,3 г соли Магнуса всыпались в раствор 0,2—0,3 г KSCN в 10—15 кб. см воды и постепенно нагревались на водяной бане. При этом соль Магнуса довольно быстро растворяется, образуя прозрачный желтый раствор, из которого при охлаждении постепенно выпадает великолепно кристаллизующаяся в необычайно тонких, изогнутых иголочках красная соль состава $[Pt_4NH_3][Pt(SCN)_4]$. Выход этой соли составляет около 30—35% теории, считая на взятую в реакцию соль Магнуса.

Контрольное определение платины:

0,0898 г вещества дали 0,0509 г мет. Pt, что соответствует 56,68% Pt; теория для $[Pt_4NH_3][Pt(SCN)_4]$ — 56,51% Pt.

¹⁾ Buckton. Ann. Chem. und Pharm. 92, 289 (1854).

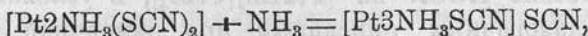
Соединение это, действительно, практически нерастворимо в холодной воде, спирту и в сухом ацетоне. Оно, однако, несколько растворимо в кипящей воде, из которой и может быть перекристаллизовано¹⁾. Водный раствор $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ — зеленоватого цвета. Если прилить к этому раствору раствор $AgNO_3$, то сразу же выпадает светло-желтый аморфный осадок, видимо родано-платинита серебра $Ag_2[Pt(SCN)_4]$. Если, далее, отфильтровать этот осадок и обработать фильтрат HCl для удаления избытка серебра, то пробой с $K_2[PtCl_4]$ обнаруживается зеленая соль Магнуса — указание на то, что соль $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ нормальным образом диссоциирована на ионы $[Pt4NH_3]^{++}$ и $[Pt(SCN)_4]^-$. Весьма любопытно, что соединение это довольно легко растворяется в водном ацетоне. Более детальное исследование растворов $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ продолжается.

$[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ отличается довольно значительной термической устойчивостью; оно без изменения переносит нагревание в открытом капилляре до са 166° ; при достижении указанной температуры красная соль чернеет, разжижается и несколько вздувается. Внешний вид продуктов разложения совершенно напоминает продукты разложения роданида второго основания Рейзе. По данным Л. А. Чугаева и Н. К. Пшеницына, нагреванием удается осуществить деполимеризацию зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3][PtCl_4]$, причем продуктом ее является хлорид 2-го основания Рейзе. Реакция эта идет лишь при температуре около 270° . Я полагал, что может быть удастся осуществить подобную же деполимеризацию и в данном случае; однако, это не удалось, возможно потому, что термическая устойчивость роданида Рейзе оказывается здесь не выше предельной возможной температуры, при которой еще не изменяется исходное соединение $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$, так что температура изомеризации практически не может быть достигнута. Об образовании $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ при нагревании $[Pt4NH_3](SCN)_2$ уже было упомянуто при описании этого последнего соединения. В отличие от $[Pt4NH_3][PtCl_4]$ и $[Pt4NH_3][PtBr_4]$, $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ не представляет никаких ненормальностей в смысле окраски. Ее розово-красный цвет

1) Перекристаллизовывать вещество нужно небольшими порциями, дабы избежать длительного кипчения, ведущего к частичному разложению вещества с образованием аморфных желто-бурых хлопьев.

является естественным следствием комбинации бесцветного иона $[Pt_4NH_3]^{++}$ с красным ионом $[Pt(SCN)_4]^-$. Никаких признаков диморфизма (как, напр., красная и зеленая соль Магнуса) пока не замечено.

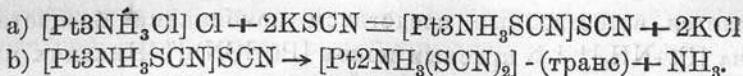
Координационные полимеры $Pt_2NH_3(SCN)_2$, производящиеся от солей типа Косса и Клеве, пока остаются неизвестными. Соль Косса состава $K[PtNH_3(SCN)_3]$ была описана самим Косса, как аморфный бурый осадок, получающийся при действии KSCN на соответствующий хлорид. Соль эта пока ближе мною не изучалась. Что же касается соли типа Клеве, т.-е. моно-роданато-триамина $[Pt_3NH_3SCN]X$, то я неоднократно пытался получить соли этого ряда как действием аммиака на изомерные диамин-диорданиды, следовательно, по уравнению:



так и действием KSCN на хлорид $[Pt_3NH_3Cl] Cl$, а также на хлоро-платинит $[Pt_3NH_3Cl]_2 [PtCl_4]$, однако, пока безуспешно. Принимая во внимание значительное лабилизующее влияние родана, проявляющееся по отношению к транс-расположенным

заместителям (см. вышеуказанную неустойчивость $\left[\begin{smallmatrix} H_3N & SCN \\ | & | \\ Pt & SCN \\ | & | \\ H_3N & SCN \end{smallmatrix} \right]$),

а также, в особенности, нижеприведенные данные о свойствах сложных платиновых ионов, содержащих одновременно родан и хлор, можно было бы предполагать, на основании аналогии с нитритами, что весьма несимметрично-построенный роданато-триамин будет очень неустойчивым соединением. Быть может, даже самая способность его к существованию проблематична. При вышеуказанных реакциях, действие NH_3 на диорданиды $Pt_2NH_3(SCN)_2$ приводило к $[Pt_4NH_3](SCN)_2$ (выхватить триамин, как промежуточный продукт, в сколько-нибудь ощутимых количествах не удавалось), между тем как действие теоретического количества KSCN на хлорид Клеве, даже при очень слабом нагревании ($30-40^\circ$), вело к образованию транс-диорданида $Pt_2NH_3(SCN)_2$. Приливание раствора KSCN к раствору хлорида Клеве сразу же дает легкое пожелтение, постепенно усиливающееся. На следующий день из раствора выделились прекрасно образованные кристаллы транс-диорданида. Последний был идентифицирован переводом в тиомочевинное производное $[Pt_2NH_3_2CS(NH_2)_2] Cl_2$. Очевидно, процесс протекает следующим образом:



Легкость, с которой при этой реакции возникает трансдиорданид, объясняется очень сильно выраженной тенденцией роданато-группы к непосредственному сочетанию с платиной, с примерами проявления которой мы уже встречались в предыдущем изложении.

Плато-диэтилен-диамин-роданоплатинит $[Pt2En][Pt(SCN)_4]$.

На подобие $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$, соответствующий этилендиаминовый аналог также может быть получен рядом способов, из которых экспериментально осуществлены были два, а именно: обменное разложение $[Pt2En]Cl_2$ с $K_2[Pt(SCN)_4]$, а также действие KSCN на $[Pt2En][PtCl_4]$, в условиях, совершенно аналогичных описанным при амиачной соли. Во втором случае соль получается в виде прекрасно закристаллизованных табличек золотисто-желтого цвета, состав которых в точности отвечает требуемому по теории:

0,0925 г вещества дали 0,0484 г мет. Pt.

Вычислено для $[Pt2En][Pt(SCN)_4]$:

% Pt 52,56

Найдено:

52,82

Выход соли составляет в данном случае около 50% теории. Так же, как и плато-тетрамин-роданоплатинит, $[Pt2En][Pt(SCN)_4]$ практически не растворим в холодной воде и в ацетоне, однако может быть растворен как в кипящей воде, так и сравнительно легко в смеси воды с ацетоном. Раствор окрашен в зеленовато-желтый цвет.

Плато-тетрапиридин-роданоплатинит $[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$, приготовленный согласно уравнению $[Pt4Py]Cl_2 + K_2[Pt(SCN)_4]$, представляет собой мелко-кристаллический буровато-желтый порошок, не растворимый в воде, CH_3OH , ацетоне, $CHCl_3$ и $CHBr_3$ (отличие от соответствующих мономеров).

0,1129 г вещества дали 0,0466 г мет. Pt.

Вычислено для $[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$:

% Pt 41,58

Найдено:

41,28

Обе только что описанные бикомплексные соли представляются аномально-окрашенными: ионы $[Pt2En]^{++}$ и $[Pt4Py]^{++}$ сами по себе бесцветны, в то время как ион $[Pt(SCN)_4]^-$ — красного цвета. Цвет же твердых солей не стоит ни в каком простом отношении к цвету компонентов.