

статью), имел цис-строение не только по причине устойчивости последней нитрогруппы.

### Выводы.

- 1) Два из геометрических изомеров  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$  разделены на оптические антиподы.
- 2) Геометрическая изомерия очень сильно влияет на величину, знак вращения и коэффициент дисперсии.
- 3) Амидореакция сопровождается: переменой знака вращения, появлением или возрастанием эффекта Коттона и повышением абсолютной величины молекулярного вращения.
- 4) Перемена знака вращения (инверсия) протекает с ионной скоростью и вполне обратима.
- 5) Инверсия у триаминов и тетраминов происходит одинаковым образом.
- 6) Трихлор-триамины (транс), при взаимодействии с аммиаком, переходят в цис-дихлор-тетрамины.
- 7) Инверсии от щелочи не происходит у комплексов, не имеющих внутрисферного аммиака.
- 8) Разделены на оптические антиподы  $[\text{EnPyPtNO}_2\text{Cl}_2]\text{OH}$  и  $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ .

(Поступило в редакцию 2 февраля 1927 г.).

---

### О нитритах платины.

И. И. Черняев.

#### Статья IV.

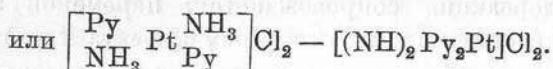
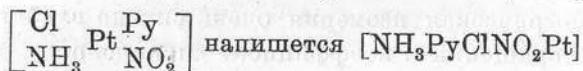
Экспериментальные данные, собранные в настоящей статье относятся ко всем сообщениям, напечатанным мною ранее в Известиях Института<sup>1)</sup>, не были своевременно опубликованы по различным причинам.

Во избежание большого числа клише с изображением октаэдра, занимающих так много места, в настоящей, а также и во всех последующих статьях, я буду придерживаться следую-

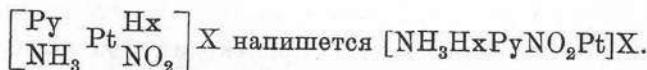
---

<sup>1)</sup> Известия Инст. по изуч. платины и др. благ. металлов, вып. 4, стр. 243 (1926); тоже, вып. 5, стр. 102 и 118 (1927), и две предыдущие статьи в этом выпуске.

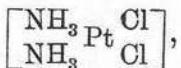
щего способа написания комплексных соединений, вполне позволяющего передать обычной типографской строкой порядок расположения внутрисферных заместителей на вершинах октаэдра или углов квадрата. Сначала, как это уже отчасти и принято<sup>1)</sup>, в квадратных скобках пишутся краевые заместители комплекса, а потом уже центральный атом, напр.,



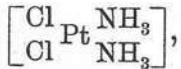
Второе самое существенное условие: при изображении квадрата писать сначала левый нижний заместитель, потом ему противоположный, затем левый верхний и ему противоположный, или другими словами, называть подряд одну координату за другой, например:



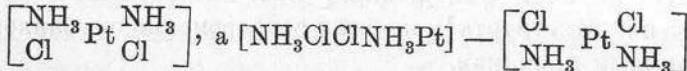
Этих условий вполне достаточно, чтобы передать не только взаимное расположение заместителей, но и его повороты относительно центрального атома, в чем пока нет нужды, но впоследствии может иметь значение. Например, если написано  $[\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{ClPt}]$ , то в пространстве это изобразится



если же  $[\text{ClNH}_3\text{ClNH}_3\text{Pt}]$ , то это соответствует



т.-е. повороту на  $180^\circ$ ,  $[\text{ClNH}_3\text{NH}_3\text{ClPt}]$  будет



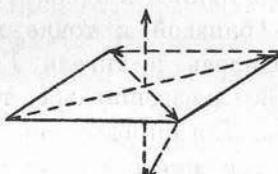
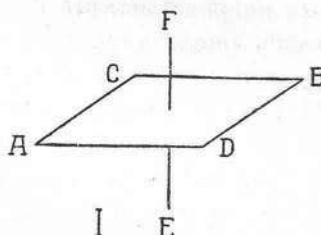
и, наконец,

$[(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Pt}]$  изобразит соль II основания Рейзе  $\left[ \begin{matrix} \text{Cl} & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} & \end{matrix} \right]$ , соль Пейроне произнесется как бис-амин-хлор-платина, а соль

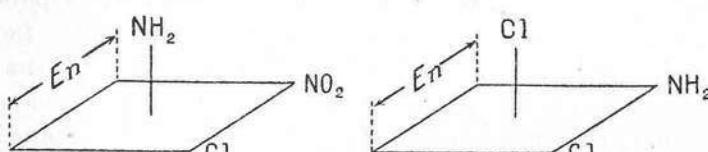
<sup>1)</sup> Ср. статьи Л. А. Чугаева в 1 и 2 выпусках Известий Института по изуч. платины и др. благ. металлов.

Рейзе — дихлор-диамин-платина. Для изображения октаэдра строкой, применяется тот же прием, при чем сначала называются координаты, лежащие в горизонтальной плоскости, начиная с левого ближнего угла, а затем снизу вверх третья, напр., [ABCDEFPt] изобразится чертежом 1. Легко убедиться, что в этом наиболее общем случае, путем перестановки букв в строке, получаются все пятнадцать геометрических изомеров, возможных теоретически. Для циклических комплексов (с одним циклом в молекуле) сначала называется циклообразующий заместитель, а потом два ему противолежащих, напр.,  $[EnNO_2ClClNH_2Pt]$  развертывается в фиг. I чертежа 2;  $[EnNH_2ClNO_2ClPt]$  — в фиг. II;  $[EnNH_2NO_2Cl_2Pt]$  — в фиг. III и

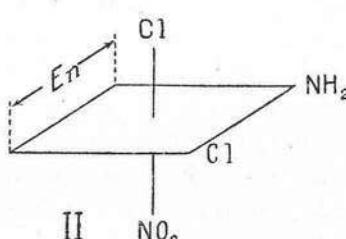
т. д.; для циклических комплексов с двумя циклами одинаково удобно пользоваться прежними обозначениями 1,6 и 1,2 или



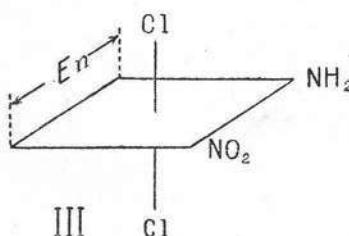
Черт. 1.



I



II



III

Черт. 2.

приставками транс и цис, и никаких преимуществ мой способ написания здесь не имеет.

Помещенные ниже анализы на платину были сделаны путем обычным для соединений, имеющих в своем составе только платину без наличия других металлов. К навеске комплекса прибавлялись три-четыре капли 25% серной кислоты, осторожным нагреванием эта кислота отгонялась, затем тигель прогревался около десяти минут при светло-красном калении, охлаждался и взвешивался. Определение хлора производилось посредством предварительного восстановления комплекса чистым цинком. Обычно употреблялось около 0,5 г цинковых стружек, около 20 кб. см воды и 2,5—3 кб. см 25%-ной серной кислоты. После прекращения выделения водорода, платина отфильтровывалась и хлор осаждался 20 кб. см однопроцентного раствора ляписа в однопроцентной азотной кислоте при температуре близкой к точке кипения воды. Хлористое серебро переводилось в тигель Гуча, сушилось полтора часа при 120—130° и взвешивалось точно через полчаса по прекращении нагрева. Для определения активного хлора к навеске, взятой с расчетом иметь хлористого серебра не менее 0,05 г, приливался избыток ляписа и раствор оставлялся на два часа (все операции производились без нагревания), хлористое серебро определялось в тигле Гуча. Определений азота, к сожалению, я произвести не мог ввиду отсутствия в Ленинграде светильного газа, необходимого для нагрева имеющейся в лаборатории печи для сожжения. Растворимость определялась по методу А. А. Нойеса<sup>1)</sup> в склянках с притертymi пробками, на которые для изоляции от воды термостата надевались резиновые колпачки. Растворы фильтровались через вату и выпаривались на электрической бане приблизительно при 40°. Колебания температуры термостата, емкость которого была около  $\frac{1}{8}$  кб. метра, не превосходили 0,05°. Первая проба бралась через четыре часа после погружения склянки в термостат, вторая через два часа после первой. Определения производились при 20°, эта температура была выбрана, чтобы иметь сравнительные цифры для гидроксиламиновых комплексов, часто легко разлагающихся при повышении температуры, а также и потому, что чаще всего комплексы выделялись мной из раствора при температурах очень близких к 20°. Растворимость выражена в граммах на сто грамм раствора.

1) Ztschr. f. phys. Chemie, 9, 606 (1892).

Определения растворимости выполнил студент Е. М. Пляцкий, за что я приношу ему мою искреннюю благодарность. Определения электропроводности, уже произведенные для многих соединений и подтвердившие в полной мере принятые мною формулы строения и некоторые химические факты, будут опубликованы в особой статье в следующем выпуске Известий Института.

А) Двувалентная платина.

1) Неэлектролиты.

$[(\text{Hx})_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ , динитро-дигидроксиламин-платина, получается, если к насыщенному раствору совершенно чистой соли Александера  $[(\text{Hx})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  прилить на холода избыток нитрита натрия (опыт удается и при нагревании, но при этом иногда наблюдается выделение газообразных продуктов, азота в смеси с его окислами, вследствие распада комплекса, и из раствора невозможно выделить никакого кристаллического индивида). Внешний вид — светло-желтые, почти белые, тонкие, длинные иголочки с шелковистым блеском, значительно легче растворимые в горячей воде по сравнению с холодной. При осторожном нагревании вещество можно перекристаллизовать из воды, но горячие растворы нельзя фильтровать через бумагу, так как происходит, как правило, обильное выделение азота и образуются аморфные темно-коричневые продукты гидролиза, которые, повидимому, каталитически действуют на дальнейший распад комплекса. Выхода близки к теории. Транс-конфигурация соли определяется ее получением из соли Александера, имеющей несомненно транс-строение.

0,0929 г дали 0,0512 г Pt; % Pt = 55,10; теория 55,25%.

0,0808 " 12,7 кб. см N при t = 21,2°

и H (с упр. вод. пара) = 766,6 мм, N = 15,94%; теория = 15,86%.

I 3,0788 г раствора дали остатка 0,0157 г; растворимость = 0,51%.

II 1,5265 " " " 0,0077 " " = 0,50%.

$[(\text{HxNO}_2)_2\text{Pt}]$ , бис-гидроксиламин-нитро-платина,

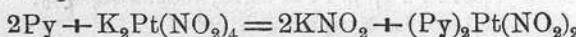
легко получается при действии гидроксиламина на соль Бэзэ,  $\text{K}_2[(\text{CO}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]2\text{H}_2\text{O}$ , но не может быть получена, исходя из платонитрита калия и гидроксиламина, так как гидроксиламин диазотируется и реакция доходит только до образо-

вания соли типа Косса,  $\text{Me}[\text{Hx}(\text{NO}_2)_3\text{Pt}]$ . 2 г соли Везэ нагреваются до кипения с 10 кб. см воды (соль Везэ почти вся растворяется в этих условиях), затем, сняв с огня, прибавляют 0,7 г хлористоводородного гидроксиламина, растворенных в 4 кб. см 10% едкого натра. Сразу же наступает почти полное обесцвечивание первоначально лимонно-желтого раствора; иногда наблюдается небольшое выделение газа. Через 2—3 минуты раствор ставится в воду со льдом и часа через полтора, а иногда скорее, начинается выделение обильного кристаллического осадка в виде сростков иголочек желтого или зеленовато-желтого цвета. Осадок выпадает очень медленно, поэтому рекомендуется оставить раствор на несколько часов в ледяной воде. Промывается осадок тоже ледяной водой. Выхода близки к теории. В горячей воде тело растворимо очень хорошо, крепкие растворы окрашены в зеленовато-желтый цвет. При фильтровании их через бумагу происходит то же самое, что и с изомером транс.

Способом получения соли из циклического соединения определяется ее стереохимическая конфигурация, а кроме того этилендиамин способен замещать оба гидроксиламина с образованием  $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ , что подтверждает принятое строение. Аммиак, реагируя с этой солью, дает  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  (содержание платины, найденное на опыте, 60,62%; 60,31%; 60,33%; 60,75%; теория 60,76%); реакции, описанные мною ранее<sup>1)</sup>, являются побочными, хотя несомненно наблюдаются, и тело



составляет незначительную примесь к главной массе динитрита, не отличимую от нее аналитически, т. к. они разнятся только на два атома водорода. Пиридин дает тело тожественное с полученным по реакции:



(найдено платины в комплексе из  $[(\text{HxNO}_2)_2\text{Pt}]$  — 43,70%; из плато-нитрита — 43,67%; теория — 43,86%).

0,1992 г дали Pt — 0,1102 г; % Pt = 55,22; теория = 55,25%.

I 3,2264 „ раствора дали 0,0755 г остатка; растворимость = 2,23%.

II 4,2975 „ „ „ 0,0960 „ „ „ = 2,23%.

1) Известия Института по изуч. платины и др. благ. мет., вып. 4, стр. 249 (1926).

[ $\text{NH}_3\text{Hx}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ ], амин-гидроксиламин-динитро-платина, получается при действии нитрита натрия на соль [ $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$ ], описанную Л. А. Чугаевым совместно со мной<sup>1)</sup>. Следует взять избыток (процентов двадцать) против теории нитрита натрия, который предварительно растворить в воде, отфильтровав от примесей, с расчетом, чтобы получить приблизительно двадцатипроцентный раствор динитрита. К раствору динитрита, при осторожном нагревании на водяной бане, прибавлять дихлорид, нагревание продолжать пока желтый цвет осадка не перейдет в белый. Если поступить наоборот, т.е. к раствору дихлорида прибавлять нитрит, то выделяется азот и выпадают аморфные желтые продукты, ближе не исследованные. Повидимому, при прибавлении нитрита натрия к дихлориду мимолетно образуется монохлорнитрит, имеющий кислую реакцию, что дает свободную азотистую кислоту, разрушающую действующую на гидроксиламин комплекса; продукты разложения, повидимому, катализируют дальнейший распад и реакция направляется в сторону образования каких-то сложных продуктов гидролиза. Динитрит кристаллизуется в виде бесцветных под микроскопом табличек (в большой массе они окрашены в желтоватый цвет). Выхода от 60 до 80% теории. Конфигурация транс принимается из-за способа получения, так как исходный продукт несомненно имеет транс-конфигурацию.

0,1232 г дали 0,0710 г Pt; % Pt = 57,58; теория = 57,87%.  
I 3,8560 „ раствора дали 0,0210 г остатка; растворимость = 0,59%.  
II 2,8378 „ „ „ 0,0286 „ „ „ = 0,63%.

[ $\text{PyHx}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ ], пиридин-гидроксиламин-динитро-платина, получается, совершенно аналогично предыдущему динитриту, из [ $\text{PyHxCl}_2\text{Pt}$ ] и нитрита натрия. Квадратные крупные таблички белого цвета с чуть желтым оттенком. При осторожном нагреве возможно перекристаллизовать из горячей воды; при быстром охлаждении выпадает в осадок в коллоидном состоянии, иногда очень трудно переходящем в кристаллы. Чтобы избежать коллоида следует охлаждать растворы возможно медленней и предварительно ввести затравки. Выхода очень капризные.

0,1034 г дали 0,0504 г Pt; % Pt = 48,70%; теория = 48,92%.

1) Ibidem, вып. I.

[PyNH<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt], пиридин-амин-динитро-платина, получается при действии нитрита натрия на вдвое большее по весу количество соли Иергенсена [PyNH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Pt]. На 1 г соли следует взять 4 кб. см воды; соль Иергенсена для облегчения перехода в раствор нужно предварительно возможно мельче растереть. При нагревании на водяной бане реакция требует около часу времени. Так как при этом замечается довольно явственный запах пиридина, то нагревание лучше прекратить как только исчезнут желтые кристаллы соли Иергенсена. Обычно они при взбалтывании смеси садятся на дно скорей динитрита, поэтому реакцию выгоднее вести в круглодонном баллоне, так как в нем легче заметить исчезновение желтых кристаллов. По охлаждении кристаллы динитрита отсасываются, отмываются от натровых солей и перекристаллизовываются из горячей воды, при чем на фильтре получаются небольшие количества аморфных примесей. Соединение кристаллизуется в бесцветных коротких призмах. Выход обычно равняется весу взятого в реакцию дихлорида.

0,1800 г дали 0,0660 г Pt; % Pt = 50,77; теория = 50,92%.

I 7,5328 „ раствора дали 0,0085 г остатка; растворимость = 0,11%.

II 6,3424 „ „ „ 0,0082 „ „ „ = 0,13%.

[En(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt], этилендиамин-динитро-платина, получается аналитически чистой при взаимодействии теоретического количества этилендиамина на не слишком разбавленные растворы платонитрита или K<sub>2</sub>[(NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>Pt]; почти моментально, в обоих случаях, появляется обильный осадок, состоящий из длинных призм с шелковистым блеском. Соединение легко перекристаллизовывается из воды. Большинство комплексообразующих реагентов на него не действует. Амины и аммиак оставляют вещество в неизменном виде, в щелочах не происходит повышения растворимости, гидроксиламин и гидразин в кислом растворе не диазотируют нитрогрупп. Этот же комплекс получается обычно с хорошими выходами и при действии этилендиамина на цис-динитриты. Выхода при реакции с платонитритом — 80—90% теории.

0,1124 г дали 0,0629 г Pt; % Pt = 55,96; теория = 56,20%.

0,1068 „ „ 0,0598 „ Pt; % Pt = 55,99; „ 56,20%.

0,1092 „ „ 0,0612 „ Pt; % Pt = 56,04; „ 56,20%.

0,1181 „ „ 0,0659 „ Pt; % Pt = 55,80; „ 56,20%.

(Последние два анализа относятся к комплексу, полученному из цис-динитритов; один из гидроксиламинового, другой из аммиачного).

I 4,3565 г раствора дали 0,0025 г остатка; растворимость = 0,057%.  
II 4,1871 " " 0,0024 " " = 0,058%.

$[(\text{Hx})_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ , дигидроксиламин-нитро-хлор-платина, получается diazотированием в крепких, приблизительно 20—30%, растворах дигидроксиламин-динитро-платины посредством хлористоводородного гидроксиламина, которого нужно взять 4 молекулы на одну молекулу комплекса; смесь осторожно подогревается в широкой пробирке на водяной бане до появления пузырьков азота; как только они появятся, пробирка вынимается из водяной бани и, когда выделение газа прекратится, снова погружается в баню. Эта операция повторяется до тех пор, пока газ почти совершенно перестанет выделяться. Комплекс кристаллизуется в толстых, хорошо образованных бесцветных иголочках. Получить его путем обмена дихлорида с динитритом пока не удалось, так как при нагревании смеси наблюдается выделение газа, сопровождаемое образованием бурых продуктов гидролиза. Анализы на платину очень затруднительны вследствие взрывчатости комплекса. Выхода — до 70% теории.

0,1029 г дали 0,0585 г Pt; % Pt = 56,80; теория = 56,96%.  
0,1970 " " 0,0814 " AgCl; % Cl = 10,22; " = 10,35%.

$[\text{NH}_3\text{HxNO}_2\text{ClPt}]$ , амин-гидроксиламин-нитро-хлор-платина, получается совершенно подобно предыдущей, только выгодней брать более разбавленные растворы. Вещество — светло-желтые пластинки, довольно хорошо растворимые в горячей воде, благодаря чему легко перекристаллизовывающиеся. Иногда вместо кристаллического осадка, по невыясненной причине, получается аморфный, не дающий характерных реакций хлорнитрита. Выхода сильно колеблются.

0,0975 г дали 0,0580 г Pt; % Pt = 59,49; теория = 59,75%.  
0,1970 " " 0,0863 " AgCl; % Cl = 10,84; теория = 10,85%.

$[\text{PyHxNO}_2\text{ClPt}]$ , пиридин-гидроксиламин-нитро-хлор-платина, получена пока только diazотированием соответственного динитрита, в условиях аналогичных предыдущим; реакцией обмена получить ее, как и все хлорнитриты, имеющие в своем составе гидроксиламин, не удалось вследствие побочной реакции разложения комплекса под влиянием повышения температуры.

Плоские, квадратные, желтоватые, крупные пластинки. В кристаллическом виде получается только из совершенно чистого динитрита, в противном случае получается маслообразный продукт, застывающий от времени в аморфную массу, трудно вступающую в реакции. Выхода сильно колеблются.

0,1070 г дали 0,0589 г Pt; % Pt = 50,38; теория = 50,22%.

0,1217 " " 0,0528 " AgCl; % Cl = 9,11; " = 9,12%.

[PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt], пиридин-амин-нитро-хлор-платина, получается путем diazotирования хлористоводородным гидроксиламином или сернокислым гидразином соответственного динитрита, концентрация раствора может варьировать в широких пределах от 5% до 25%. При diazотировании гидразином получается раствор, который можно отфильтровать от небольшого количества нерастворимых, большей частью аморфных, примесей. Прибавление к этому раствору соляной кислоты (лучше прибавлять по каплям, приблизительно, 20% кислоту при постоянном помешивании) или хлористого натрия почти немедленно вызывает осадок белых, довольно длинных призм комплекса. Можно, прибавляя бромистоводородной кислоты или бромистых солей, получить так же легко и соответственный бромид, сходный по внешнему виду с хлоридом (призмы короче и с неясным желтым оттенком). При diazотировании гидроксиламином трудней заметить конец реакции, так как хлорнитрит начинает выделяться уже тогда, когда еще не весь динитрит растворился, и конец реакции приходится определять только по прекращению выделения азота. Наиболее простым и удобным способом следует признать метод совместной кристаллизации динитрита с дихлоридом. Хорошо истертый дихлорид смешивается с теоретическим количеством динитрита и нагревается до кипения с пятерным от общего веса количеством воды, сразу же фильтруется через плоеный фильтр, фильтрат охлаждается, жидкость декантируется с выпавшего плотного осадка хлорнитрита, снова приливается к смеси солей, кипятится и фильтруется. Операция повторяется до тех пор, пока все исходные соли не пройдут через фильтр. Обыкновенно на фильтре остается незначительное количество желтоватых аморфных продуктов неизвестного строения. Выхода при последнем способе близки к теории; по первым двум способам выхода колеблются от 70% до 90%.

0,1286 г дали 0,0669 г Pt; % Pt = 52,06; теория = 52,88%.  
0,1167 " " 0,0609 " Pt; % Pt = 52,19; " = 52,88%.  
0,0958 " " 0,0496 " Pt; % Pt = 52,05; " = 52,88%.  
0,0742 " " 0,0277 " AgCl; % Cl = 9,20; " = 9,58%.  
I 5,6156 " раствора дали 0,0189 г остатка; растворимость = 0,247%.  
II 2,7760 " " 0,0142 " " " = 0,244%.

[PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>BrPt]:

0,1146 г дали 0,0531 г Pt; % Pt = 46,34; теория = 46,79%.  
0,1817 " " 0,0680 " AgBr; % Br = 19,89; " = 19,16%.

[EnNO<sub>2</sub>ClPt], этилендиамин-нитро-хлор-платина.

40 г хлорплатинита калия в 100 кб. см воды нагреваются до кипения и к кипящей жидкости при помешивании приливается по каплям раствор 7 г нитрита натрия в 25 кб. см воды. Жидкость несколько светлеет и в нее слишком толстом слое приобретает темно-желтый цвет. Если нитрит натрия приливать не к кипящему раствору, то при охлаждении его, через сутки, выпадает небольшое (2—3 г) количество хлорплатинита калия. В растворе находится соль K<sub>2</sub>[NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt], пока не выделенная в чистом виде. Растворимость ее при комнатной температуре, в отличие от хлорплатинита, не менее 40%—50%. Раствор K<sub>2</sub>[NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt] отфильтровывается от ничтожного количества темных аморфных примесей, всегда сопровождающих реакцию, и к нему приливается в несколько приемов, но не слишком медленно (весь этилендиамин следует прилить в 15 мин.), 56 кб. см 10% водного раствора NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. При быстром приливании происходит довольно сильное разогревание от реакции, а кроме того от выделения осадка. В редких случаях комплекс выпадает в виде темного масла, трудно застывающего в кристаллы. При нормальном ходе реакции почти сразу начинают выделяться белые (иногда желтоватые), мелкие, короткие кристаллы этилендиаминовой соли. Через четверть часа после окончания приливания этилендиамина, когда раствор загустеет от кристаллов, комплекс по возможности быстро отфильтровывается от маточного раствора и промывается холодной водой до исчезновения окраски. Часа через два из раствора выделяется еще новое количество соли, но уже менее чистой, окрашенной в светло-розовый цвет (от примеси [En<sub>2</sub>Pt][Cl<sub>4</sub>Pt]?). На другой день выпадает темно-розовый аморфный осадок, легко прилипающий к стенкам сосуда, а раствор почти обесцвечивается; этот осадок почти не содержит

[EnNO<sub>2</sub>ClPt]. В чистом виде [EnNO<sub>2</sub>ClPt] представляет небольшие короткие призмы, повидимому одноклиномерные. Сырая соль (в силу примеси [En(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]?) кристаллизуется в более длинных иголочках. Выхода — от 60 до 90% теории. Для реакций замещения хлора аминами можно без всякого ущерба прямо пользоваться сырой солью, ибо, при охлаждении раствора, динитрит, примешанный к сырой соли, выделяется в силу своей малой растворимости, а способ очистки, описанный в предыдущей статье, сопряжен с потерями около 30% нитрохлорида. Примеси динитрита обычно не превоходят десяти процентов.

0,1020 г дали 0,0592 г Pt; % Pt = 58,04; теория = 57,96%.  
0,0970 " 0,0560 " Pt; % Pt = 57,75; " = 57,96%.  
0,1659 " 0,0963 " Pt; % Pt = 58,05; " = 57,96%  
(из [EnNO<sub>2</sub>ClNH<sub>2</sub>ClPt]).  
0,1824 " 0,0765 " AgCl; % Cl = 10,87; теория = 10,53%.

#### Неочищенная соль.

0,1002 г дали 0,0579 г Pt; % Pt = 57,78; теория = 57,96%.  
0,1543 " 0,0620 " AgCl; % Cl = 9,94; " = 10,53%.

I 8,1778 " раствора дали 0,0077 г остатка; растворимость = 0,094%.  
II 4,0089 " " 0,0046 " " = 0,115%.

#### [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>ClPt], диамин-нитро-хлор-платина,

получается при кристаллизации эквимолекулярной смеси диамин-динитро-платины с солью II основания Рейзе. Процедура получения совершенно аналогична [PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt], только концентрации нужно брать более слабые (около 5%). Кристаллизуется в желтых коротких призмах (скорее табличках) с легким зеленоватым оттенком. Температурный коэффициент растворимости очень велик, так что соль весьма легко перекристаллизовывается из воды. Выхода близки к теории. Можно получать этот комплекс и diazотированием или действием соляной кислоты на соответственные соли Клеве. Транс-конфигурация соли определяется ее способом получения из транс-солей.

0,1121 г дали 0,0699 г Pt; % Pt = 62,52%; теория = 62,82%.  
0,1918 " 0,0874 " AgCl; % Cl = 11,30%; теория = 11,41%.  
I 6,2981 " раствора дали 0,0105 г остатка; растворимость = 0,166%.  
II 8,1396 " " 0,0128 " " = 0,157%.

[NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>ClPt], амин-нитро-амин-хлор-платина, изомерная предыдущей, получается нагреванием на водяной бане в течение 8 часов 2 г бисамин-нитро-платины с 1,86 г соли

Пейроне; смесь первоначально нагревается так, чтобы все перешло в раствор. Воды нужно взять 150 кб. см. Через ночь стояния выпадают длинные, желтые, шестигранные иглы. Цисстроение соли определяется способом получения. То же тело, но менее чистое (с примесью динитрита), получается сразу по прилитии достаточного количества аммиака к раствору  $K_2[Cl_3NO_2Pt]$ .

0,1040 г дали 0,0651 г Pt; % Pt = 62,60%; теория = 62,82%.

0,1721 " 0,0775 " AgCl; % Cl = 11,14%; " = 11,41%.

0,1113 " 0,0683 " Pt; % Pt = 61,35%; " = 62,82%.

0,1698 " 0,0629 " AgCl; % Cl = 9,16%; " = 11,41%.

I 19,1767 " раствора дали 0,0740 г остатка; растворимость = 0,385%.

II 4,8239 " " 0,0177 " " " = 0,406%.

2) Электролиты.

$[(Hx)_2NO_2Pt]_2PtCl_4$ , тригидроксиламин - нитро - платина - хлоро - платинит.

$K[(Hx)_2NO_2ClPt]$  приливается десятикратный против теории избытка хлористоводородного гидроксиламина (концентрация растворов может варьировать в очень широких пределах, лучше все-таки пользоваться, примерно, 5% растворами) и нужный по теории объем 10% едкого натра. Смесь осторожно, при сильном взбалтывании, подогревается до растворения соли, а затем прибавляется по каплям (на холоду) едкий натр. Вскоре появляется полукристаллический розового цвета осадок, растворимый в избытке щелочи. Осадок отфильтровывается, промывается, а затем снова растворяется в едком натре и к раствору осторожно прибавляется разведенная соляная кислота. Повторяя эту операцию несколько раз, можно добиться исчезновения окраски и получить бесцветный кристаллический (короткие призмы) осадок, имеющий состав  $[NH_2O(NH_3OH)_2PtNO_2]$  (конфигурация его, вернее положение группы  $NH_2O$  относительно нитрогруппы, не могла быть определена). Выхода чистой соли от 40% до 50%. Это соединение растворяется при охлаждении в теоретическом объеме 10% соляной кислоты и к раствору прибавляется небольшой избыток хлороплатинита калия, при чем удобнее брать эту соль в твердом виде, разумеется при условии ее полной чистоты, и, растерев ее с раствором, проконтролировать под микроскопом исчезновение кристаллов хлоро-

платинита. Почти сразу начинается выделение темно-красных косых табличек заглавной соли. Перекристаллизация ее сопряжена с трудностями, так как происходит отчасти редукция комплекса до металлической платины, отчасти гидролиз с образованием черно-бурых аморфных соединений. Подобное же изменение сильно мешает, вернее делает невозможным, определение растворимости, так как при долгом взбалтывании с водой оно происходит уже при 20°. Выхода — от 30% до 70%.

0,0998 г дали 0,0572 г Pt; % Pt = 57,32; теория = 57,55%.

0,1457 " " 0,0842 " AgCl; % Cl = 14,27; " = 18,94%.



0,0981 г дали 0,0561 г Pt; % Pt = 57,43; теория = 57,55%.

I 3,4361 " раствора дали 0,0007 г остатка; растворимость = 0,020%.

II 3,4754 " " " 0,0008 " " " = 0,023%.

$[(\text{Hx})_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$ , дигидроксиламин-амин-нитро-платина-хлороплатинит.

Если на 3—4% водный раствор  $[(\text{Hx})_2(\text{NO})_2\text{Pt}]$  или  $[(\text{Hx})_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$  подействовать при 50° четверным против теории количеством водного 25% аммиака, то почти моментально образуется желтый тяжелый осадок, состоящий из прозрачных кристаллов неправильной формы, по большей части с закругленными гранями. Лучше предварительно добиться появления этих кристаллов в очень небольшой, не более 1—2 сантиметров исходного вещества, порции и затем, прилив аммиака к главной массе, сразу же прибавить туда кристаллы, полученные в малом масштабе, вместе с маточным раствором для образования затравок. Без этой предосторожности часто не удается ничего выделить из раствора. Если на вышенаписанные неэлектролиты подействовать аммиаком на холода, то получается белый осадок, состоящий из причудливых сростков длинных очень тонких иголочек, дающих те же реакции, что и желтое тело. Состав желтого тела соответствует формуле  $[(\text{Hx})_2\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Pt}]$ . Выхода почти теоретические. При анализе пришлось, вместо серной кислоты, воспользоваться соляной, так как с серной кислотой комплекс немыслимо выпарить; он еще до появления паров серного ангидрида весьма сильно взрывает.

Желтый и белый комплексы одинаково быстро, почти мгновенно растворяются в кислотах. По возможности крепкие растворы, обработанные хлороплатинитом калия (предпочтительно твердым), выделяют прекрасно образованные темно-красные

призмы, довольно хорошо растворимые в горячей воде. Выхода иногда достигают 80% теории. Конфигурация определяется способом получения.

0,1036 г амидодиамина дали 0,0620 г Pt; % Pt = 60,19%;  
теория = 60,38%.

0,1234 „ хлороплатинита „ 0,0732 „ Pt; % Pt = 59,32;  
теория = 59,42%.

0,1949 „ „ „ 0,1182 „ AgCl; % Cl = 14,41;  
теория = 14,39%.

I 3,5093 „ раствора хлороплатинита дали 0,0574 г остатка;  
растворимость = 1,49%.

II 3,4819 „ „ „ дали 0,0597 г остатка;  
растворимость = 1,71%.

$[(\text{NH}_3)_2\text{HxNO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$ , диамин-гидроксиламин-нитро-платина-хлорплатинит,

получается из  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  при действии 5 молекул гидроксиламина или, удобнее, из  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$  и одной молекулы гидроксиламина. В обоих случаях реакция ведется при осторожном нагревании на водяной бане. Концентрация растворов не должна быть менее 5%. После нейтрализации слабой соляной кислотой и прибавления водного раствора хлороплатинита калия выпадает обильный осадок крупных буро-шоколадных толстых игол, которые, после тщательного промывания холодной водой, перекристаллизовываются из горячей воды. С плохо промытым соединением перекристаллизация не удается. Конфигурация принимается из способа получения и подтверждается тем, что хлороплатинит, реагируя при нагревании со слабой соляной кислотой, дает с хорошим выходом  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ . Выхода — от 60 до 80%.

0,1153 г дали 0,0707 г Pt; % Pt = 61,32; теория = 61,41%.

0,1517 „ „ 0,0919 „ AgCl; % Cl = 14,60 „ = 14,87%.

I 5,1250 „ раствора дали 0,0856 г остатка; растворимость = 0,69%.

II 6,3033 „ „ „ 0,0896 „ „ „ = 0,63%.

$[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]Cl$ , этилендиамин-амин-нитро-платина-хлорид.

Сырой  $[\text{EnNO}_2\text{ClPt}]$  растворяется при нагревании на водяной бане в шестерном по весу количестве воды, к которой прибавлено полутонкое или двойное против теории (в зависимости от скорости растворения) количество аммиака. Избытка аммиака следует избегать, так как происходит вытеснение этилендиа-

мина аммиаком, правда в очень незначительной степени, но растворы при выпаривании все-же пахнут под конец этилендиамином. Обычно растворение заканчивается в полтора, два часа, если растворы через каждые 5—10 минут сильно взвешивать. Раствор оставляется на ночь для освобождения от  $[En(NO_2)_2Pt]$ , который, не реагируя с аммиаком, выпадает почти количественно в осадок. Отфильтровав последний, раствор упаривают на водяной бане до появления сплошной кристаллической корки. По охлаждении смесь затвердевает от выделяющихся белых длинных призм хлорида. Соединение отсасывается и хорошо отжимается от маточной жидкости, затем растворяется в горячей воде на той же воронке, отфильтровывается от небольшого количества нерастворимых примесей и снова упаривается. Для большинства реакций хлорид, полученный после первого упаривания, уже достаточно чист, так как примесь динитрита в нем настолько мала, что не отзывается на анализах. При упаривании первых маточных растворов получаются плохо кристаллизующиеся продукты, не дающие при дальнейшей обработке ничего характерного. Выхода — до 70% и выше.

0,1076 г дали 0,0595 г Pt; % Pt = 55,30; теория = 55,16%.

0,1967 „ „ 0,0777 „ AgCl; % Cl = 9,77; „ = 10,02%.

I 0,9640 „ раствора дали 0,3483 г остатка; растворимость = 35,62%.

II 1,0851 „ „ „ 0,3701 „ „ „ = 35,73%.

$[EnNH_3NO_2Pt]_2PtCl_4$  получается при взаимодействии хлороплатинита калия с неслишком разведенным раствором хлорида. Представляет крупные темно-розовые призмы, легко перекристаллизовывающиеся из горячей воды. Выхода — от 80% и выше. Способы получения из

$[(NH_3)_2(NO_2)_2Pt]$  и из  $[EnNH_3NO_2NH_3ClPt]Cl_2$  представляют лишь теоретический интерес.

0,1186 г дали 0,0712 г Pt; % Pt = 60,03; теория = 60,15%.

0,1014 „ „ 0,0614 „ Pt; % Pt = 60,55; „ = 60,15%

(из  $[EnNH_3NO_2NH_3ClPt]Cl_2$ ).

0,2820 „ „ 0,1855 „ AgCl; % Cl = 14,45; теория = 14,57%.

I 4,0982 „ раствора дали 0,0208 г остатка; растворимость = 0,507%.

II 3,6845 „ „ „ 0,0199 „ „ „ = 0,540%.

$[NH_3PyNH_3NO_2Pt]_2PtCl_4$ , пиридин-амин-амин-нитро-платина-хлороплатинит.

В полуторном против теории избытке аммиака при легком нагревании растворяется  $[PyNH_3NO_2ClPt]$  с таким расчетом,

чтобы получился, приблизительно, 15% раствор, считая на хлорид. Раствор фильтруется и по охлаждении осторожно подкипается соляной кислотой. По прибавлении раствора хлороплатинита калия (крепкого), почти сразу выделяются хорошо образованные квадратные желтые пластинки, под микроскопом кажущиеся бесцветными. Они очень легко перекристаллизовываются из воды. Выхода — до 90%.

0,1242 г дали 0,0698 г Pt; % Pt = 56,20; теория = 56,10%.

0,1651 " 0,0886 " AgCl; % Cl = 18,28; " = 18,57%.

I 2,4138 " раствора дали 0,0110 г остатка; растворимость = 0,466%.

II 5,8053 " " 0,0265 " " " = 0,456%.

$[(\text{NH}_3)_2\text{PyNO}_2\text{Pt}]_2 \text{ PtCl}_4$ , диамин-пиридин-нитро-платина-хлорплатинит,

получается из  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$  присоединением пиридина при осторожном нагревании. Концентрации растворов и способ получения вполне аналогичны предыдущему изомеру. Конфигурация обоих изомеров определяется конфигурацией исходных тел. Если вести реакцию с пиридином в очень крепких растворах, то, при охлаждении, выпадают мелкие белые иголочки близкие по составу к  $[(\text{NH}_3)_2\text{PyNO}_2\text{Pt}]\text{Cl}$ , но содержащие платины на один процент менее вычисленного и на полпроцента меньше хлора. При растворении в воде эти иголочки с хорошим выходом дают заглавный хлорплатинит, представляющий крестообразные темно-розовые пластинки; при нагревании соли в сухом виде или со слабой соляной кислотой, она очень легко переходит в исходный желтый  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ . Выхода хлорплатинита — от 70% и выше.

0,1098 г хлорплатинита дали 0,0618 г Pt; % Pt = 56,28;  
теория = 56,10%.

0,1909 " " 0,1060 " AgCl; % Cl = 18,73;  
теория = 18,57%.

I 4,0806 " раствора " 0,0287 " остатка; растворимость = 0,703%.

II 3,6211 " " 0,0259 " " ; растворимость = 0,715%.

$[\text{PyNH}_3\text{PyNO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$ , пиридин-амин-пиридин-нитроплатина-хлорплатинит,

получается растворением в небольшом избытке пиридина соли  $[\text{PyNH}_3\text{NO}_2\text{ClPt}]$ ; после нейтрализации соляной кислотой и

прибавления хлороплатинита калия выпадают розовато-желтые квадратные пластинки хлороплатинита. Иногда последний получается, особенно в крепких растворах (случайные загрязнения?), аморфным и его не удается перевести в кристаллический. Строение определяется способом получения. Выход — 90%.

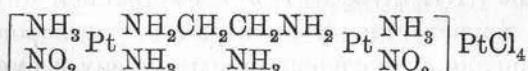
0,0967 г неясно кристаллического хлороплатинита дали 0,0478 г Pt;  
% Pt = 49,43; теория = 50,07%.

0,1050 г кристаллического дали 0,0526 г Pt; % Pt = 50,10;  
теория = 50,07%.

0,1611 „ „ „ 0,0801 „ AgCl; % Cl = 12,80;  
теория = 12,11%.

I 3,2775 „ раствора „ 0,0246 „ остатка; растворимость = 0,750%.

II 6,6956 „ „ „ 0,0511 „ „ растворимость = 0,763%.

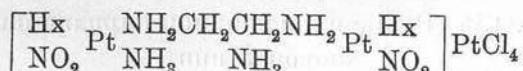


получается при взаимодействии  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$  с одной молекулой этилендиамина в водном растворе. Реакция ведется при нагревании на водяной бане и частом взбалтывании. В крепких (не менее 20%—30%) растворах выпадает соответственный хлорид, но он довольно плохо кристаллизуется и содержит платины одним процентом меньше требований теории. Даже очень слабые растворы этого хлорида дают сразу же по прибавлении к ним раствора хлороплатинита калия осадок заглавного хлороплатинита в виде кристаллических бледно-розовых плоских чешуек. Выхода — хорошие. Маточные растворы после подкисления соляной кислотой выделяют совершенно тожественную соль по прибавлении хлороплатинита калия.

0,0997 г дали 0,0613 г Pt; % Pt = 61,68; теория = 61,80%.

0,1483 „ „ 0,0904 „ AgCl; % Cl = 15,08; „ = 14,97%.

I 3,9216 „ раствора дали 0,0047 г остатка; растворимость = 0,012% (настоящая цифра представляет только верхний предел, так как раствор очень плохо отфильтровывается от осадка, что еще более становится заметным при более длительном взбалтывании; вторую пробу по этой причине было просто невозможно взять).



аналогично предыдущей получается при растворении в водном этилендиамине соли  $[\text{HxNH}_3\text{NO}_2\text{ClPt}]$ . Хлорида пока

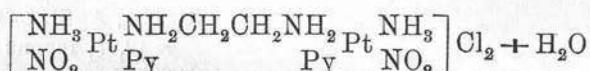
не удалось выделить. Хлороплатинит в виде светло-розовых иголочек выпадает при обработке хлороплатинитом калия подкисленных маточных растворов. Выхода — до 80%.

0,1137 г дали 0,0679 г Pt; % Pt = 59,72; теория = 59,79%.

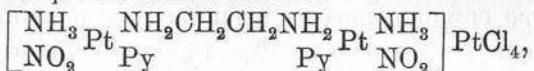
0,1322 " " 0,0778 " AgCl; % Cl = 14,54; " = 14,46%.

I 6,7094 " раствора дали 0,0018 г остатка; растворимость = 0,027%.

II 7,0083 " " 0,0018 " " " = 0,031%.



получается при растворении в водном этилендиамине нитрохлорида [PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt]; концентрация раствора, считая на получающуюся соль, должна быть около 15—20%, нагревать раствор до кипения не следует: реакция очень легко совершается при температуре около 60°. Соль выпадает в прекрасно сформированных, длинных, бесцветных призмах, содержащих одну молекулу кристаллизационной воды. Последнюю нельзя удалить нагреванием до 105° в термостате, так как при этом комплекс плавится и с ним происходит какое-то изменение, сопровождающееся частичной потерей аминов. После полуторачасового нагревания вещество потеряло в весе 5,30%, сплавилось, пожелтело и, при растворении в воде, дало нерастворимый аморфный остаток. Вода определялась путем высушивания комплекса над фосфорным ангидридом в вакууме в течение трех недель; потеря воды сопровождается в этих условиях только разрушением кристаллической формы, никакого изменения окраски не происходит и комплекс на цело растворяется в воде. Даже очень разведенные растворы хлорида (до 0,1%), при взаимодействии с хлороплатинитом калия, дают желтовато-розовый осадок хлороплатинита состава:



кристаллизующегося в пластинках. Иногда это тело выпадает в аморфном состоянии и может находиться в таком виде довольно долгое время (несколько дней), а затем оно почти сразу превращается в кристаллы: осадок на глазах уменьшает свой объем, и под микроскопом заметно исчезновение аморфной массы и появление кристаллических пластинок.

0,1004 г хлорида дали 0,0475 г Pt; % Pt = 47,31; теория = 47,41%.

0,1814 " " 0,0619 " AgCl; % Cl = 8,44; " = 8,61%.

0,4464 г хлорида потеряли в весе 0,0100 г; % H<sub>2</sub>O = 2,24;  
теория = 2,19%.

I 0,8908 „ раствора хлорида дали 0,0087 г остатка; растворимость = 2,17%.

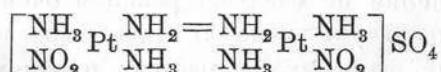
II 0,4691 " " " " 0,0112 " " растворимость = 2,920%.

0,0960 „ аморфного хлороплатинита дали 0,0515 г Pt; % Pt = 53,66;  
 0,1100 „ кристаллического „ „ 0,0601 „ Pt; % Pt = 54,64;  
 теория = 54,65%.

$$0,1595 \text{ "} \quad \text{,} \quad 0,0880 \text{ " AgCl; \% Cl = } \\ = 12,87; \text{ теория} = 13,21\%.$$

I 4 7770 „ раствора хлороплатинита „ 0,0007 г остатка; растворимость = 0,014%.

II 4,7458 " " " 0,0005 *расчет = 0,011% остатка; расчетность = 0,011%.*



выпадает при взаимодействии 2 молекул  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  с тремя молекулами кислого гидразин-сульфата. Реакция ведется при осторожном нагревании. По внешнему виду комплекс представляет тонкие неправильной формы бесцветные пластинки с зазубренными краями, еле заметные в капле воды под микроскопом в проходящем свете и очень ясно видимые при освещении сбоку. По процентному содержанию платины вещество отличается от вышенаписанной формулы на один процент, но так как при взаимодействии соляной кислотой или хлористыми солями оно очень легко образует  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$  и, с другой стороны, несомненно содержит молекулу гидразина, то было бы очень затруднительно придать комплексу другое строение. Процентное содержание платины остается почти постоянным, если несколько варыировать время и степень нагрева, а также и количество сернокислого гидразина. Высушивание при  $110^\circ$  дает потерю в весе всего  $0,74\%$ , причем вещество заметным образом не изменяется. Если в комплексе и имеется вода, то во всяком случае не в стехиометрическом соотношении. По всей вероятности, вещество содержит в состоянии твердого раствора какие-то примеси, но характер этих примесей установить пока не удалось. Выхода — хорошие. Перекристаллизовать комплекс из воды, по причине его ничтожно малой растворимости, немыслимо.

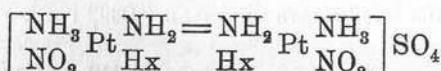
0,0993 г воздушно сухой соли дали 0,0560 г Pt; % Pt = 56,40;  
 0,1165 " " " " 0,0658 " Pt; % Pt = 56,05;

0,1177 г воздушно сухой соли дали 0,0660 г Pt; % Pt = 56,07;  
теория = 57,58%.

0,1986 " " " 0,0700 " BaSO<sub>4</sub>; % S = 4,96;  
0,2253 " " " 0,0779 " BaSO<sub>4</sub>; % S = 4,74;

теория = 4,72%.

I 4,9661 " раствора " 0,0008 " остатка; растворимость < 0,006%, так как соль, особенно при более продолжительном взбалтывании, проходит через фильтр, что было особенно заметно при взятии второй пробы, которая дала растворимость = 0,021% (по всей вероятности образуется суспензия).



аналогично предыдущей получается нагреванием трех молекул сернокислого гидразина с двумя молекулами [NH<sub>3</sub>Hx(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]. Почти сразу и в крепких и в слабых растворах выпадают короткие, мелкие, белые иголочки сульфата. Выхода — до 80% теории. Перекристаллизовать комплекс не удается.

0,1019 г дали 0,0558 г Pt; % Pt = 54,76; теория = 54,94%.

0,2186 " 0,0668 " BaSO<sub>4</sub>; % S = 4,20 " = 4,50%.

I 3,4049 " раствора дали 0,0011 г остатка; растворимость = 0,032%.

II 3,5618 " " 0,0009 " " = 0,025%.

[PyNH<sub>3</sub>HxNO<sub>2</sub>Pt]Cl, пиридин-амин-гидроксиламин-нитро-пиретина-хлорид.

3,7 г [PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt] при подогревании на водяной бане растворяется в 4 кб. см десятипроцентного едкого натра, 0,8 г хлористо-водородного гидроксиламина и 1 кб. см воды; раствор, как только сделается почти прозрачным, по возможности быстро отфильтровывается, под давлением, от очень небольшого количества аморфных примесей и медленно охлаждается. Через час стояния при комнатной температуре начинает выпадать хлорид в виде снежно-белых, коротких, крупных призм. Иногда выпадение начинается настолько быстро, что раствор невозможен фильтровать из-за забивания воронки. Осадок промывается небольшим количеством холодной воды, затем метиловым спиртом, а к фильтрату приливается крепкий холодный раствор хлороплатинита калия. Почти моментально появляется кристаллический розовый осадок хлороплатинита состава [PyNH<sub>3</sub>HxNO<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Хлороплатинит, повидимому, диморфен: иногда он кристаллизуется в виде двойниковых по длинной оси сростков ромбических пластинок, иногда в виде косых

призм. Выхода на хлорид доходят до 30—40%, а хлороплатинита получается до 80% теории.

0,1021 г хлорида дали 0,0492 г Pt; % Pt = 48,16; теория = 48,11%.
0,2642 " " 0,0956 " AgCl; % Cl = 8,97 " = 8,74%.
I 1,7309 " раствора " 0,3564 " остатка; растворимость = 20,62%.
II 3,2654 " " 0,6846 " = 21,00%.
0,1191 " хлороплатинита дали 0,0651 г Pt; % Pt = 54,66;
теория = 54,34%.
0,1288 " " 0,0695 " AgCl; % AgCl = 18,29;
теория = 18,47%.
I 18,5259 " раствора хлороплатинита дали 0,0892 г остатка; растворимость = 0,211%.
II 19,7073 " " 0,0442 " остатка; растворимость = 0,224%.

[NH<sub>3</sub>HxPyNO<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, гидроксиламин-амин-пиридин-нитро-платина-хлороплатинит,

получается при растворении в небольшом избытке водного пиридина соли [HxNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt], реакция ведется с нагреванием на водяной бане. Пробирку следует время от времени погружать в водянную баню, причем содержимое пробирки нужно все время перебалтывать. Полученный раствор отфильтровывается, подкисляется слабой соляной кислотой, затем прибавляется холодный крепкий раствор хлороплатинита и через некоторое время выпадают темно-красные довольно длинные призмы гидрата хлороплатинита. Выхода — до 70% теории. Исходный хлорнитрит должен быть совершенно чист, иначе никакого хлороплатинита не получается. Причиной этому, повидимому, является легкая разлагаемость нитрохлорида, так как некоторые образчики его при хранении превращаются в красноватую аморфную массу, очевидно под катализическим влиянием примесей. Возможно, что при нагревании с пиридином эта реакция ускоряется и в результате получается аномальный ход реакции. Вода в хлороплатините определялась при 105°, выше этой температуры наблюдается заметное изменение комплекса, сопровождающееся сильным побурением и потерей способности нацело растворяться в воде, кроме того потеря в весе достигает 5%.

0,1009 г дали 0,0529 г Pt; % Pt = 52,43; теория = 52,59%.
0,1756 " 0,0916 " AgCl; % Cl = 12,90; " = 12,74%.
0,2806 " потеряли в весе 0,0096 г; % H <sub>2</sub> O = 3,42; теория = 3,27%.
I 3,0540 " раствора дали 0,0281 г остатка; растворимость = 0,756%.
II 3,6451 " " 0,0294 " " = 0,806%.

[PyHxNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, пиридин-гидроксиламин-амин-нитро-платина-хлороплатинит,

получается при обработке двойным против теории избытком амиака соли [PyHxNO<sub>2</sub>ClPt]. Реакция ведется без нагревания в присутствии десятерного от веса взятой соли количества воды. После двухминутного истирания, нитрохлорид исчезает и раствор превращается в желтую желатиноподобную массу (амидо-реакция?). После осторожного, во избежание выделения газов, подкисления разведенной соляной кислотой, получается бесцветный прозрачный раствор, который после прибавления раствора хлороплатинита калия сразу же выделяет желтые слегка розоватые пластинки хлороплатинита. Выхода — около 70% теории. Реакция, в виду сравнительно невысокой устойчивости исходного нитрохлорида, не всегда удается.

0,1190 г дали 0,0644 г Pt; % Pt = 54,12; теория = 54,84%.  
0,1653 " " 0,0898 AgCl; % Cl = 18,44; " = 18,17%.

Расторимость не могла быть определена по причине reduktion произошедшей при взбалтывании раствора.

[PyNH<sub>3</sub>MeNO<sub>2</sub>Pt]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, пиридин-амин-гидроксиламин-нитро-платина-хлороплатинит,

получается при растворении в восьмипроцентном водном метиламине соли [PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>ClPt]. После нейтрализации и прибавления хлороплатинита калия, вещество выпадает аналитически чистым в виде ромбических пластинок розового цвета; иногда первоначально выпадают неправильные тонкие оранжево-желтые листочки, которые почти моментально переходят в темно-розовые пластинки. Выхода — до 80% теории. Вещество хорошо перекристаллизовывается из воды. Хорошие выхода дает и [PyNH<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt].

0,1179 г дали 0,0644 г Pt; % Pt = 54,62; теория = 54,55%.  
0,2322 " " 0,1225 AgCl; % Cl = 18,05; " = 18,21%.  
I 2,9964 " раствора дали 0,0285 г остатка; растворимость = 0,951%.  
II 2,0392 " " 0,0806 " " = 1,002%.

[(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt][NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt], рейзит-нитро-трихлор-платина, получается если к раствору K<sub>2</sub>[NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt] прилить раствор хлорида I основания Рейзе. Выпадает в виде шоколадно-бронзовы иголочек, очень плохо растворимых в холодной и значительно лучше в горячей воде, благодаря чему легко откристаллизовывается от зеленой соли Магнуса, которая осаждается

попутно. В аналитически чистом состоянии комплекс получается, если к кипящему раствору хлорплатинита приливать 1,2 молекулы нитрита натрия и осадить половиной молекулы этилендиамина смесь  $[En(NO_2)_2Pt]$  и  $[EnNO_2ClPt]$ . Отфильтровав смесь этих двух солей, раствор обрабатывают I основанием Рейзе, которое моментально дает осадок заглавной соли. Оба способа дают почти теоретические выходы.

0,1186 г дали 0,0760 г Pt; % Pt = 64,08; теория = 64,00%.

0,1504 " 0,0961 " Pt; % Pt = 63,90; " = 64,00%.

0,2100 " 0,1480 " AgCl; % Cl = 17,44; " = 17,44%.

I 7,2560 " раствора дали 0,0010 г остатка; растворимость = 0,019%.

II 2,7141 " " 0,0008 " " " = 0,012%.

### Б) Четырехвалентная платина.

#### 1) Неэлектролиты.

$[NH_3ClNH_3NO_2Cl_2Pt]$ , амин-хлор-амин-нитро-дихлор-платина, получается при нагревании на водяной бане до прекращения обильного выделения окислов азота комплекса  $[(NH_3NO_2)_2Pt]$  с двойным по весу количеством десятипроцентной соляной кислоты. Реакцию, во избежание потерь при всепариваниях массы, удобнее вести в широком поместительном стакане, прикрытом часовым стеклом; под конец раствор нагревается до кипения и отфильтровывается от незначительной примеси исходного динитрита и от желтых кристаллов соли Клеве  $[(NH_3Cl)_2Cl_2Pt]$ , гораздо трудней растворимых в воде, чем мононитрит. Динитрит гораздо лучше брать свеже полученный и влажный, так как высущенный образует трудно растворимые комки. По охлаждении фильтрата снегом, из него, при удачном ходе процесса, выпадают бледно-желто-зеленые полуулевые кристаллы,— при неудаче соль содержит красноватую примесь, от которой освобождает вторичная перекристаллизация из воды. Иногда реакция направляется в сторону образования комплекса  $[(NH_3NO_2)_2Cl_2Pt]$  и хлорплатината аммония; поэтому лучшим способом получения нужно признать окисление хлором комплекса  $[NH_3NO_2NH_3ClPt]$ , причем пропускание хлора следует прекратить, как только весь нитрохлорид перейдет в раствор и появится легкое красноватое окрашивание. Раствор упаривается, а затем соль перекристаллизовывается из воды или метилового спирта.

Для окончательной очистки комплекс перекристаллизовывается из метилового спирта, в котором он довольно хорошо растворим. Выхода очень колеблются.

I 0,1080 г дали 0,0552 г Pt; % Pt = 51,11; теория = 51,19%.

II 0,0862 " 0,0986 " AgCl; % Cl = 28,26; " = 27,90%.

[PyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt], пиридин-амин-нитрохлор-дихлор-платина, получается при обливании избытком 10% соляной кислоты комплекса [PyNH<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]. При нагревании осадок сначала является ярко-красным, затем, по мере выделения окислов азота, цвет осадка бледнеет и, наконец, переходит в темновато-желтый. Когда это произойдет, осадок отфильтровывается и промывается водой. Комплекс, ввиду его малой растворимости, перекристаллизовать из воды нельзя, а так как он выпадает в аналитически чистом виде, то в этом и нет особенной надобности. Под микроскопом осадок имеет вид очень мелких кристаллов. Выхода — до 90% теории. Красная окраска, повидимому, зависит от образования молекулярного соединения комплексов двух- и четырехвалентной платины по аналогии с [PyNH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Pt] и [PyNH<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Pt], дающими, по Иергенсену, соединение [NH<sub>3</sub>PyPtCl<sub>3</sub>] красного цвета.

0,1111 г дали 0,0489 г Pt; % Pt = 44,06; теория = 44,08%.

0,1502 " 0,1443 " AgCl; % Cl = 24,46; " = 24,00%.

I 3,4795 " раствора дали 0,0011 г остатка; растворимость = 0,030%.

II 2,5989 " " 0,0010 " " = 0,033%.

[EnNO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt], этилендиамин-нитро-хлор-дихлор-платина, получается при окислении газообразным хлором на холоду этилендиамин-нитро-хлор-платины; к навеске последней прибавляется десятерное количество воды и пропускается струя газообразного хлора. Время-от-времени берутся пробы под микроскоп; когда мелкие кристаллы исходной соли перейдут в крупные сростки желтых неправильных призм заглавной соли, пропускание хлора прекращается, осадок отфильтровывается, промывается и перекристаллизовывается из горячей воды. Растворимость соли при 20° более 1%. Выхода чистой соли — до 80% теории. Навеска в 10 г требует для окисления, при токе хлора около двух пузырьков в сек., приблизительно два часа времени.

0,1002 г дали 0,0480 г Pt; % Pt = 47,90; теория = 47,88%.

0,1404 " 0,1468 " AgCl; % Cl = 25,87; " = 26,90%.