

2) Электролиты.

а) Триамины.

$[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$, триамин-нитро-дихлор-платина-хлорид.

По возможности крепкий горячий раствор нитрита Чугаева и Кильтыновича $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]\text{NO}_2$ (полученный растворением в аммиаке транс- или цис-диамин-нитрита)¹⁾ приливается к нагретой немного ниже точки кипения соляной кислоте уд. в. 1,19, взятой в объеме, в 6 раз превосходящем объем раствора. Во избежание выбрасывания растворов вследствие обильного выделения газов, реакцию следует вести в поместительном сосуде и приливать раствор нитрита не сразу, а постепенно. Первоначально получается сине-зеленая окраска, которая довольно скоро переходит в желтую, и из раствора почти сразу начинают выделяться блестящие желтоватые пластинки хлорида триамина. Отсосанные от маточного раствора, эти пластинки растворяются в небольшом объеме воды (иногда вовсе не остается нерастворимого остатка) и вновь осаждаются избытком крепкой соляной кислоты. Прибавление к водному раствору хлорида щелочей вызывает лишь темно-желтую окраску, осадка амидодиамина не образуется; если же твердую соль облить 10% едким натром, то она переходит в темно-желтые, крупные ромбические кристаллы, которые при промывании водой тотчас же начинают темнеть уже на фильтре, и получается темно-бурая аморфная масса, при обработке кислотами переходящая в раствор только частично, причем из раствора прибавлением избытка кислоты можно выделить обратно исходный хлорид триамина. Выхода триамина из соли Чугаева — от 50 до 70% теории.

0,1058 г дали 0,0516 г Pt; % Pt = 48,76; теория = 48,95%.

0,0808 „ „ 0,0881 „ AgCl; % Cl = 26,97; „ = 26,70%.

$[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPt}]\text{Cl}$, триамин-нитро-хлор-нитро-платина-хлорид,

получается при взаимодействии одной молекулы нитрита на крепкие водные растворы предыдущей соли; реакция с одинаковым успехом протекает и на холода и при нагревании; почти сразу в крепких растворах начинают выделяться белые

1) Известия Инст. по изуч. плат. и др. бл. мет., вып. 2, стр. 80 (1920).

призмы хлорида динитро-триамина, менее растворимые в воде, чем исходная соль. Прибавление щелочи к холодному насыщенному раствору динитро-триамина или обливание на холода твердой соли избытком щелочи дает почти моментально осадок зеленовато-желтых пластинок, имеющих состав промежуточный между амидо-диамином и свободным основанием, довольно плохо растворимых в растворе щелочи, но в чистой воде показавших неожиданно высокую растворимость, превышающую 70%. Выхода динитро-триамина и соответственно амидо-диамина — от 60 до 70% теории.

0,0965 г триамин-хлорида	дали 0,0462 г Pt; % Pt = 47,86;	теория = 47,70%.
0,1108 "	" 0,0790 " AgCl; % Cl = 17,64;	теория = 17,88%.
0,1123 " амидо-диамина	" 0,0568 " Pt; % Pt = 50,58;	
0,1420 "	" 0,0721 " Pt; % Pt = 50,77;	теория = 52,86%.
0,1626 "	" 0,0648 " AgCl; % Cl = 9,84;	теория = 9,50%.

[PyNH₃NO₂NH₃Cl₂Pt]Cl, пиридин-амин-нитро-амин-дихлорплатина-хлорид.

Крепкий раствор [PyNH₃NO₂NH₃Pt]NO₂, полученный растворением динитрита [PyNH₃(NO₂)₂Pt] в полуторном против теории избытке аммиака, приливается к нагретой соляной кислоте уд. в. 1,19, взятой в шесть раз большем объеме. Почти сразу начинают выделяться слегка желтоватые кристаллы заглавной соли. Перекристаллизованные из воды, они представляют хорошо образованные призмы, довольно легко растворимые в воде. Еще более совершенный способ очистки — переход через амидо-диамин (см. далее) и растворение последнего в соляной кислоте. Выход равен весу взятого динитрита. Прибавление щелочи тотчас же окрашивает растворы хлорида в темно-желтый цвет, а затем образуется осадок состава [PyNH₃NH₂NO₂Cl₂Pt], по внешнему виду представляющий короткие хорошо образованные косые призмы, сходные по цвету с хлороплатинитом аммония. Теплые растворы от прибавления щелочи сначала окрашиваются в тот же цвет, затем окраска начинает бледнеть, и иногда не наблюдается никакого осадка, иногда получаются ближе не исследованные аморфные продукты. Если в холодном растворе осадок не образовался сразу, то наблюдаются те же явления, так что лучше, полу-

чивши осадок амидо-диамина в малой порции, прибавить последний к большей порции тотчас же по прибавлении щелочи для затравки. Количество взятой щелочи, если оно превосходит молекулярное соотношение, на выходах амидо-диамина заметно не отражается. Выхода — до 90% теории.

0,1022 г сырого хлорида дали 0,0427 г Pt; % Pt = 41,78:

0,1025 „ перекристаллизованного дали 0,0432 г Pt; % Pt = 42,15:

теория = 42,37%.

теория = 23,09%.

0,0981 „ амидо-диамина дали 0,0450 г Pt; % Pt = 45,89; теория = 46,02%.

1.32457 — раствора амидо-диамина дали 0,0295 г. хлорида:

хлорида;
расщепление — 0,820/

хлорила:

II 3,7710 , ,

29

* [PyNH₂NO₂]

[P+IC]

* [PyNH₃NO₂NH₃NO₂ClPt]Cl, пиридин-амин-нитро-амин-нитро-хлор-платина-хлорид¹⁾,

получается при обработке одной молекулой нитрита натрия насыщенного при нагревании раствора предыдущего хлорида. Реакцию можно вести и на ходу и при нагревании. После прибавления нитрита раствор иногда некоторое время остается прозрачным, иногда сразу же начинает выделяться белый, состоящий из спутанных иголочек, скорее нитей, очень пухлый осадок динитро-триамин-хлорида. Сырой динитро-триамин-хлорид содержит платины на полпроцента менее требований теории. Для очистки он перекристаллизовывается из горячей воды. Выход равен весу взятого дихлор-триамина. Прибавление щелочи вызывает зеленовато-желтую окраску и затем появление светло-желтых с зеленоватым оттенком неправильных кристаллов амидо-диамина. Чтобы получить последний с хорошим выходом, лучше исходить из пересыщенного раствора триамин-хлорида, полученного либо охлаждением насыщенного при кипении, либо из растворов, получающихся непосредственно при взаимодействии дихлор-триамина с нитритом. Выхода при этих условиях достигают 60—80% теории. Хлорид показывает очень медленную растворимость в воде. Так как

1) Звездочкой отмечены комплексы, для которых возможна оптическая деятельность, а знаками + и — комплекс уже разделенные.

конфигурация его должна дать явление оптической активности, то я попробовал кристаллизацией виннокислых солей разделить его на оптические антиподы, но пока безрезультатно.

0,1024 г хлорида дали 0,0422 г Pt; % Pt = 41,20; теория = 41,44%.

0,1815 „ „ „ 0,1107 „ AgCl; % Cl = 14,80; „ = 15,05%.

0,1083 „ амидо-диамина дали 0,0463 г Pt; % Pt = 44,81;

теория = 44,90%.

0,1608 „ „ „ 0,0546 „ AgCl; % Cl = 8,40;
теория = 8,16%.

I 1,5223 „ раствора хлорида дали 0,0507 г остатка;
растворимость = 3,11%.

II 0,6106 „ „ „ „ 0,0253 „ остатка;
растворимость = 4,13%.

I 2,4806 „ „ амидо-диамина дали 0,0065 г хлорида;
растворимость = 0,24%.

II 4,8875 „ „ „ „ 0,0117 г хлорида;
растворимость = 0,22%.

[PyNH₃CH₃NH₂NO₂Cl₂Pt]Cl, пиридин-амин-метиламин-нитро-
дихлор-платина-хлорид.

Раствор динитро-пиридин-амин-платины в водном метиламине (избыток метиламина берется около 50% против требований теории), полученный при нагревании, слегка охлаждается, при этом в крепких растворах выпадает хорошо образованный кристаллический осадок, вероятно нитрита соответственной соли Клеве. Не обращая внимания на осадок, содержимое сосуда выливается в концентрированную соляную (1,19) кислоту, взятую в десятерном против метиламина (если последний был десяти процентным) объеме. Предварительное нагревание соляной кислоты на выходах не отражается. Почти сразу появляется зеленоватый осадок хлорида, состоящий из хорошо образованных блестящих призм. Выхода обычно немного пре-
восходят вес взятого в опыт динитрита. Растворимость в воде при комнатной температуре около 20—30%. Легко перекристаллизовывается из воды, как растворением при нагревании и последующем охлаждении, так и высаживанием избытком соляной кислоты. Холодные, лучше пересыщенные растворы хлорида при прибавлении едкого натра почти моментально выделяют ярко-желтые, несколько неправильные тяжелые кристаллы амидо-диамина, с выходом до 80% теории. Тepлые и горячие водные растворы дают только ярко-желтое окрашивание, постепенно исчезающее; при охлаждении образуется иногда

аморфный бурый осадок. Амидо-диамин устойчив и не меняется при промывании водой и при долгом хранении. В кислотах моментально растворяется.

0,1125 г хлорида дали 0,0465 г Pt; % Pt = 41,88; теория = 41,18%.

0,1104 „ „ „ 0,0993 „ AgCl; % Cl = 22,25; „ = 22,41%.

0,1120 „ амидо-диамина дали 0,0499 г Pt; % Pt = 44,55;
теория = 44,55%.

0,1410 „ „ „ 0,0926 „ AgCl; % Cl = 16,13;
теория = 15,92%.

I 1,8652 „ раствора амидо-диамина дали 0,0620 г хлорида;
растворимость = 3,07%.

II 2,1762 „ „ „ „ 0,0781 г хлорида;
растворимость = 3,09%.

*[PyNH₃CH₃NH₂NO₂NO₂ClPt]Cl, пиридин-амин-метиламин-нитро-хлор-нитро-платина-хлорид,

получается взаимодействием эквимолекулярных количеств предыдущего хлорида и нитрита натрия в водном растворе на холода или при нагревании,—безразлично. Если взять насыщенные растворы хлорида, то иногда почти моментально, иногда спустя некоторое время появляется белый осадок динитро-триамина, гораздо менее растворимый в воде, чем хлор-нитрит. Выхода—70% теории. Осторожным прибавлением соляной кислоты можно выделить из раствора еще некоторое количество динитро-триамина. Насыщенные растворы на холода от прибавления щелочи немедленно дают желто-зеленую окраску, а затем образуется состоящий из хорошо образованных светло-желтых пластинок осадок амидо-диамина; обливание твердой соли холодным раствором едкого натра тоже ведет к образованию амидо-диамина, не содержащего свободного хлора. Выхода—до 80% теории. Амидо-диамин устойчив по отношению к избытку щелочи и не меняется при долгом хранении.

0,1184 г хлорида дали 0,0456 г Pt; % Pt = 40,21; теория = 40,25%.

0,1397 „ „ „ 0,0811 „ AgCl; % Cl = 14,38; „ = 14,62%.

0,1038 „ амидо-диамина дали 0,0449; % Pt = 43,47; „ = 43,50%.

0,1647 „ „ „ 0,0580 г AgCl; % Cl = 7,96;
теория = 7,90%.

I 1,1707 „ раствора амидо-диамина дали 0,0045 г хлорида;
растворимость = 0,35%.

II 1,7105 „ „ „ „ 0,0075 „ хлорида;
растворимость = 0,40%.

[PyNH₃C₂N₅NH₂NO₂Cl₂Pt]Cl, пиридин-амин-этиламин-нитро-дихлор-платина-хлорид,

получается аналогично метиламиновой соли из водного этиламина и динитро-пиридин-амин-платины; осадок хлорида образуется еще легче, чем у метиламиновой соли. Внешний вид: желтоватые мелкие кристаллы, в отличие от метиламиновой соли получающиеся с легкой примесью аморфных продуктов, без труда отделяемых перекристаллизацией из горячей воды. Выхода — около 80% теории. Растворы хлорида тотчас же по прибавлении щелочи окрашиваются в желтый цвет и образуют осадок длинных желтых призм диамин-амина. Через несколько дней хранения в эксикаторе кристаллический амидо-диамин превратился в темно-желтую смелообразную массу, не растворимую в воде и плохо растворимую в кислотах, тогда как кристаллический амидо-диамин в кислотах растворяется с чрезвычайной легкостью.

0,1048 г хлорида дали 0,0422 г Pt; % Pt = 40,27; теория = 40,01%.

0,1400 „ „ „ 0,1223 „ AgCl; % Cl = 21,61; „ = 21,81%.

0,1200 „ амидо-диамина дали 0,0517 г Pt; % Pt = 43,09;
теория = 43,20%.

0,1174 „ „ „ 0,0735 „ AgCl; % Cl = 15,49;
теория = 15,69%.

I 1,7485 „ раствора хлорида дали 0,0614 г остатка;
растворимость = 3,51%.

II 2,0224 „ „ „ „ 0,0710 „ остатка;
растворимость = 3,51%.

[EnPyNO₂Cl₂Pt]Cl, этилендиамин-пиридин-нитро-дихлор-платина-хлорид.

В теоретическом количестве пиридина, разбавленного водой в 15—20 раз, растворяется при нагревании на водяной бане сырой [EnNO₂ClPt]; при этом почти всегда остается очень малое количество полуаморфного легкого осадка, нерастворяющегося при дальнейшем нагревании. Раствор охлаждается и оставляется для полноты осаждения динитритов при комнатной температуре до другого дня, затем осадок, повидимому содержащий примесь [(PyNO₂)₂Pt], отфильтровывается, промывается слегка водой, и фильтрат вместе с промывными водами переносится в широкую пробирку, подкисляется двумя-тремя каплями соляной кислоты до появления зеленовато-синего окрашивания, затем в раствор пропускается не слишком сильный ток газо-

образного хлора. Почти сразу окраска раствора исчезает и появляется очень пухлый осадок шелковистых иголочек белого цвета с очень легким, особенно в крупных кристаллах, зеленовато-желтым оттенком. Когда раствор загустеет, от выделившегося осадка он отфильтровывается, снова окисляется хлором и снова фильтруется. При повторении этой операции в третий или в четвертый раз, появляется оранжевое окрашивание осадка, которое и обозначает конец реакции. Это окрашивание обычно появляется и при первых окислениях, на верхних частях пробирки, но оно исчезает если содержимое ее перемешивается при фильтровании. Сырой триамин-хлорид растворяется в возможно малом количестве кипящей воды, отфильтровывается от небольшого аморфного желтоватого осадка и получается в аналитически чистом состоянии. Порции, полученные под конец окисления, собираются отдельно, причем они слегка окрашены в желтый цвет, но в главной массе состоят из того же триамина и по реакциям от него не отличаются. Выхода процентов на 20 превышают вес взятого этилендиамин-хлор-нитрита. Прибавление щелочи к почти бесцветному раствору хлорида вызывает окраску цвета крепкого чая, но осадка не образуется даже при обливании твердой соли (на холоду) 10% раствором едкого натра. При долгом стоянии щелочных растворов получаются осадки, но они аморфны.

0,1166 г дали 0,0466 г Pt; % Pt = 39,96; теория = 40,17%.

0,1260 „ „ 0,1117 „ AgCl; % Cl = 21,92; „ = 21,89%.

— [EnPyNO₂ClNO₂Pt]Cl — 2H₂O, этилендиамин-пиридин-нитрохлор-нитро-платина-хлорид,

получается приливанием нитрита натрия при постоянном помешивании к насыщенному при кипении, а затем охлажденному до 40—50° раствору предыдущего хлорида. По охлаждении раствора выделяется гидрат динитро-триамина в виде белых с перламутровым блеском крупных иголок, гораздо менее растворимых в воде, чем предыдущий хлорид. Динитро-триамин выпадает в совершенно чистом состоянии; выхода превышают вес взятого дихлор-триамина-хлорида. Прибавление щелочи вызывает желто-буровое окрашивание, а затем иногда получается полукристаллический бурый осадок, а иногда наступает через некоторое время резкое почернение раствора и получается черный, совершенно аморфный осадок. При обливании щелочью твердой

соли, иголочки хлорида покрываются мелкими оранжевыми кристаллами, а затем появляется аморфный осадок, мешающий их изолировать. Крепкий аммиак (25%), прилитый к твердому хлориду, вызывает почти моментальное образование сростков мелких оранжевых кристаллов состава $[EnPyNO_2ClNO_2Pt]OH$, не содержащих свободного хлора и растворимых в кислотах. Для окончания реакции требуется еще некоторое время истирать хлорид стеклянной палочкой; промывание осадка следует производить сначала крепким аммиаком, затем слабым и под конец водой, так как если сразу начать промывание водой, то „основание“ частично, от присутствия хлористого аммония, переходит в хлорид. Выхода довольно значительно колеблются, так как имеется на лицо реакция перехода в динитро-тетрамин. Недавно комплекс удалось расщепить на оптич. деятельные антиподы.

0,1067 г хлорида дали 0,0390 г Pt; % Pt = 36,65; теория = 36,61%.

0,1129 „ „ „ 0,0624 „ AgCl; % Cl = 13,57; „ = 13,90%.

0,0778 „ „ „ потеряли в весе при 115° в течение 2 часов 0,0059 г;

% H₂O = 6,72; теория = 6,76%.

0,1093 „ „ „ основания“ дали 0,0447 г Pt; Pt% = 40,90; „ = 40,69%.

0,1922 „ „ „ 0,0592 „ AgCl; Cl% = 7,62; „ = 7,89%.

[EnPyCl₃Pt]Cl, этилендиамин-пиридин-трихлор-платина-хлорид.

Раствор $[EnNO_2ClPt]$ в пиридине (см. стр. 65) упаривается до сиропообразной консистенции и не сразу выливается в десять раз больший объем соляной кислоты (1,19), нагретый до кипения. Появляется зеленовато-желтый осадок, состоящий из длинных блестящих призм дигидрата хлорида. Осадок промывается на фильтре соляной кислотой (10%) и перекристаллизовывается из горячей воды. Еще лучший способ очистки — к холодному раствору хлорида или прямо к твердой соли прибавить раствора едкой щелочи. Сразу появляется оранжевая окраска раствора и образуются оранжево-красные, крупные, блестящие, почти квадратной формы пластинки свободного „основания“ состава $[EnPyCl_3Pt]OH$, при растворении в соляной кислоте дающие обратно хлорид, а с серной — дающие мало растворимый тетрагидрат сульфата в виде крупных блестящих призм зеленовато-желтого цвета. „Основание“ весьма стойко по отношению к щелочи на холода и к времени. Из маточного раствора соляной кислоты удается выделить при осторожной

нейтрализации крепким едким натром еще некоторое количество свободного основания. Выхода — до 80% теории.

0,1101 г „основания“	дали 0,0468 г Pt; % Pt = 42,51;	теория = 42,65%.
0,1085 „ „ „	„ 0,1024 „ AgCl; % Cl = 24,58;	теория = 24,94%.
0,1000 „ хлорида	„ 0,0885 „ Pt; % Pt = 38,50;	теория = 38,18%.
0,0984 „ сульфата	„ 0,0868 „ Pt; % Pt = 37,40;	теория = 37,20%.
0,1087 „ „ „	потеряли в весе 0,0058 г; % H ₂ O = 5,37;	теория = 6,86%.
0,1029 „ „ „	дали 0,0898 г AgCl; % Cl = 20,80;	теория = 20,75%.
I 1,5189 „ раствора основания	дали 0,0065 г хлорида;	растворимость = 0,41%.
II 4,9608 „ „ „	„ 0,0195 „ хлорида;	растворимость = 0,37%.

+ [EnPyClNO₂ClPt]Cl + 2H₂O, этилендиамин-пиридин-хлорнитро-хлор-платина-хлорид.

К пересыщенному раствору [EnPyCl₃Pt]Cl на холода приливается холодный насыщенный раствор нитрита натрия, взятый в эквимолекулярном количестве; через 2—3 минуты выпадает очень небольшое количество кристаллического светло-оранжевого осадка, нерастворимого в разведенных кислотах и неизменяющегося от щелочей. Если вести реакцию при нагревании, то этого осадка образуется значительно больше, иногда до 50% от веса трихлор-триамина. Строение этого желтого комплекса пока еще совершенно не выяснено. К отфильтрованному от осадка раствору понемногу прибавляется избыток 10% раствора едкого натра, тотчас же образуется оранжево-желтый осадок, состоящий из крупных, слегка косых, блестящих табличек состава [EnPyClNO₂ClPt]OH, из которого можно, растворяя его в небольшом объеме соляной кислоты, получить игольчатый зеленовато-желтый с перламутровым отливом осадок хлорида, хорошо растворимый в воде. Выхода на холода — до 80—90% теории.

0,1123 г безводного хлорида	дали 0,0449 Pt; % Pt = 39,98;	теория = 40,17%.
0,1844 „ „ „	„ 0,1651 AgCl; % Cl = 22,07;	теория = 21,89%.
0,1191 „ гидрата хлорида	потеряли в весе в течение 2,5 часов при 115° 0,0068 г; % H ₂ O = 5,78; теория = 6,87%.	

0,1179 г „основания“	дали 0,0490 г Pt; % Pt = 41,56;	теория = 41,71%.
0,2029 „ „ „	0,1280 „ AgCl; % Cl = 15,00;	теория = 15,15%.
0,1022 „ + „ „	0,0426 „ Pt; % Pt = 41,70;	теория = 41,71%.
0,1717 „ + „ „	0,1085 „ AgCl; % Cl = 14,91;	теория = 15,15%.
0,1089 „ — „ „	0,0455 „ Pt; % Pt = 41,79;	теория = 41,71%.
0,1844 „ — „ „	0,1184 „ AgCl; % Cl = 15,21;	теория = 15,15%.
I 6,4544 „ раствора основания	дали 0,0123 г хлорида;	растворимость = 0,18%.
II 6,3960 „ „ „	„ 0,0141 „ хлорида;	растворимость = 0,21%.

[EnNO₂NH₃Cl₂Pt]Cl, этилендиамин-нитро-амин-дихлор-платина-хлорид.

Твердая соль [EnNH₃NO₂Pt]Cl растворяется на холода в возможно малом количестве воды (нельзя брать для реакции растворы, получающиеся при растворении [EnNO₂ClPt] в аммиаке, так как после окисления они дают аморфную клейкую массу, которую невозможно раскристаллизовать); раствор подкисляется несколькими каплями соляной кислоты до появления зеленовато-синей окраски и в него пропускается ток газообразного хлора; реакция идет с заметным нагреванием и требует около часа времени для своего окончания. Сначала постепенно исчезает зеленый цвет раствора, заменяясь слабо-желтым, а затем появляется легкое красноватое окрашивание, исчезающее по прекращении пропускания хлора и могущее служить признаком конца реакции. Раствор отфильтровывается от небольшого количества аморфных нерастворимых продуктов, которые далеко не всегда сопутствуют нормальному ходу реакции, упаривается до появления большого количества кристаллов, охлаждается снегом и отжимается от маточного раствора на воронке Бюхнера.

Прибавление щелочей к растворам любой концентрации вызывает лишь появление темно-желтой окраски, без появления осадка. Окраска держится иногда довольно долго, а иногда очень быстро раствор начинает чернеть и появляется аморфный черный продукт, вероятно вследствие осмоления образовавшего-

гося первоначально амидо-диамина. Выхода равны весы [EnNH₃NO₂Pt]Cl.

0,1078 г хлорида дали 0,0492 г Pt; % Pt = 45,85; теория = 45,96%.
0,1561 " " 0,1581 " AgCl; % Cl = 25,05; теория = 25,05%.
I 0,2808 " раствор " 0,1545 " остатка; растворимость = 56,8%.
II 0,2542 " " 0,1498 " " = 58,8%.

[EnNH₃Cl₃Pt]Cl, этилендиамин-амин-трихлор-платина-хлорид, получается при всыпании в несколько приемов твердой соли [EnNO₂NH₃Pt]Cl в десятерное по весу количество нагретой до кипения соляной кислоты (1,19). Сначала наблюдается интенсивное сине-зеленое окрашивание и обильное выделение окислов азота. Если слишком долго кипятить смесь, то зеленое окрашивание переходит в зеленовато-желтое и одновременно получается ярко-оранжевый осадок, который устойчив только в присутствии избытка кислоты, а при промывании горячей водой выделяет окислы азота, осаждаая в фильтрате трихлор-триамин. Промывая кипящей водой, можно добиться почти полного перехода этого красного соединения в трихлор-триамин, но при первой кристаллизации красное тело выпадает вместе с кристаллами трихлор-триамина, правда в очень незначительном количестве, и для получения чистой соли требуется повторная кристаллизация. Если прекратить нагревание с соляной кислотой еще до появления красного осадка в верхних частях сосуда, то выпадают зеленовато-желтые, блестящие, короткие призмы триамина, при перекристаллизации из небольшого количества кипящей воды теряющие зеленый цвет и дающие кристаллы, по форме сходные с зелеными, но имеющие желтую окраску и нормальный состав (зеленые кристаллы содержат настолько мало примесей, что не показывают заметной разницы в анализах по сравнению с желтой солью; по реакциям они тоже не отличаются).

Желтоватые растворы трихлор-триамина при прибавлении щелочи окрашиваются в ярко-красный цвет; при не слишком малой концентрации выпадают довольно крупные красные кристаллы амидо-диамина состава [EnNH₂Cl₃Pt], имеющие вид ромбических толстых призм с закругленными острыми углами. Амидо-диамин весьма склонен к пересыщению и иногда на фильтре превращается в прозрачную оранжевую смолу; растворимость его в воде сильно возрастает со временем, через сутки

стояния с водой она увеличивается, примерно, в два раза. Выхода трихлор-триамина несколько превышают вес взятой соли Клеве, а амидо-диамина — близки к теории.

0,1243 г хлорида дали 0,0583 г Pt; % Pt = 46,90; теория = 47,18%.
0,1007 " " 0,1851 " AgCl; % Cl = 33,92; " = 34,25%.
0,1132 " амидо-диамина дали 0,0584 г Pt; % Pt = 51,59;
теория = 51,68%.
0,1243 " " 0,1404 " AgCl; % Cl = 27,94;
теория = 28,17%.
I 4,2193 " раствора амидо-диамина дали 0,0863 г хлорида;
растворимость = 0,78%.
II 2,5751 " " " 0,0259 г хлорида;
растворимость = 0,91%.

→ [EnNH₃ClNO₂ClPt]Cl, этилендиамин - амин - хлор - нитро - хлор - платина - хлорид.

К горячему насыщенному раствору [EnNH₃Cl₃Pt]Cl приливается одна молекула нитрита натрия; по охлаждении сразу же выкристаллизовывается зеленовато-желтая заглавная соль в прекрасно образованных сростках длинных призм. Выход немного менее веса взятого трихлор-хлорида. Прибавление щелочи, окрашивая растворы в оранжевый цвет, сразу дает осадок оранжево-желтых прекрасно образованных призм амидо-диамина; из маточных растворов можно, прибавляя щелочи, выделить еще некоторое количество нитро-триамина. Для получения чистого хлорида лучше перевести его через амидо-диамин. Амидо-диамин — вполне стоец.

0,1077 г амидо-диамина дали 0,0588 г Pt; % Pt = 49,95;
теория = 50,27%.
0,1897 " " 0,1015 " AgCl; % Cl = 17,97%;
теория = 18,27%.
0,1013 " хлорида " 0,0467 " Pt; % Pt = 46,11;
теория = 45,96%.
0,1044 " " 0,1078 " AgCl; % Cl = 25,35;
теория = 25,05%.
0,1219 " + " 0,0563 " Pt; % Pt = 46,18;
теория = 45,96%.
0,1259 " " 0,1281 " AgCl; % Cl = 25,15;
теория = 25,05%.
0,1018 " амидо-диамина из + хлорида дали 0,0509 г Pt;
% Pt = 50,00%; теория = 50,27%.
0,1048 " " — хлорида дали 0,0521 г Pt;
% Pt = 49,95%; теория = 50,27%.
0,1565 " " — хлорида дали 0,1139 г AgCl; % Cl = 18,00;
теория = 18,27%.

I 2,5086 „ раствора амидо-диамина дали 0,0140 г хлорида;	растворимость = 0,56%.
II 2,8282 „ „ „ „ 0,0177 г хлорида;	растворимость = 0,51%.

— [EnNO₂ClNH₃ClPt]Cl + H₂O, этилендиамин-нитро-хлор-амин-хлор-платина-хлорид.

Соль [EnNO₂Cl₃Pt] обливается 25% аммиаком так, чтобы над солью было, примерно, вдвое больше аммиака против объема соли, и истирается стеклянной палочкой до тех пор пока кристаллы соли перестанут быть видимы под микроскопом, заменившись мелкими сростками желтого амидо-диамина. Осадок отжимается на воронке, отмывается от избытка аммиака, растворяется в возможно малом количестве соляной кислоты и отфильтровывается. К фильтрату прибавляется равный объем 25% аммиака, чтобы осадить уже совершенно чистый амидо-диамин. Можно с одинаковым успехом вести реакцию и при нагревании, взяв воды столько, чтобы вся исходная соль не растворилась целиком, а, примерно, на две трети, прилив равный объем аммиака и продолжив нагревание до тех пор, пока соль не растворится, что происходит через несколько минут; раствор охлаждают и тогда выпадают иногда сростки довольно крупных желтых кристаллов амидо-диамина, иногда отдельные косые призмы; выхода по обоим способам обычно колеблются около веса взятой соли. Для получения хлорида амидо-диамина растворяется на ходу в 10% соляной кислоте, причем очень удобно пользоваться изменением окраски раствора; прибавляя под конец соляную кислоту по каплям, можно заметить наступающее обесцвечивание раствора. Раствор, если есть надобность, фильтруется и упаривается при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе. Когда главная масса снежно-белых кристаллов хлорида выделится, они отжимаются от маточного раствора. Точное определение воды затрудняется тем, что высушенная при 115° соль чрезвычайно быстро прибывает на весах.

0,0995 г хлорида дали 0,0437 г Pt; % Pt = 48,92; теория = 44,09%.
0,1100 „ „ „ „ 0,1070 „ AgCl; % Cl = 24,12; „ = 24,03%.

0,1301 „ „ потеряли в весе 0,0047 г; % H₂O = 3,61;

теория = 4,07%.

0,1006 „ амидо-диамина дали 0,0503 г Pt; % Pt = 50,00;

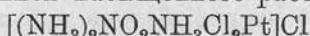
теория = 50,27%.

0,1020 г амидо-диамина	дали	0,0758 г AgCl; % Cl = 18,26;	теория = 18,27%.
0,1018 "	"	0,0506 " Pt; % Pt = 49,97;	теория = 50,27%.
0,1860 "	"	0,1000 " AgCl; % Cl = 18,19;	теория = 18,27%.
I 1,4220 " раствора	"	0,0140 " хлорида;	растворимость = 0,89%.
II 2,5928 "	"	0,0268 " хлорида;	растворимость = 0,94%.

б) *Тетрамины.*

$[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{Pt}]\text{Cl}_2$, диамин-нитро-амин-хлор-амин-платина-хлорид,

получается нагреванием насыщенного раствора



с 25% аммиаком, взятым в равном объеме. Через несколько минут на стенках сосуда начинают выделяться прекрасно образованные, крупные, желто-зеленоватые, призматические таблички триамин-амида, отвечающие составу $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{ClPt}]\text{Cl}$. С одинаковым успехом реакция идет и на холода, причем можно прямо облить твердую соль избытком 25% аммиака; осадок амидо-триамина выпадает спустя очень короткое время, причем кристаллы часто образуют неправильные сростки, но по составу они не отличаются от тела, полученного при нагревании и при перекристаллизации из воды, к которой иногда приходится добавлять щелочь или амиак; выпадают в крупных отдельных кристаллах. При растворении в десятипроцентной соляной кислоте, амидо-триамин дает сначала бесцветный раствор, а затем выпадает (по прибавлении кислоты 1,19) снежно-белый хорошо кристаллизующийся хлорид, от прибавления щелочи или аммиака снова переходящий в амидо-триамин. Выхода — до 80—90% теории. Хлорид и амидосоль — вполне стойкие тела. Растворимость хлорида в воде довольно велика (десятки процентов), амин растворим значительно хуже, но ничтожно мало.

0,1187 г амидо-триамина	дали	0,0608 г Pt; % Pt = 51,22; теория = 51,49%.	
0,1712 "	"	0,1812 " AgCl; % Cl = 18,94;	теория = 18,71%.
0,1081 " хлорида	"	0,0482 " Pt; % Pt = 46,75; теория = 46,96%.	
0,1270 " "	"	0,1808 " AgCl; % Cl = 25,48;	теория = 25,58%.

* $[NH_3PyNH_3NO_2NH_3Cl]Cl_2 + H_2O$, амин-пиридин-амин-нитро-амин-хлор-платина-хлорид.

$[NH_3PyNH_3NO_2Cl_2Pt]Cl$ нагревается с равным весом воды до кипения и к нему постепенно (во избежание выделения амида) прибавляется тройное по весу количество 25% аммиака, затем аммиак выпаривается на водяной бане около получаса и к раствору приливаются двойной объем соляной кислоты. Почти сразу выпадает тяжелый снежно-белый осадок прекрасно образованных кристаллов гидрата, очень хорошо растворимых в воде. Кристаллы промываются соляной кислотой 1,19, разбавленной 1 на 1 водой, а потом метиловым спиртом. Вода в кристаллогидрате держится оченьочно и отходит вся только после 6-часового нагревания при 115° (в первые 4 часа выделяется 3,20% воды, а через 2 часа еще 0,39%, в дальнейшем вес остается без изменения). Прибавление щелочи вызывает только светло-желтую окраску раствора без образования осадка, причем при долгом стоянии крепких растворов со щелочью получаются аморфные желтые продукты; обливание твердой соли на холода крепким раствором щелочи тоже не приводит к цели: осадка амидо-триамина не образуется. Выхода — от 70% теории. Попытка разделения на оптические антиподы привела к сомнительному результату: 1,5 г хлорида дали $\alpha_D = -0,02$. Вещество легко перекристаллизовывается из воды осаждением кислотой.

0,1071 г дали 0,0429 г Pt; % Pt = 39,50; теория = 39,50%.

0,1124 " 0,0970 " AgCl; % Cl = 21,35; " = 21,47%.

0,0869 " 0,0484 " AgCl; % свободного Cl = 13,75; теория = 14,32%.

0,3188 " потеряли в весе 0,0117 г; % $H_2O = 3,59\%$; теория = 3,63%.

— $[EnNH_3ClNH_3ClPt]Cl_2$, этилендиамин-бисамин-хлор-платина-хлорид,

получается при обработке при комнатной температуре двойным против теории избытком аммиака смеси $[EnNH_3Cl_3Pt]Cl$ с четырьмя весовыми частями воды; сначала получается красный осадок $[EnNH_2Cl_3Pt]$, через 5—10 минут осадок делается (вследствие уменьшения величины кристаллов) оранжевым, потом желтеет и, наконец, получается прозрачный светло-желтый раствор, к которому прибавляется равный объем соляной кислоты (1,19). Раствор сразу обесцвечивается и, при охлаждении до 0°, через некоторое время, иногда довольно значи-

тельное вследствие склонности комплекса к пересыщению, появляются мелкие кристаллы белого цвета, обычно образующие сростки. Если взять аммиака значительно больше и реакцию вести с нагреванием, то результат получается тот же. Хлорид, взятый для опыта, должен быть по возможности свободен от примесей, так как в противном случае выпадает плохо образованный хлорид триамина, который, в противность обычному, при перекристаллизации из воды путем высаживания избытком соляной кислоты, не переходит в более крупные хорошо образованные кристаллы, а делается все хуже по кристаллической форме. Хлорид очень хорошо растворим в воде. Выхода — немного мене веса трихлорида. Щелочи и аммиак, окрашивая растворы в ярко-желтый (в толстом слое — оранжевый) цвет, кристаллических осадков не дают.

0,1088 г хлорида дали 0,0468 г Pt; % Pt = 45,07; теория = 45,27%.
0,1104 " " 0,1460 " AgCl; % Cl = 32,71; " = 32,89%.
0,1908 " " 0,1275 " AgCl; % свободн. хлора = 16,52;
теория = 16,45%.
0,1068 " активн. хлорида дали 0,0483 г Pt; % Pt = 45,22;
теория = 45,27%.
0,0837 " " " 0,1106 " AgCl; % Cl = 32,69;
теория = 32,89%.

— [EnNH₃NO₂NH₃ClPt]Cl₂, этилендиамин-амин-нитро-амин-хлор-платина-хлорид.

К крепкому раствору [EnNH₃NO₂Cl₂]Cl прибавляется двойной против теории избыток водного аммиака; сначала получается темнобурое окрашивание, исчезающее через несколько секунд, и, почти сразу, начинают появляться мелкие ладьевидные пластинки заглавной соли, в аммиачном растворе окрашенные в желтый цвет, но имеющие по анализу почти тот же состав, что и соль, полученная при прибавлении соляной кислоты к раствору и имеющая снежно-белый цвет. Выхода — до 90% теории. Прибавление щелочи к очень крепким пересыщенным растворам соли или, лучше, прямо к твердой соли вызывает образование осадка ярко-желтого цвета, хорошо кристаллизующегося в коротких призмах, но при высушивании в эксикаторе превращающегося в оранжевую смолу.

0,1070 г хлорида дали 0,0470 г Pt; % Pt = 48,98; теория = 44,19%.
0,1022 " " из аммиачн. раствора дали 0,0451 г Pt;
% Pt = 44,28; теория = 44,19%.

0,1650 г хлорида из аммиачн. раствора дали 0,1560 г AgCl;	
	% Cl = 28,40; теория = 24,07%.
0,0982 „ левого хлорида дали 0,0431 г Pt; % Pt = 48,89;	теория = 44,19%.
0,0946 „ „ „ „ 0,0916 „ AgCl; % Cl = 28,95;	теория = 24,07%.
0,1065 „ правого „ „ 0,0468 „ Pt; % Pt = 48,94;	теория = 44,19%.
0,1038 „ „ „ „ 0,1002 „ AgCl; % Cl = 28,87;	теория = 24,07%.
I 0,2921 „ раствора „ 0,0116 „ остатка;	растворимость = 3,97%.
II 0,7442 „ „ „ „ 0,0801 „ „	растворимость = 4,04%.

* $[EnPyClNH_3ClPt]Cl_2 \rightleftharpoons H_2O$, этилендиамин-пиридин-хлор-амин-хлор-платина-хлорид.

К крепкому насыщенному при нагревании раствору $[EnPyCl_3Pt]Cl$ приливаются по каплям избыток (количество в широких пределах безразлично) аммиака. Реакция ведется при слабом нагревании (до 40—50°), чтобы избежать осадка красного амидо-диамина. Если вести реакцию на холду, прилив сразу избытка аммиака, то первоначальный красный крупно кристаллический осадок амидо-диамина постепенно переходит в светло-желтый мелко кристаллический осадок хлорида амидо-тетрамина состава $[EnPyClNH_2ClPt]Cl$, но ввиду того, что довольно трудно заметить ясный конец реакции, предпочтительнее работать при нагревании. Если раствор трихлор-триамина не был слишком слаб, то и при нагревании появляется тот же слегка желтый осадок амидо-триамина, при растворении в соляной кислоте дающий бесцветный мелко кристаллический (короткие призмы) хлорид, легко осаждаемый избытком кислоты. Хлорид и амидо-триамин вполне стойкие тела. Выхода—до 90% теории. Разделение на антиподы пока не удалось осуществить кристаллизацией виннокислых солей потому, что кристаллического индивида при выпаривании раствора не выделилось.

0,1029 г амидо-триамина дали 0,0438 г Pt; % Pt = 42,56;	теория = 42,74%.
0,1087 „ „ „ „ 0,1014 „ AgCl; % Cl = 28,08;	теория = 28,80%.

0,1270 г хлорида дали 0,0485 г Pt; % Pt = 38,11; теория = 38,20%.
0,1215 " " 0,1855 " AgCl; % Cl = 27,59; теория = 27,76%.
0,2020 " потерпели в весе 0,0061 г; % H ₂ O = 3,00;
теория = 3,52%.
I 1,0304 " раствора амидо-триамина дали 0,0674 " хлорида;
расстворимость = 6,02%.
II 0,5015 " " " 0,0858 г хлорида;
расстворимость = 6,11%.
I 0,2115 " " хлорида " 0,0521 г остатка;
расстворимость = 24,01%.
II 0,6388 " " " 0,1512 г остатка;
расстворимость = 23,67%.

*[EnPyNO₂NH₃ClPt]Cl₂, этилендиамин-пиридин-нитро-амин-хлор-платина-хлорид.

Твердая соль [EnPyNO₂NH₃ClPt]Cl обливается тройным по весу количеством 25% амиака; сначала появляется темно-буровое быстро исчезающее окрашивание и раствор делается лимонно-желтым, иногда сразу же выпадают желтоватые кристаллы амидо-триамина-хлорида состава [EnPyNO₂NH₃ClPt]Cl + H₂O, растворяющиеся в воде с желтым цветом, а с соляной кислотой (1,19) дающие снежно-белые, прекрасно образованные кристаллы безводного хлорида. Амидо-диамин и хлорид обычно выпадают в аналитически чистом состоянии, в противном случае хлорид легко очистить, растворяя в малом объеме воды и осаждая соляной кислотой. Пока не удалось осуществить разделения на оптические антиподы, так как виннокислые соли не получаются в кристаллическом виде. Выхода — до 90% теории.

0,1156 г амидо-триамина дали 0,0465 г Pt; % Pt = 40,22;
теория = 40,22%.
0,1282 " " 0,0769 " AgCl; % Cl = 14,84;
теория = 14,61%.
0,1207 " " 0,0860 " AgCl; % свободн.
хлора = 7,38; теория = 7,80%.
0,2893 " потерпели в весе 0,0105 г (при 115° в течеи.
2,5 часов); % H ₂ O = 3,68; теория = 3,71%.
0,0987 " хлорида дали 0,0380 г Pt; % Pt = 38,49; теория = 38,75%.
0,1187 " 0,1007 " AgCl; % Cl = 20,99; теория = 21,12%.
I 1,6454 " раствора амидо-триамина дали 0,0795 г хлорида;
расстворимость = 4,48%.
II 1,7890 " " " 0,0898 г хлорида;
расстворимость = 4,63%.

(Поступило в редакцию 11 марта 1927).