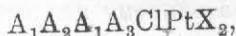


И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. Н. ФЕДОРОВА

О ПЕНТАМИНАХ ПЛАТИНЫ

С точки зрения трансвлияния транстетрамины четырехвалентной платины, имеющие одну транскислую группу, должны легко переходить в пентамины. Между тем, простейший представитель класса транстетраминов — соль Гро — $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$, при взаимодействии с аммиаком и последующем высаживании соляной кислотой, не дает заметных количеств пентамина. Л. А. Чугаев, открывший пентамины платины, не пользовался для их получения солью Гро, но замещал аммиаком хлоры в хлороплатинате аммония, действуя на последний либо жидким аммиаком, либо прибавляя к водному аммиаку карбонат или фосфат аммония.¹

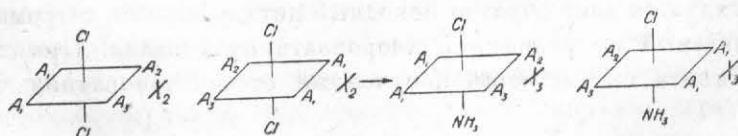
Способы Л. А. Чугаева, разумеется, могут дать лишь простейший пятиаммиачный пентамин $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtX}_3$, тогда как реакция с транстетраминами, в случае ее осуществления, позволила бы синтезировать пентамины, имеющие сложную аминную часть молекулы, и перейти в концепт концов к оптически деятельности пентаминам. Сложность аминной части молекулы пентамина будет зависеть только от сложности исходного тетрамина. Исходя, например, из тетраминов общей формулы



можно надеяться получить пентамины общей формулы



которые имеют энантиоморфную внутреннюю сферу. Для ясности эти соотношения изображены на фиг. 1.



Фиг. 1.

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 4, 1926, 1.

Настоящая работа представляет подготовительную стадию для выполнения этой задачи. Нами было исследовано взаимодействие с аммиаком только одного транстетрамина $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtX}_2$, выбранного нами из-за хорошей растворимости его солей в воде. Мы питаем надежду, что результаты, полученные нами с этим объектом, удастся распространить на более сложные и более простые случаи.

Хлорид транстетрамина, послуживший исходным материалом для наших синтезов, получался из хлороплатинита калия. Сначала мы переводили хлорплатинит калия в неэлектролит EnCl_2Pt по уравнению:



При этой реакции мы исходили не из свободного этилендиамина, а брали некоторый избыток этилендиаминхлорида и теоретическое, по отношению к нему, количество свободной щелочи.¹ Если пользоваться свободным этилендиамином, то часто получаются очень малые выходы неэлектролита, а кроме того, он бывает окрашен в темнобурый цвет, указывающий на примеси. При употреблении хлоргидрата этилендиамина и щелочи выходы близки к теории, и EnCl_2Pt имеет чистый соломенно-желтый цвет. При нагревании с избытком аммиака EnCl_2Pt гладко переходит в тетрамин $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$. Этот тетрамин сильно растворим в воде, поэтому мы не выделяли его в твердую фазу. Выпарив избыток аммиака и слегка подкислив соляной кислотой раствор, мы прямо окисляли концентрированные растворы двухвалентного тетрамина газообразным хлором. По уравнению:



получается тетраминхлорид, геометрически изомерный ранее описанному одним из нас,² оптически деятельности цистетрамину

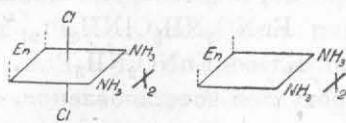


В отличие от этого цистетрамина, транстетрамин, полученный нами, гораздо сильнее растворим в воде, плохо высаживается соляной кислотой, содержит одну молекулу кристаллизационной воды и при восстановлении гидразингидратом дает обратно исходный двухвалентный тетрамин, легко обнаруживаемый по реакции с хлороплатинитом калия. При действии хлороплатинита на растворы, полученные от восстановления четырех-

¹ Ср.: И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 89.

² И. И. Черняев. Там же, 6, 1928, 94.

валентного тетрамина гидразингидратом, выпадает мало растворимый характерный фиолетовый хлороплатинит состава $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4\text{Pt}$. Реакция эта, отсутствующая у цисизомера, как видно из фиг. 2, может служить



Фиг. 2.

доказательством строения полученного нами тетрамина, так как при восстановлении отходят заместители, образующие одну координату.

Хлорид четырехвалентного тетрамина дает довольно плохо образованные, почти бесцветные кристаллы, дающие однако вполне удовлетворительные анализы.

0.1025 г дали 0.0446 г Pt = 43.51%; теория = 43.49%

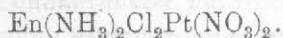
0.1215 „ „ 0.1538 „ AgCl = 31.21% сумма Cl; теория = 31.60%

0.1351 „ „ 0.0921 „ „ = 16.88 „ своб. Cl (осаждено на холоде); теория = 15.80%

0.1504 „ „ 0.0962 „ „ = 16.43 „ „ при нагревании); теория = 15.80%.

0.9158 г потеряли в весе при 115° 0.0315 г H_2O = 3.44%; теория = 4.01%

Приливание избытка крепкой азотной кислоты к водному раствору хлорида транстетрамина дает осадок нитрата тетрамина состава



Нитрат лихлортетрамина — бесцветные, прекрасно образованные кристаллы (бипирамиды), хорошо растворимые в воде. Кристаллизационной воды они не содержат.

0.1251 г дали 0.0501 г Pt = 40.02%; теория = 40.31%

0.1081 „ „ 0.0401 „ „ = 40.09 „ „ = 40.81 „

0.0966 „ „ 0.0423 „ „ = 40.26 „ „ = 40.81 „

0.1515 „ „ 0.0902 „ AgCl = 14.71% Cl; теория = 14.64%

Нитрат транстетрамина и на холода и при нагревании при действии нитрата натрия, взятого в теоретическом количестве или в избытке, замещает только один внутрисферный хлор, давая безводный, почти бесцветный, хорошо кристаллизующийся в виде шестигранных табличек нитрат лихлортетрамина. При восстановлении гидразингидратом этот нитрат дает двухвалентный тетрамин $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtX}_2$, нахождение которого в растворе мы обнаруживаем хлороплатинитом калия, который осаждает фиолетовый осадок тетраминплатинита $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4\text{Pt}$ (см. выше).

При восстановлении до двухвалентной платины нитрохлортетрамина, отходит координата $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, и отход именно этой координаты доказывает трансстроение тетрамина. Напомню, что геометрически изомерный, оптически деятельный циснитрохлортетрамин, описанный ранее одним из нас,¹ координационного строения $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{Pt}_{2+}^{K+}$, дает при восстановлении гидразингидратом соль Клеве $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{PtX}$.

Кроме различных продуктов восстановления, эти два изомера резко разнятся и по растворимости солей: для транстетрамина менее растворимой, а следовательно и более характерной солью является нитрат, а циссоль дает малорастворимый (4% при 20° в чистой воде) хлорид который для транссоли очень легко растворим и малохарактерен. Вероятно по причине большой растворимости и плохой кристаллической формы хлорида, взаимодействие хлорида трансдихлортетрамина с нитритом натрия, при котором так же, как и для нитрата, должно было наблюдаться замещение нитрогруппой только одного внутрисферного хлора, не привело к достаточно четкому результату.

Прибавление раствора щелочи к бесцветному раствору транснитрохлортетраминнитрата дает в разбавленных растворах только появление желтой окраски. В более концентрированных растворах или при обливании раствором щелочи твердых кристаллов образуется ярко желтый, хорошо кристаллизующийся в ромбических пластинках осадок амидотриамина состава $\text{EnNH}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{ClPtNO}_3$.

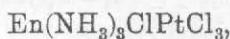
Растворы этого амидотриамина имеют щелочную реакцию на лакмус, при взаимодействии с кислотами моментально получаются обратно соли исходного тетрамина; словом, амидотриамин ничем не отличается от амидосоединений цистетраминов. Существование такого амидосоединения лишний раз подтверждает найденное для триаминов положение, что способность к амидопревращениям не зависит от геометрического расположения кислых внутрисферных групп. Нитрат и амидотриамин дали следующие анализы:

0.1006 г нитрата дали 0.0898 г Pt = 39.56%	теория = 39.46%
0.1679 " " 0.0520 " AgCl = 7.62% Cl; теория = 7.17%	
0.1554 " " 27.15 куб. см N ₂ , при t° = 13.0° и H = 738 мм, N = 19.70%;	теория = 19.72%
0.1110 " амида дали 0.0499 г Pt = 44.91%; теория = 45.21%	
0.1728 " " 0.0564 " AgCl = 8.10% Cl; теория = 8.21%	
0.1070 " " 17.8 куб. см N ₂ , при t° = 15.0° и H = 746.0 мм, N = 19.03%;	теория = 19.47%

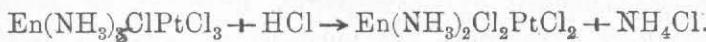
Аммиак взаимодействует с хлоридом тетрамина $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

¹ И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 95.

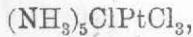
с очень большой скоростью. Хотя нам и не удалось выделить соответствующий амид, но можно думать, что в растворе такой амид находится, так как от прибавления аммиака бесцветный раствор тетрамина довольно сильно желтеет. Это пожелтение становится более слабым через очень непродолжительное время, если реакцию с аммиаком вести на холода. При нагревании наблюдается то же самое, но побледнение раствора идет еще быстрее и требует уже не нескольких минут, а нескольких секунд времени. Судя по цвету раствора, реакция внедрения аммиака во внутреннюю сферу идет, как это и требовалось по принципу трансвлияния, но все наши попытки высадить получившийся пентамин в виде трихлорида



путем высаживания соляной кислотой, неизменно оканчивались неудачей. При этой операции мы всегда получали обратно исходный транстетрамин. Так как мы были уверены, что реакция внедрения аммиака должна была произойти, то мы приписали эту неудачу обратному отщеплению присоединившегося аммиака при действии на пентаминалорид соляной кислоты, по реакции:



Такую обратную реакцию отщепления аммиака от солей пентамина мы наблюдали при действии соляной кислоты на изолированные соли пентамина. Напомню, что Л. А. Чугаев наблюдал то же самое с хлоридом



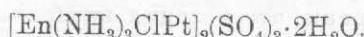
который, по его данным, переходил в транстетрамин прямо при хранении твердой соли в экскаторе. Как выяснилось впоследствии, достаточно очень малой концентрации соляной кислоты для того, чтобы реакция пошла в указанном стрелкой направлении. Задача выделения пентамина сводилась к тому, чтобы избежать при высаживании пентамина избытка свободной соляной кислоты. Можно было достичь этого, либо высаживать пентамин из щелочного раствора, либо исходя не из галоидных солей транстетрамина. Мы воспользовались обоими путями, и оба пути привели к благоприятному результату.

Если к аммиачному раствору хлорида транстетрамина прибавить избыток твердого сернокислого аммония почти до насыщения последним раствором, то выделяется пентаминсульфат в виде двуводной соли. Условия реакции можно сильно вариировать: можно сначала прибавить к раствору тетраминхлорида аммиак, а потом сернокислый аммоний; можно сначала насытить раствор тетраминхлорида сернокислым аммонием, затем приливать аммиак; можно нагревать растворы, можно и не нагревать,— в результате

все равно получается пентаминаульфат.¹ Иногда кристаллы пентамина образуются не сразу, повидимому в силу пересыщения; в этом случае рекомендуется к реакционной смеси прибавить этилового спирта, который высаживает легко разделяющуюся смесь сульфатов аммония и пентамина. Сульфат пентамина по внешнему виду представляет хорошо образованные иголочки, совершенно белого цвета. Перекристаллизованный из горячей воды сульфат пентамина дал следующий анализ:

0.0921 г дали 0.0854 г Pt = 38.44%; теория = 38.74%
 0.1512 " " 0.1066 " BaSO₄ = 29.01% SO₄; теория = 28.60%
 0.244 " " 0.0690 " AgCl = 6.91% Cl; теория = 7.04%
 0.3117 " потеряли при 120° за 2 часа 0.0124 г H₂O = 3.97%; теория = 3.57%
 0.1206 " дали 14.9 куб. см N₂, при t° = 14.1° и H = 754.3 мм, N = 14.25%; теория = 13.90%

Свободного хлора нет. Теория рассчитана на формулу:

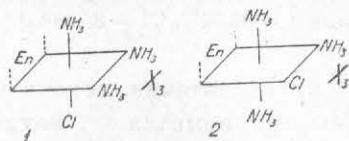


Можно было подумать, что употребление сернокислого аммония при синтезе пентамина, благодаря введению сульфатогруппы, приводит к следующему осложнению; сульфатогруппа, находясь во внешней сфере, может увеличить активность внутрисферных хлоров и тем самым облегчить переход тетрамина в пентамин. Реакция, следовательно, будет происходить не в силу трансвлияния, а по несколько другой причине. Очень вероятно, что подобное явление имеется налицо, но мы полагаем, что реакция внедрения аммиака в тетрамин все-таки идет настолько легко, что для ее окончания вовсе не требуется добавочной помощи внешнего сульфата. Чтобы доказать это, мы к аммиачному раствору пентамина прибавляли азотную кислоту до появления кислой реакции, избегая этим большой концентрации соляной кислоты в растворе. По охаждении и прибавлении спирта, если раствор тетрамина был достаточно крепким, выпадал нитрат пентамина в виде сростков белых кристаллов. Неперекристаллизованный нитрат содержал внешний хлор, вероятно в силу отмеченной и Л. А. Чугаевым склонности пентамина давать смешанные соли типа (NH₃)₅ClPtX₂Y.

Для очистки нитраттетрамин растворяется в воде и переосаждается приливанием азотной кислоты. При этой операции часть пентамина переходит в транстетраминнитрат, что может служить доказательством большой подвижности трансхлорамиака пентамина и вместе с тем однозначно определяет строение пентамиинитрата, так как из двух изомерных пентаминов фиг. 3, возможных теоретически, только первая конфигурация

¹ Длительное нагревание с избытком аммиака приводит, правда, к несколько иным результатам (см. далее стр. 81).

способна дать транстетрамин, а замещение любого из аммиаков пентамина, имеющего вторую конфигурацию, должно привести к цисдихлортетрамину.



Фиг. 3.

Другим доказательством строения полученного нами пентамина может служить то, что при восстановлении и нитрата и сульфата пентамина получается двухвалентный тетрамин $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, который может образоваться только из первого пентамина. Этот тетрамин можно с полной уверенностью считать первоначальным продуктом восстановления, так как восстановление велось нами посредством гидразина в кислом растворе, что исключает возможность замещения хлора аммиаком в продуктах восстановления.

Нитрат и сульфат пентамина очень хорошо растворимы в воде. В отличие от пентаминов Л. А. Чугаева, соли нашего пентамина не имеют никакого сходства с солями бария и свинца. Любопытно, что это сходство, повидимому, зависит от наличия во внутренней сфере пятиаммиачной группировки. Будучи характерным для бром-, хлор- и гидроксопентаминов, имеющих разные кислые остатки, но одну и ту же пятиаммиачную группировку, оно исчезает, как только эта группировка нарушается заменой двух аммиаков этилендиаминовым циклом.

Есть ли у пентаминов, полученных нами, амидореакция, нам в точности не удалось доказать, так как при действии щелочей на нитрат и сульфат пентамина не выпадает твердых амидотетраминов; но так как щелочи дают изменение окраски раствора из бесцветной до слабожелтой, то мы склонны считать, что наши пентамины не выходят из рамок обычных правильностей в отношении амидопревращений. Нитрат пентамина, полученный из хлорида транстетрамина, дал следующий анализ:

$$\begin{array}{ll} 0.0976 \text{ г дали } 0.0359 \text{ г Pt} = 36.78\% ; \text{ теория} = 36.92\% \\ 0.2552 \text{ " } 0.0720 \text{ " AgCl} = 6.98\% ; \text{ теория} = 6.72\% \end{array}$$

Кристаллизационной воды нет.

Гораздо практичнее получать нитрат пентамина, исходя прямо из нитрата тетрамина, а не из хлорида. Способ получения совершенно аналогичен способу получения из тетраминхлорида. Нитрат тетрамина растворяется в аммиаке, а затем высаживается избытком азотной кислоты, или, после нейтрализации аммиака азотной кислотой, спиртом. При этом сразу же получается чистый продукт, что доказывают контрольные

анализы на платину, сделанные с полученным из нитрата тетрамина неперекристаллизованным нитратом.

Найдено: платины I — 36.92%, II — 36.88%; теория — 36.92%

Попытки получить нитропентамины, исходя из транснитротетрамина, окончились неудачей. Мы приписывали эту неудачу очень большой подвижности амиака, находящегося в трансположении к нитрогруппе. Благодаря этой подвижности, реакция получения пентаминов становится еще более обратимой, и равновесие направляется в сторону образования нитротетраминов уже в щелочном растворе. Напомним, что и цисдинитротетрамины, имеющие транснитроаммиак, способны терять один амиак, переходя в триамины при простом нагревании их водного раствора.¹ При переходе к пентаминам, возможно вследствие появления большого числа внешних заместителей, лабильность амиака еще более возрастает, а поэтому нитропентамины перестают быть стойкими комплексами. Так как замещение одного хлора в транстетраминах идет независимо от природы аниона-комплекса и одинаково легко совершается с сульфатом, хлоридом и нитратом транстетрамина, то мы и приписываем замещение этого хлора трансвлиянию, а не действию внешнесферных групп. Следует отметить, что в нашем пентамине мы констатировали замещение амиаком и последнего внутрисферного хлора пентамина; правда, это замещение происходит с гораздо большим трудом — при избытке амиака и при нагревании раствора. Такую несколько аномальную для пентамина подвижность хлора пентамина мы приписываем трансвлиянию внешней сульфатогруппы. Как было указано одним из нас, безоговорочное принятие принципа трансвлияния приводит к зависимости стойкости внутрисферных заместителей от природы групп, находящихся во внешней сфере.² Для менее стойких, чем платиновые, комплексов кобальта и хрома подобные явления были найдены Бильцем и Ефраимом на целом ряде примеров. Интересно, что внешние сульфатогруппы пентамина $[En(NH_3)_3ClPt]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ведут себя несколько похоже на внутрисферные группы, так как измерения электропроводности³ дали для этого сульфата слишком низкие коэффициенты электролитической диссоциации даже для очень сильно разбавленных растворов. Если же сульфат пентамина в растворенном состоянии находится большей частью в виде недиссоциированных молекул, то ясно что в такой молекуле сульфатогруппы должны занимать какое-то определен-

¹ И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 95.

² И. И. Черняев. Там же, 5, 1927, 155.

³ И. И. Черняев и С. И. Хорунженков (см. следующую статью этого выпуска).

ное положение. Если даже это положение и меняется со временем, то во всяком случае можно думать, что в некоторые моменты эта сульфатогруппа становится относительно внутрисферного хлора так, что трансвлияние ее будет заметно, и может произойти замещение внутрисферного хлора.

Очень может быть, что наличие углекислого и фосфорнокислого иона оказывало подобное же действие при известных синтезах пентаминов и гексамина, осуществленных Л. А. Чугаевым.¹

При кипячении сульфата пентамина с избытком аммиака сначала наблюдается постепенное растворение осадка, причем жидкость окрашивается, вероятно вследствие амидореакции, в желтый цвет. Затем на поверхности жидкости появляется белая аморфная пленка, увеличивающаяся по мере кипячения раствора, и в конце-концов получается аморфный осадок сульфата гексамина, почти нерастворимый в воде и на холода и при нагревании. В щелочах этот сульфат растворяется очень быстро, но никакого изменения цвета не происходит, т. е. цвет раствора как-будто указывает на отсутствие амидореакции. При нейтрализации щелочных растворов гексамина серной кислотой высаживается обратно тот же сульфат гексамина, при стоянии принимающий несколько более отчетливую кристаллическую форму. Получаются бесцветные ромбические пластинки состава $\text{En}(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

0.0695 г дали 0.0255 г Pt = 36.69%; теория = 36.58%

0.1157 „ потеряли в весе при 120° за 2 часа 0.0089 г H₂O = 3.37%; теория = 3.38%

0.1157 „ дали 0.1036 BaSO₄ = 36.84% SO₄; теория = 36.01%

Любопытной особенностью этого одноводного сульфата является его способность сравнительно быстро притягивать влагу воздуха, вследствие чего затрудняется точное взятие навески. Сульфат оводняется до предела, отвечающего содержанию четырех молекул воды. Соль, имевшая вначале содержание воды, равное 3.13%, через несколько недель стояния на воздухе дала воды 11.11%, причем параллельно падало содержание платины и SO₄, давшее такие ряды:

Pt — 35.59%, 33.41%, 33.33%

SO₄ — 35.29 „ 33.65 „ 33.41 „

Обезвоженная соль имела следующий процентный состав:

0.0981 г дали 0.0351 г Pt = 37.70%; теория = 37.86%

0.990 „ „ 0.0887 „ BaSO₄ = 36.90% SO₄; теория = 37.32%

0.0679 „ „ 9.6 куб. см N₂, при t° = 12.8° и H = 751.1 мм, N = 16.45%; теория = 16.30%

¹ Л. А. Чугаев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 4, 1926, 1.

Реакция на хлор отсутствует во всех образцах. Сульфат гексамина диссоциирован в водном растворе еще менее сульфата пентамина. В отличие от солей пентамина, легко отдающих один аммиак, все аммиаки гексамина, не имеющие трансислых групп, связаны с центральным атомом необычайноочно. Соляная кислота уд. в. 1.19 не оказывает никакого действия на сульфат ни на холде, ни при продолжительном кипячении. Факт очень большой прочности аммиачных связей интересен тем, что в нашем гексамине имеются две пары разных внутрисферных аммиаков (два из них в трансположении к этилендиамину, а два в трансположении друг к другу). Несмотря на такую асимметрию в молекуле, она сохраняет необычайную прочность.

Соляная кислота (уд. в. 1.19), разбавленная одной третью воды, растворяет при нагревании сульфат гексамина, и из раствора выпадают при охлаждении бесцветные прямоугольные пластинки водного хлорида состава $\text{En}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

0.2910 г потеряли за 2 часа при 120°	0.0199 г H_2O	= 6.84%; теория = 7.19%
0.0975 г обезвоженной соли дали	0.0408 г Pt	= 41.85%; теория = 41.96%
0.0728 "	" 0.0890 "	$\text{AgCl} = 30.25\%$ своб. Cl; теория = 30.49%
0.1012 "	" 0.1243 "	= 30.39 " сумма Cl; " = 30.49 "
0.1131 "	" 17.40 куб. см N_2 , при $t = 18.0^\circ$ и $H = 742.8$ мм,	$N = 17.32\%$; теория = 16.77%

Обрабатывая раствор сульфата гексамина в соляной кислоте крепкой азотной кислотой, мы получили нитрат гексамина — бесцветные иголочки, хорошо растворимые в воде, не содержащие хлора, серной кислоты и кристаллизационной воды. Содержание платины в них оказалось равным 33.87%, тогда как по формуле $\text{En}(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ требуется 34.17%. Работа продолжается с целью выяснения общности найденной нами реакции.

ВЫВОДЫ

- 1) Получены дихлор- и нитрохлортранстетрамины, изомерные ранее описанным $\text{EnNH}_3\text{ClNH}_3\text{ClPtX}_3$ и $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPtX}_3$.
- 2) Транснитрохлортетраминнитрат дает амидотриаминнитрат.
- 3) Трансдихлортетрамин при взаимодействии с аммиаком переходит в смешанный пентамин $\text{En}(\text{NH}_3)_3\text{ClPtX}_3$.
- 4) Реакция внедрения аммиака в транстетрамины обратима.
- 5) Получены смешанные гексамины общей формулы $\text{En}(\text{NH}_3)_4\text{PtX}_4$.
- 6) Внутренняя сфера гексаминов чрезвычайно стойка.

(Поступило в Редакцию 25 декабря 1929 г.).