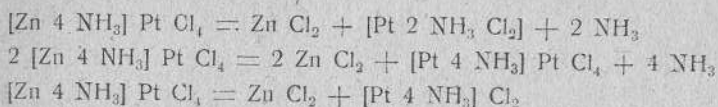


хлорид Пейроне, соль Магнуса и хлорид I основания Рейзе ¹⁾. Образование этих соединений может быть представлено следующими уравнениями:



IV. Новый способ получения солей хлоро и бромо-плато-триаминового ряда (солей ряда Клеве).

Л. А. Чугаева.

Среди металлоамиачных соединений двухвалентной платины, отвечающих общей формуле $\text{Pt X}_2 \cdot n \text{ NH}_3$, едва ли не наибольший интерес представляют соли, так называемого ряда Клеве, для которых $n=3$. Согласно теории Вернера, этим соединениям отвечает координационная формула $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{X}]\text{X}'$, указывающая на то обстоятельство, что из двух кислотных остатков только один— X' легко подвижен и имеет характер иона, тогда как другой— X прочно связан с атомом платины, иначе говоря находится в первой координационной сфере этого последнего, образуя комплексный одновалентный катион $[\text{Pt } 3 \text{ NH}_3 \cdot \text{X}]^+$. Этой особенностью солей ряда Клеве определяется для них возможность целого ряда своеобразных превращений, а для того случая, когда молекулы аммиака сполна или отчасти замещены молекулами различных аминов—возможность весьма интересных случаев изомерии.

К сожалению, до сих пор соли этого ряда оставались очень мало исследованными, главным образом по причине их малой доступности. Почти все, что мы знаем об условиях

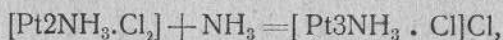
¹⁾ Для исследования продуктов реакции, смесь последних растворяется в разбавленной соляной кислоте при нагревании. При этом соль Магнуса остается нерастворенной, а в раствор переходят остальные вещества, которые легко могут быть разделены друг от друга и распознаны с помощью приемов, указанных выше.

их образования, о их свойствах и превращениях, исчерпывается сведениями, приведенными в основной работе Клеве ¹⁾, их впервые описавшего, и лишь немногие дополнительные данные можно найти в последующих работах Коссы ²⁾ и Класона ³⁾.

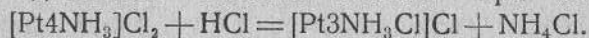
Несколько легче, чем другие члены кислототриаминового ряда, получается, а потому и более других исследован хлоро-хлорид $[Pt3NH_3 \cdot Cl]Cl$. Однако и это соединение принадлежит к числу наиболее трудно доступных платиновых комплексов.

Для его получения исходят или из соединений, более бедных аммиаком, главным образом из хлорида Пейроне и из хлорида II основания Рейзе, или же из более богатого аммиаком хлорида I основания Рейзе.

В первом случае реакция основывается на неполном присоединении:



во втором—на неполном отщеплении аммиака; последнее достигается действием соляной кислоты при нагревании:



В обоих случаях однако реакция в главной своей части идет дальше, нежели нужно для получения хлорида Клеве а потому преобладающими продуктами ее является в первом случае хлорид I основания, а во втором—хлорид II основания Рейзе. Выход хлорида Клеве всегда очень незначителен.

Мне удалось преодолеть эти затруднения, воспользовавшись для присоединения к хлориду Пейроне аммиака не свободным NH_3 , а веществами постепенно образующими его при гидролизе. Таким веществом может служить, например, циановокалиевая соль.

1 грамм хлорида нагревается до кипения с 0,7 гр. $KCNO$ в 18—20 куб. с. воды при постоянном встряхивании. После растворения платинового комплекса кипение продолжается еще в течение 1 минуты. Вся реакция, которую удобно вести в широкой пробирке, продолжается около 2 минут.

1) P. T. Cleve. On ammoniacal platinum baser. Stockholm. 1872.

2) Cossa. Atti. R. Acad. Lincei, 1894, II, 360.

3) P. Klason. J. pr. ch. [2] 67, (1903).

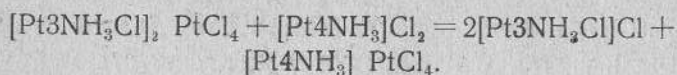
Несколько порций, полученных таким образом, выливают в стакан и прибавляют крепкой соляной кислоты (уд. в. 1,19) из расчета по 4 куб. сант. на каждую порцию. Жидкость нагревают до кипения и затем охлаждают. При этом выделяется почти все количество соли Пейроне, не вошедшей в реакцию. Отфильтрованная жидкость, в которой содержится смесь хлорида Клеве с хлоридом I основания Рейзе, осаждают избытком хлороплатинита калия или аммония. В осадок переходит смесь хлороплатинита Клеве $[Pt\ 3\ NH_3\ Cl]_2$, $PtCl_4$, кристаллизующаяся в характерных табличках семожно-розового цвета, и зеленой соли Магнуса.

Эту смесь извлекают горячей водой, слегка подкисленной HCl (около 40 куб. с. воды на каждый грамм исходного хлорида Пейроне). В раствор переходит почти только хлороплатинит Клеве, который и выделится по охлаждению жидкости, отфильтрованной от соли Магнуса.

Выход хлороплатинита Клеве достигает при этом 50% теоретического, если расчет вести на вступившую в реакцию часть хлорида Пейроне. Так в одном опыте из 4 гр. хлорида Пейроне было получено: 1,5 гр. хлороплатинита Клеве, 1 грамм зеленой соли Магнуса и обратно получено 1,9 гр. неизменной соли Пейроне.

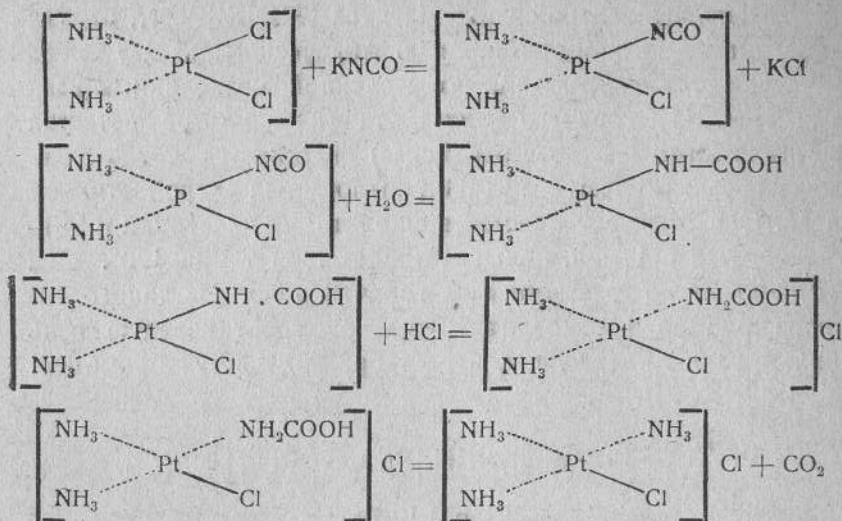
В реакцию след. вступило 2,1 гр. хлорида Пейроне, так что выход соли Клеве составлял 48% теории.

Для получения свободного хлоро-хлорида $[Pt3NH_3Cl]Cl$, розовый хлороплатинит обрабатывают хлоридом I основания Рейзе, которого следует брать в количестве, несколько меньшем теоретически рассчитанного по реакции:

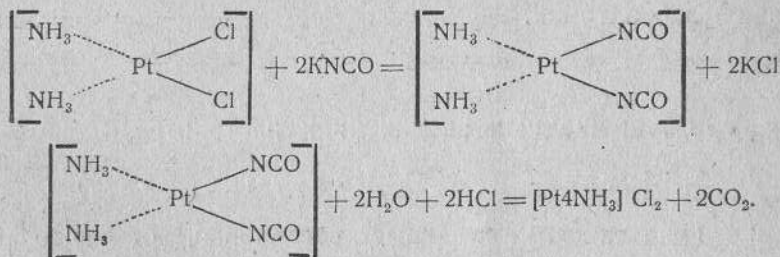


При этом осаждается зеленая соль Магнуса, а в фильтрате получается искомый хлорид, который добывается сгущением раствора в разреженном пространстве и кристаллизацией из разбавленного спирта.

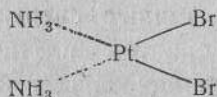
Механизм реакций, приводящих к образованию хлорида Клеве при действии циановокалиевой соли и соляной кислоты на хлорид Пейроне, по всей вероятности, может быть представлен следующими уравнениями:



На ряду с этим происходят побочные реакции, ведущие к образованию I основания Рейзе, напр.:

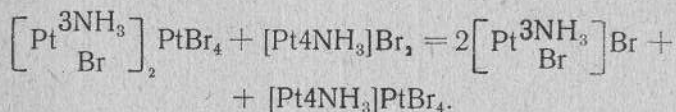


Если в только что описанной реакции вместо хлорида Пейроне исходить из соответствующего бромистого соединения



и в дальнейших операциях соляную кислоту заменить бромоводородной, то получается раствор, содержащий бромобромид $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{Br}]\text{Br}$ ряда Клеве с примесью бромида I основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$. Бромоплатинит калия $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ вызывает в таком растворе выделение обильного осадка грязно-зеленого цвета, содержащего смесь солей $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{Br}_2]$

PtBr_4 и аналога зеленой соли Магнуса $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtBr}_4$, не так давно описанного Биильманом и Андерсеном ¹⁾. Эту смесь извлекают горячей водой, подкисленной несколькими каплями HBr . Из горячего фильтрата (на фильтре остается бромоплатинит I основания Рейзе) выделяется тогда комплексная соль $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]_2\text{PtBr}_4$, аналогичная хлороплатиниту Клеве. Она образует красивые фиолетовые пластинки и кристаллизуется с 1 мол. воды, которую теряет при 100° . Она довольно легко растворима в горячей воде. Из такого раствора бромид I основания Рейзе осаждает зеленую соль Биильмана и Андерсена, а в растворе получается бромобромид $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]\text{Br}$:



Исследование вышеописанной реакции, применение ее к различным случаям и изучение ее механизма продолжается в нашей лаборатории.

V. Об аммиачных соединениях платонитрита.

Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича (†).

Хотя платиново-аммиачные соединения, отвечающие эмпирическому составу $\text{Pt X}_2 \cdot n \text{NH}_3$ и происходящие от двухвалентной платины, были открыты еще в первой половине прошлого века Магнусом, Рейзе, и Пейроне, а впоследствии подробнее исследованы Клеве, Йоргенсенем, Косса, Вернером, Класоном и другими, однако до сего времени сравнительно полные и точные сведения имеются лишь о ряде соединений двуххлористой платины ($x = \text{Cl}$); $\text{Pt Cl}_2 \cdot n \text{NH}_3$. Наоборот, соединения аналогичного состава с другими кислотными остатками ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{SO}_3, \text{SO}_4, \text{SO}_3\text{H}, \text{CO}_2, \text{C}, \text{O}_2$ и пр.) исследованы крайне неполно. В особенности почти отсутствуют данные, относительно условий перехода одних соединений в другие, перехода связанного как со взаимным замещением различных кислотных

¹⁾ Billmann & Andersen, Ber. 36, 1565 (1903).