

18-9-26-25

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Н. Н. КРАСОВСКАЯ

**Исследование трансвлияния гидроксо- и
нитратогрупп в комплексных соединениях
четырёхвалентной платины**

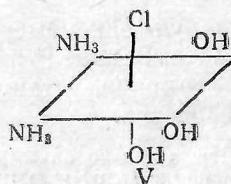
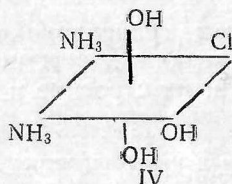
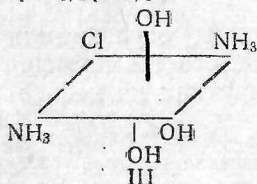
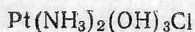
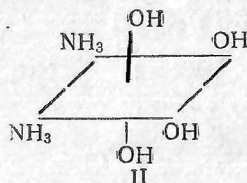
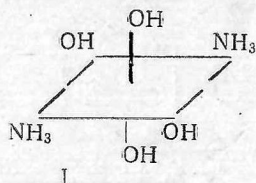
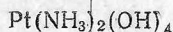
Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук
Научный руководитель академик
И. И. Черняев

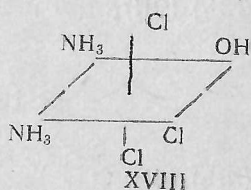
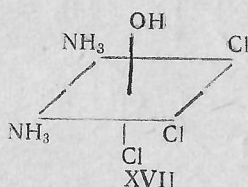
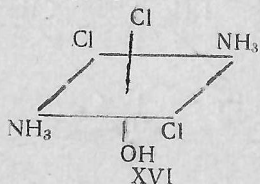
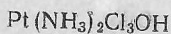
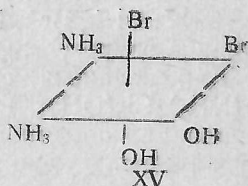
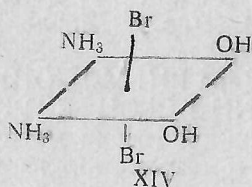
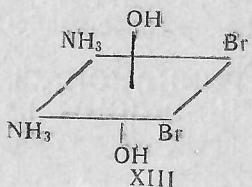
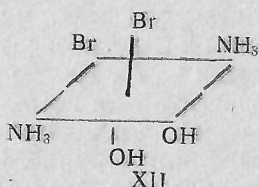
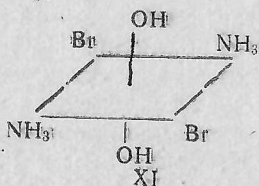
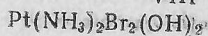
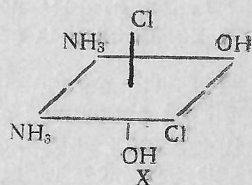
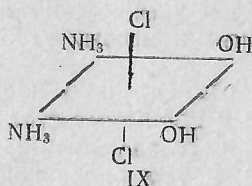
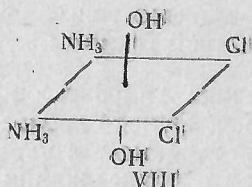
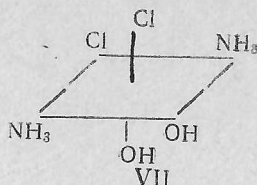
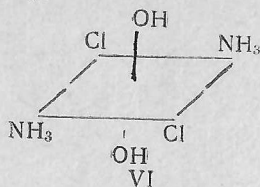
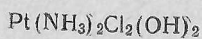
МОСКВА—1958

1. Некоторые вопросы трансвлияния гидроксогруппы в комплексных соединениях четырехвалентной платины.

Первые сообщения относительно получения гидроксо соединений относятся еще к прошлому столетию. Однако вопрос о процессах внутрисферного замещения, протекающих с участием этих соединений, и тем более вопрос о трансвлиянии гидроксогруппы до сих пор остается недостаточно изученным. Уже Л. А. Чугаев указывал на отсутствие реакции замещения гидроксогруппы в гидроксопентаамминоплатине (IV)—хлориде. И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина отмечали химическую инертность гидроксогруппы в комплексных соединениях четырехвалентной платины, находящейся в транс-положении к слабо трансвлияющей нитрогруппе. И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской на примере соединений $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ONHPt}$ (где $\text{X}=\text{OH}^-$; Cl^- , Br^- , I^-) было установлено пониженное трансвлияние гидроксогруппы.

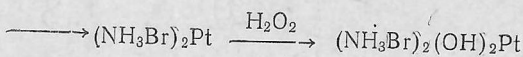
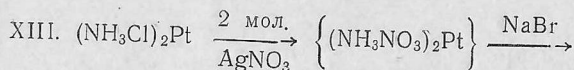
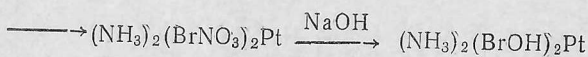
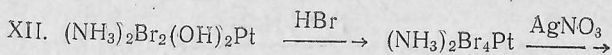
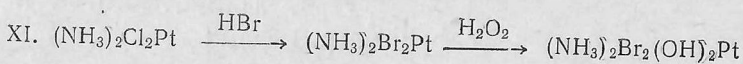
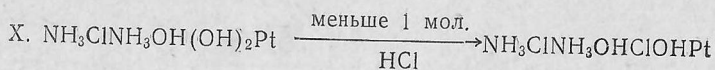
Для соединений состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\text{OH}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2$ на основании координационной теории можно предвидеть существование следующих геометрических изомеров:



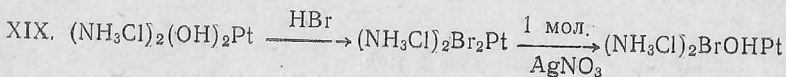
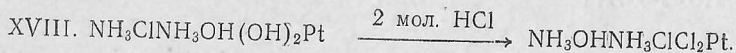
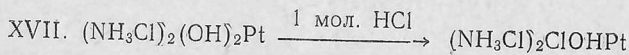
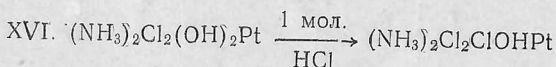
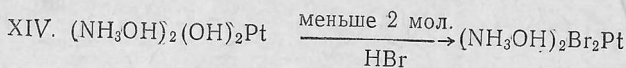


Следя закономерности транслюия, мы осуществили синтез семнадцати* из указанных восемнадцати геометрических изомеров, установили их строение и изучили их некоторые свойства.

* Не выделено диамминодибромодигидросоединение состава и строения $\text{NH}_3\text{BrNH}_3\text{OHBrOH}\text{Pt}$.



*короче, не аэ
(а_н)₂Pt?*



Кроме того с целью исследования характера химического поведения гидроксогрупп, находящихся в транс-положении к сильно трансвлияющей бромогруппе, нами было получено соединение $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrOHPt}$ (XIX) и были изучены его свойства.

Транс-диамминотетрагидроксоплатина (IV) впервые была получена Жераром при действии раствора аммиака на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$, выделенное в результате осаждения нитратом серебра четырех хлорогрупп из транс-диамминотетрахлороплатины (IV). Нами был предложен другой метод синтеза транс-диамминотетрагидроксоплатины (IV) при действии теоретического количества раствора щелочи на раствор, полученный при осаждении нитратом серебра двух хлорогрупп из транс-диамминодихлороплатины (II) с последующим окислением полученного вещества перекисью водорода. Кроме того был дан новый метод синтеза динитратосоединения $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ при окислении перекисью водорода раствора, полученного в результате осаждения нитратом серебра всех хлорогрупп из транс-диамминодихлороплатины (IV). А. В. Бабаева показала, что при окислении перекисью водорода соединений двухвалентной платины переход от квадратной к октаэдрической конфигурации протекает с возникновением $\text{OH}-\text{Pt}-\text{OH}$ координаты. Это наблюдение не оправдывается в случае нитратосоединений. В растворе комплексные нитратопроизводные в силу высокой подвижности нитратогруппы в значительной степени гидролизованы, а это приводит при окислении к миграции нитратогруппы с образованием не транс-дигидроксо соединений, а соответствующих цис-динитратопроизводных (например, $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Pt}$, послужившего исходным веществом для получения цис-дихлоропроизводного $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$).

Соединения VI и VIII впервые описаны А. В. Бабаевой. Изомеры XVII и XVI получены в 1943 г. А. А. Гринбергом совместно с Ю. П. Михельсом при окислении цис- и транс-диамминодихлороплатины (IV) хлорноватистой кислотой. Мы выделили соединения XVI и XVII в результате взаимодействия рассчитанных количеств соляной кислоты и соответствующего изомера диамминодигидроксодихлороплатины (IV). Остальные вещества II—V, VII, IX—XIV, XVIII и XIX получены впервые.

Все выделенные соединения представляют собой желтые кристаллические вещества (за исключением цис-диамминотетрахлороплатины (IV)—белого цвета), свойства которых видны из таблиц 1—4.

Исследование реакций внутрисферного замещения, характерных для соединений I—X показало, что гидроксогруппа обладает пониженной величиной трансвлияния, сравнимой с трансвлиянием аммиака. Следствием этого явилась инертность групп, находящихся в транс-положении к гидроксогруппе и, в частности, устойчивость в отношении замещения гидроксогрупп на OH—Pt—OH координате. Как видно из таблиц 1—3 ни в одном из транс-дигидроксосоединений $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ гидроксогруппа не обменивается на аммиак или нитрогруппу при взаимодействии с растворами аммиака или нитрита натрия. В исследованных изомерах диаминодигромодигидроксоплатины (IV), содержащих OH—Pt—OH координату гидроксогруппа не может быть замещена на хлорогруппу при взаимодействии с хлористым калием. Наконец, взаимодействие $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с бромистым калием сопровождается замещением хлорогрупп на бромогруппу с образованием соответствующих транс-дигидроксосоединений $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$. Хлорогруппа на Cl—Pt—OH координате соединений $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClONPt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{ClONPt}$ с трудом осаждается при действии нитрата серебра и только спустя длительный промежуток времени после начала опыта удается выделить в качестве продуктов полного осаждения хлорогрупп диаминодигидроксодинитратопроизводные четырехвалентной платины.

С другой стороны в соединениях, содержащих OH—Pt—X координату, где X—заместитель, характеризующийся высокой трансактивностью, гидроксогруппы оказываются достаточно подвижными. Так в соединениях $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{ClONCl}_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClONPt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrONPt}$ они легко замещаются на аммиак при действии концентрированного раствора аммиака, а в трех последних соединениях и в $(\text{NH}_3)_2\text{ClOH}(\text{OH})_2\text{Pt}$ —на нитрогруппу при взаимодействии с нитритом натрия.

Там где взаимодействие транс-дигидроксосоединений с нитритом натрия, аммиаком, бромистым или хлористым калием все же имеет место, оно связано с замещением гидроксо-, хлоро- или бромогрупп, находящихся в транс-положении к сильно трансвлияющим аддендам. Например, образование транс-диаминодигидроксобромохлороплатины (IV) при взаимодействии $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с хлористым калием или транс-

Реакции геометрических изомеров $Pt(NH_3)_2(OH)_4$ и $Pt(NH_3)_2Cl(OH)_3$

| | | | | |
|-------------------|----------------------|--------------------------|--|--|
| | $(NH_3)_2(OH)_4Pt$ | $(NH_3OH)_2(OH)_2Pt$ | $(NH_3)_2ClOH(OH)_2Pt^{**}$ | $NH_3OHNH_3Cl(OH)_2Pt^{**}$ |
| $C_2H_2O_4 + HCl$ | $(NH_3)_2Cl_2Pt$ | $(NH_3Cl)_2Pt$ | $(NH_3)_2Cl_2Pt$ | $(NH_3Cl)_2Pt$ |
| NH_3 | Не взаимодействует | Не взаимодействует | — | — |
| $NaNO_2$ | Не взаимодействует | Не взаимодействует | $(NH_3)_2ClNO_2(OH)_2Pt$ | Не взаимодействует |
| HCl^* | $(NH_3)_2Cl_4Pt$ | $(NH_3Cl)_2Cl_2Pt^{***}$ | $(NH_3)_2Cl_4Pt$ | $(NH_3Cl)_2Cl_2Pt^{***}$ |
| HBr | $(NH_3)_2Br_4Pt$ | $(NH_3Br)_2Br_2Pt$ | При действии большого избытка HBr $(NH_3)_2Br_4Pt$ При однократной обработке HBr $(NH_3)_2Br_3ClPt$ | $NH_3ClNH_3BrBr_2Pt$ $NH_3ClNH_3BrBr_2Pt$ |
| HNO_3 | $(NH_3)_2(NO_3)_4Pt$ | $(NH_3NO_3)_2(NO_3)_2Pt$ | — | — |

* Соединения образуются при действии большого избытка соляной кислоты.

** Изомер $(NH_3OH)_2ClOHPt$ вследствие трудности выделения более подробно не исследовался.*** При стоянии тетрахлоросоединения $(NH_3Cl)_2Cl_2Pt$ на воздухе образуется гидрат $(NH_3Cl)_2Cl_2PtH_2O$.

Т а б л и ц а 2. Реакции геометрических изомеров

| | | |
|--|--|---|
| | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | смесь $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{ClOH}\text{Pt}$ |
| NH_3 | Реакция протекает медленно. Продукты реакции не вы- делены | $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ |
| $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtClCO}_3$ | $(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3\text{PtCO}_3$ |
| NaNO_2 | $(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | Не взаимодей- ствует |
| KBr | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$ |
| AgNO_3 | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ |
| HCl | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ |
| HBr | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{BrCl})_2\text{Pt}$ |
| HNO_3 | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ |

Pt(NH₃)₂Cl₂(OH)₂ и Pt(NH₃)₂Cl₃OH.

| | | |
|---|---|---|
| (NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt | (NH ₃) ₂ Cl ₃ OHPt | (NH ₃ Cl) ₂ ClOHPt |
| (NH ₃ Cl) ₂ Pt | (NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt | (NH ₃ Cl) ₂ Pt |
| Не взаимодействует | (NH ₃) ₂ (NH ₃ Cl) ₂ PtCl ₂ | (NH ₃) ₅ ClPtCl ₃ |
| (NH ₃ Cl) ₂ (NH ₃) ₂ PtCO ₃ | — | — |
| Не взаимодействует | (NH ₃) ₂ (ClNO ₂) ₂ Pt | (NH ₃ Cl) ₂ ClNO ₂ Pt |
| (NH ₃ Br) ₂ (OH) ₂ Pt | — | — |
| Pt(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₂ | (NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt | Pt(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₂ |
| (NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt | (NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt | (NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt |
| (NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt | — | — |
| (NH ₃ Cl) ₂ (NO ₃) ₂ Pt | (NH ₃) ₂ Cl ₂ ClNO ₃ Pt | (NH ₃ Cl) ₂ ClNO ₃ Pt |

Таблица 3. Реакции $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrOHPt}$ и

| | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{BrOH})_2\text{Pt}$ |
|-----------------|---|---|
| NH_3 | $(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{PtBr}_2$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ |
| NaNO_2 | смесь $(\text{NH}_3)_2\text{BrOH}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{BrNO}_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ | — |
| KCl | $(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}(\text{OH})_2\text{Pt}$ | — |
| AgNO_3 | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ | — |
| HNO_3 | $(\text{NH}_3)_2\text{BrNO}_3(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ | — |
| HCl | смесь $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ $(\text{NH}_3)_2\text{BrClCl}_2\text{Pt}$ | — |
| HI | $(\text{NH}_3)_2\text{I}_4\text{Pt}$ | — |

геометрических изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Br}_2$.

| | | |
|--|--|--|
| $(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrOHPt}$ |
| Не взаимодействует | $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{BrCl}_3$ |
| Не взаимодействует | $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrNO}_2\text{Pt}$ |
| Не взаимодействует | $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{BrClPt}$ | — |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ | $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ | — |
| $(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{NO}_3)_2\text{BrNO}_3\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrNO}_3\text{Pt}$ |
| $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | смесь $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrClPt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrClPt}$ |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ | $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{I}_2\text{Pt}$ |

Таблица 4

Свойства геометрических изомеров гидросоединений четырехвалентной платины тетрагидрокси-, тригидрокси-, дигидрокси- и моногидроксиородов.

| изомер | растворимость во воде при 20° в % | рН 0,001 м раствора | молекулярная электро- проводность μ ($\text{ом}^{-1} \text{см}^2$), при разбавлении ν (л/моль) | | | |
|---|---|------------------------|---|-------|-------|-------|
| | | | 1000 | 2000 | 4000 | 8000 |
| $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | 0,46 | 5,4 | 17,8 | 20,9 | 28,0 | 31,3 |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$ | 0,26 | 5,4 | 15,4 | 17,9 | 21,3 | 25,7 |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{ОНСIPt}$ | — | 5,7 | 10,2 | 14,1 | 16,8 | 18,9 |
| $\text{NH}_3\text{CINH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{Pt}$ | — | 5,7 | 7,4 | 9,3 | 13,9 | 17,4 |
| $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | 0,07 | 5,5 | 3,0 | 4,6 | 8,3 | 13,3 |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ | 0,31 | 5,7 | 2,5 | 4,9 | 11,2 | 13,3 |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | 0,34 | 5,7 | 4,0 | 6,5 | 11,7 | 13,8 |
| $(\text{NH}_3)_2\text{ОНСICl}_2\text{Pt}$ | — | 5,7 | 5,7 | 8,5 | 12,4 | 14,9 |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ОНСIPt}$ | — | 5,8 | 3,7 | 6,8 | 9,3 | 13,5 |
| $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | 0,61 | 4,3 | 145,0 | 147,0 | 154,0 | 171,0 |
| $(\text{NH}_3)_2(\text{BrOH})_2\text{Pt}$ | 2,40 | 4,4 | 156,0 | 156,0 | 165,0 | 167,0 |
| $(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | 1,10 | 4,3 | 49,0 | 55,0 | 65,0 | 73,0 |
| $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ | 0,88 | 4,0* | — | 93,0 | 105,0 | 115,0 |

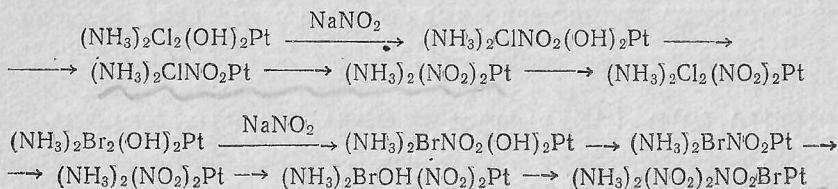
* рН раствора измерено при разбавлении, ν л/моль—2000.

диамминодибромодигидроксоплатины (IV) — при взаимодействии $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с бромистым калием.

Кажущиеся отклонения от этого правила мы имеем в случае соединений $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$. Трансдиамминодибромодигидроксоплатина (IV) (изомер XI) при взаимодействии с аммиаком вместо ожидаемого триамминодигидроксибромоплатина (IV) бромид образует тетраамминодигидроксибромоплатина (IV) бромид. По-видимому, объяснение этого факта надо искать в трудности выделения соответ-

ствующего триаммина. Наличие во внешней сфере выделенного тетрааммина двух ионов брома и присутствие в указанном соединении дигидроксокоординаты подтверждает положение о малой величине трансвлияния гидроксогруппы.

Несколько необычно протекает взаимодействие $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ с нитритом натрия. При этом замещение одной из галогеноруп на дихлоро—или дибромомоординатах, протекающее согласно требованиям закономерности трансвлияния, при нагревании сопровождается восстановлением четырехвалентной платины до двухвалентного состояния. Одновременно из раствора можно выделить транс-диамминодинитродихлороплатину (IV) или смесь диамминобромотринитроплатины (IV) с диамминобромогидроксодинитроплатиной (IV), если исходить из $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ или $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ соответственно. По-видимому, процесс протекает следующим образом:



Транс-строение выделенного изомера диамминодинитродихлороплатины (IV) доказывается взаимодействием с нитратом серебра. Образование диамминодинитродихлороплатины (IV), а не соответствующего тринитросоединения, как это происходит в случае транс-диамминодибромодигидроксо соединения четырехвалентной платины, объясняется большей величиной трансвлияния бромогруппы по сравнению с хлорогруппой.

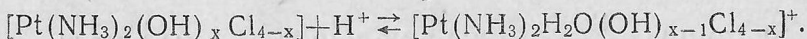
Окисление двухвалентной платины в четырехвалентное состояние может протекать за счет частичного восстановления двухвалентной платины до металла.

Описанный механизм реакции подтверждается фактом, установленным И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской, которые получили все возможные изомеры диамминодинитродихлороплатины (IV) и показали, что на практике обычно не удается осуществить синтез изомеров соединений четырехвалентной платины, содержащих динитрокоординату, если эта координата не предсуществует в соединениях двухвалентной платины.

Наконец, остается не объясненным образование диамминодинитродигидроксоплатины(IV) при взаимодействии $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ с нитритом натрия и цис-диамминотетрагидроксоплатины(IV)—при действии раствора аммиака на изомер $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$.

Несмотря на то, что в процессе координации свойства групп, находящихся во внутренней сфере существенно изменяются по сравнению с их свойствами в свободном состоянии, гидроксогруппы сохраняют свои основные свойства, проявляющиеся при взаимодействии с кислотами.

Для реакций этого типа характерны: легкость протекания и связанная с этим возможность оттитровывать гидроксогруппы, и отсутствие изомеризации даже при образовании столь непрочных соединений, как динитратосоединения. Легкость протекания реакции нейтрализации внутрисферных гидроксогрупп может быть легко объяснена с позиций закономерности трансвлияния с учетом положения Вернера-Бренстеда, согласно которому кислотно-основные свойства соединений обусловлены не диссоциацией связи платина-гидроксогруппа, а равновесием:



Внутрисферная вода в образовавшемся двухзарядном ионе легко может быть замещена на хлоро-, бромо- или какую-нибудь другую группу.

Так как процесс нейтрализации внутрисферных гидроксогрупп протекает через стадию образования аквосоединения (а аквогруппа хотя и обладает низким трансвлиянием, но в противоположность гидроксогруппе характеризуется высокой подвижностью), процессы взаимодействия гидроксопроизводных с кислотами нельзя рассматривать как обычные реакции замещения.

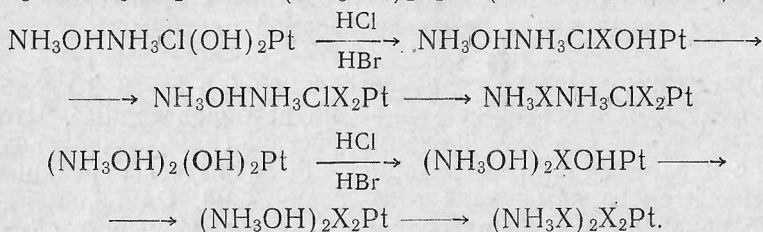
Избыток соляной или бромистоводородной кислоты образует с каждым из гидроксосоединений соответствующие галогенопроизводные. Переход гидроксогруппы в соединениях $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ в аквоформу сопровождается частичным замещением бромогруппы на дибромкоординате в силу повышенного трансвлияния галогеногруппы.

При действии бромистоводородной кислоты на гидроксопроизводные моногидроксо-, дигидроксо-, тригидроксо- и тетрагидроксорядов происходит образование соответствующих

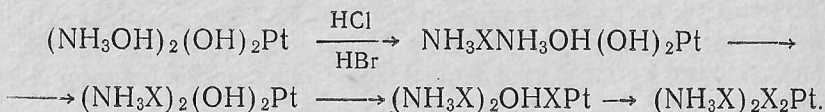
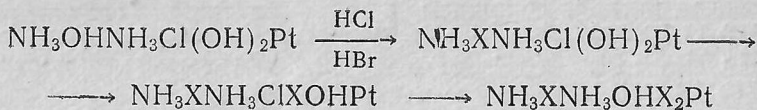
бромосоединений, причем в случае соединений $(\text{NH}_3)_2\text{OHCl}(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{OHCl})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ClOHPt}$, $\text{NH}_3\text{OHNH}_3\text{ClOHClPt}$, $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OHCl}_2\text{Pt}$ процесс нейтрализации внутрисферных гидроксогрупп сопровождается замещением хлорогрупп на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ и вновь образовавшейся $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Cl}$ координатах в силу повышенного трансвлияния галогенов. Особенно далеко заходит этот процесс при взаимодействии с иодистоводородной кислотой.

Действие на гидросоединения азотной кислоты приводит к образованию нитратосоединений. При взаимодействии транс-дибромпроизводных, содержащих подвижную бромогруппу, азотная кислота действует как окислитель на присутствующий в растворе ион брома. Поэтому вместо ожидаемых динитратосоединений образуются тринитратопроизводные.

Сравнительное изучение реакционной способности гидроксогрупп, находящихся на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{OH}$ и $\text{OH}-\text{Pt}-\text{OH}$ координатах в цис-диамминотетрагидроксоплатине(IV) и $\text{NH}_3\text{OHNH}_3\text{Cl}(\text{OH})_2\text{Pt}$ дает возможность качественно оценить порядок трансвлияния гидроксогруппы по сравнению с аммиаком. Действительно, если предположить, что трансактивность гидроксогруппы больше, чем трансвлияние координированной молекулы аммиака, то реакционная способность гидроксогруппы, находящейся в транс-положении к аммиаку в указанных соединениях окажется меньше, чем реакционная способность гидроксогруппы на дигидроксиокоординате. Следствием этого явится образование при взаимодействии с соляной или бромистоводородной кислотами сначала соединений $\text{NH}_3\text{OHNH}_3\text{ClXOHPt}$ или $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{XOHPt}$, а потом — $\text{NH}_3\text{OHNH}_3\text{ClX}_2\text{Pt}$ или $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{X}_2\text{Pt}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ - или Br^-).



Если же аминогруппа характеризуется большей величиной трансвлияния, чем гидроксогруппа, то последовательность нейтрализации отдельных гидроксогрупп должна быть следующей:



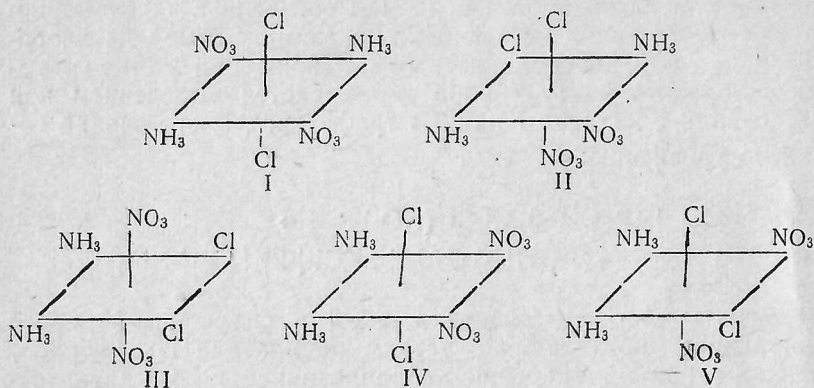
Исследование строения соединений, получающихся при взаимодействии соляной или бромистоводородной кислот с $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ или $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{Pt}$ показало, что эта реакция протекает по первой схеме, что можно объяснить лишь принимая во внимание более высокое трансвлияние гидроксогруппы по сравнению с аммиаком. Наконец исследование взаимодействия транс-дигидросоединений $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}(\text{OH})_2\text{PtNO}_3$ с соляной или бромистоводородной кислотами показало, что соединения, содержащие внутрисферные группы в составе комплексного катиона, при обработке кислотами не образуют продуктов замещения гидроксогрупп на анион кислоты, в противоположность комплексным соединениям-неэлектролитам, по-видимому, в силу причин электростатического характера.

Измерение рН и молекулярной электропроводности растворов гидроксопроизводных показало, что при гидратации этих соединений переход гидроксогрупп в акваформу протекает в незначительной степени.

2. Изучение трансвлияния нитратогруппы в комплексных соединениях четырехвалентной платины

При взаимодействии гидроксо соединений с азотной кислотой образуются соответствующие нитратопроизводные. Чтобы выяснить не связано ли взаимодействие гидроксопроизводных с кислотами с изомеризацией, были изучены реакции внутрисферного замещения этих соединений. Одновременно было показано, что нитратогруппа в этих соединениях обладает пониженной величиной трансвлияния и характеризуется высокой подвижностью. Большая подвижность нитратогруппы объясняется тем, что нитратогруппа связана с центральным ионом более ионогенно, чем многие другие адденды.

Из пяти теоретически предсказанных на основании координационной теории изомеров:



мы провели синтез соединений I, II и III. Кроме того были выделены и исследованы соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{BrNO}_3)_2\text{Pt}$.

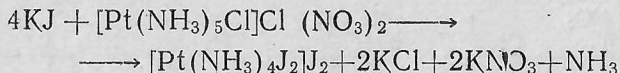
Нитратопроизводные представляют собой кристаллические порошки различных оттенков желтого цвета, свойства которых представлены в таблицах 5 и 6. Отсутствие некоторых данных для изомера III объясняется легкой гидролизуемостью этого соединения. Уже при стоянии на воздухе в течение нескольких суток изомер III гидролизуется с образованием гидроксонитратосоединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{OHNO}_3\text{Pt}$.

Таблица 5

Свойства изомеров диамминодинитратодихлороплатины (IV).

| Показатели | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ |
|--|--|--|--|
| Цвет | желтый | ярко-желтый | бледно-желтый |
| Плотность (определена в толуоле) | 3,079 | 3,172 | — |
| Растворимость в воде при 25° | 7,00% | 3,79% | — |
| pH 0,001 М раствора | 3,0 | 3,0 | 2,7 |

Из таблицы 6 видно, что замещение нитратогрупп в транс-диамминодихлородинитратоплатине (IV) (изомер I) на амминогруппу сопровождается в полном согласии с закономерностью трансвлияния замещением на аммиак одной из хлорогрупп на дихлорокоординате. Образование при этом пентаминохлороплатина (IV) — иона доказывається выделением при нагревании с иодистым калием графитоподобного осадка согласно уравнению:



Восстановление пентамина цинком в солянокислой среде приводит к образованию тетраминоплатина (II) хлорида, дающего при прибавлении хлороплатинита калия характерный зеленый осадок соли Магнуса $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.

При взаимодействии изомера II с водным раствором аммиака образуется цис-тетраминодихлороплатина (IV) — нитрат, при восстановлении которого цинком в солянокислой среде образуется триамминохлороплатина (II) — нитрат, дающий при прибавлении хлороплатинита калия характерный розовый осадок хлороплатинита Клеве $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]_2[\text{PtCl}_4]$.

Отсутствие восстановления при нагревании граневого тетраминодихлороплатина (IV) — нитрата с солянокислым гидроксиламином или щавелевой кислотой также свидетельствует в пользу цис-строения указанного тетрамина.

Взаимодействие мононитратосоединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$ с аммиаком протекает с образованием граневого триамминотрихлороплатина (IV) — нитрата, восстановление которого цинком в солянокислой среде приводит к образованию цис-диамминодихлороплатины (II).

Граневого триамминотрихлороплатина (IV) — нитрат может быть переведен в хлорид при действии соляной кислоты, а соответствующий цис-триамминотрихлороплатина (IV) — хлорид — в нитрат при взаимодействии с нитратом серебра.

Взаимодействие транс-диамминодихлородинитратосоединений с пиридином протекает в полном согласии с принятыми нами для этих соединений формулами. Образование транс-пиридингидроксосоединения при действии пиридина на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, возможно, связано с гидролизом пиридиннитратосоединения или, что более вероятно, — с гидролизом исходного транс-динитратопроизводного.

Взаимодействие со щелочами каждого из динитратосоединений приводит к выделению веществ, которым на основании данных химического анализа могут быть приписаны формулы соответствующих дигидроксосоединений. Хотя выделенные соединения и обладают почти всей совокупностью свойств, характерных для дигидроксосоединений, однако отсутствие взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$, полученного из соответствующего динитратопроизводного при действии щелочи, с нитритом натрия или аммиаком заставляет думать, что взаимодействии изомеров диамминодинитратодихлороплатины(IV) со щелочью сопровождается образованием оловых мостиков. Определение совместной растворимости $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$, полученного из $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_3)_2\text{Pt}$, и $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$, полученного при взаимодействии соответствующего изомера транс-диамминодигидроксодинитратоплатины(IV) с хлористым калием подтверждает этот вывод.

Изучение взаимодействия различных нитратосоединений $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_3)_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{BrNO}_3)_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ со щелочными агентами (раствором щелочи, пиридином, аммиаком) показало, что устойчивость нитратосоединений в растворе увеличивается по мере увеличения трансактивности группы, находящейся в транс-положении в нитратогруппе, причем цис-диамминонитратопроизводные (например $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$) в растворе гидролизуются в гораздо большей степени, чем изомерные им транс-диамминосоединения.

Высокая подвижность нитратогруппы сказывается в легкости замещения нитратогруппы галогенами при взаимодействии с соляной или бромистоводородной кислотами. С первыми двумя изомерами I и II соляная кислота легко образует транс-диамминотетрахлороплатину(IV), а с изомером III и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$ — цис-диамминотетрахлороплатину(IV). При действии бромистоводородной кислоты на изомеры диамминодихлоридинитратоплатины(IV) образуются соответствующие изомеры диамминодихлоридибромоплатины(IV). Характерно, что как и в случае гидроксосоединений взаимодействие цис-диамминодинитратопроизводного с бромистоводородной кислотой останавливается на стадии образования дибромосоединения, тогда как в случае соединений строения I и II обмен нитратогруппы на бромогруппу сопровождается замещением хлорогруппы на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ и вновь образовавшейся $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Cl}$ координатах в силу повышенного трансвлияния гало-

Реакции соединений $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_3\text{ClPt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ и

| | | |
|--|--|---|
| | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ |
| NH_3 | $(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}=\text{Py}$ | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PyOHPtOH}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ |
| NaOH | $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ |
| HCl | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ |
| HBr | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{BrCl})_2\text{Pt}$ |
| AgNO_3 | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ |
| KBr | — | — |
| KCl | — | — |

геометрических изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$.

| | | |
|--|--|--|
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_3\text{PtNO}_3$ | $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$ |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | — | $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$ |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ | — | $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$ |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ | — |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ | $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ | — |
| $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$ | — | — |
| — | — | $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$ |
| — | — | $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ |

генов. Особенно далеко заходит этот процесс при взаимодействии динитратопроизводных с иодистоводородной кислотой. Нами было выделено соединение $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{J}_2\text{Pt}$, тогда как остальные нитратосоединения обычно образуют при этом продукты более глубокого замещения.

Исследование трансвлияния нитратогруппы, т. е. исследование характера поведения различных групп, находящихся в транс-положении к нитратогруппе, сильно затруднено в виду ее высокой реакционной способности. Удачное исключение в этом отношении представляют реакции осаждения галогенов на $\text{NO}_3\text{—Pt—Cl}$ координате соответствующих соединений.

Исследование взаимодействия геометрических изомеров диамминодинитратодихлороплатины(IV) с нитратом серебра показало, что в соединениях четырехвалентной платины в ряду трансактивности аддендов, расположенных по увеличивающейся силе трансвлияния, нитратогруппа стоит левее гидроксогруппы.

Изучение кислотно-основных свойств и измерение молекулярной электропроводности растворов нитратосоединений дает возможность сделать следующие выводы:

1. Растворы изомеров диамминодинитратодихлороплатины(IV) показывают сильно кислую реакцию.

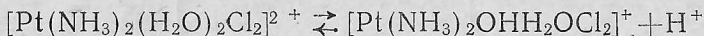
2. pH растворов изомеров диамминодинитратодихлороплатины(IV) не зависит от времени, тогда как молекулярная электропроводность растворов этих соединений быстро изменяется со временем.

Это показывает, что в растворах нитратосоединений мы имеем дело с очень сложными одновременно протекающими процессами:

1. Гидратацией и связанной с ней диссоциацией нитратосоединений согласно уравнению:



2. Частичным переходом аквагруппы в гидроксогруппу:



3. И, наконец, с более сложными процессами, обуславливающими в случае соединения $(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ аномальное понижение молекулярной электропроводности в зависимости от разбавления.

Изменение молекулярной электропроводности и рН растворов
 диаминодинитратодихлороплатины (IV) и степени гидролиза этих
 соединений в зависимости от разбавления.

| Разбавление v , л/моль | 250 | 500 | 1000 | 2000 | 4000 | 8000 | 16000 |
|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | изомер $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ | | | | | | |
| рН | 2,35 | 2,70 | 3,00 | 3,27 | 3,55 | 4,00 | — |
| μ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$ | 449 | 491 | 397 | 408 | 412 | 456 | 629 |
| степень гидролиза | 56,2% | 50,0% | 50,0% | 53,7% | 56,4% | 66,4% | — |
| изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_3)_2\text{Pt}$ | | | | | | | |
| рН | 2,35 | 2,70 | 3,00 | 3,25 | 3,60 | 4,00 | — |
| μ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$ | 428 | 432 | 440 | 444 | 448 | 420 | 324 |
| степень гидролиза | 56,2% | 50,0% | 50,0% | 56,2% | 50,2% | 66,4% | — |

3. Исследование термической устойчивости изомеров соединений $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2$ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$

Исследование термической устойчивости изомеров диаминодигидроксодихлороплатины (IV), диаминодинитратодихлороплатины (IV), диаминодибромодихлороплатины (IV) и соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{J}_2\text{Pt}$, проведенное на пирометре Н. С. Курнакова и на весах непрерывного взвешивания показало, что, во-первых, из геометрических изомеров соединений дигидроксо- и диброморядов большей термической устойчивостью обладают наиболее симметричные транс-изомеры $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ по сравнению с соответствующими цис-диаминопроизводными $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$.

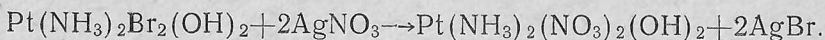
Во-вторых лабилизирующее действие аддендов, характеризующихся высокой трансактивностью, оказывает существенное, хотя и не определяющее влияние на термическую устойчивость комплексных соединений. Если в состав соединения входят группы с окислительной функцией и группы, которые могут быть подвергнуты окислению (NO_3^- , и Cl^- , NH_3), то характер термического разложения будет определяться окисли-

тельно-восстановительным взаимодействием этих заместителей.

Наконец, в-третьих, сравнительное рассмотрение данных относительно термического разложения дибромо- и диодосоединений $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{J}_2\text{Pt}$ показало, что для этих веществ характерен нормальный ход изменения термической устойчивости в зависимости от радиуса галогеногруппы.

Выводы

1. Исследование реакций внутрисферного замещения, характерных для гидроксо соединений показало, что гидроксогруппа обладает пониженной величиной трансвлияния, сравнимой с величиной трансвлияния аммиака. Следствием этого явилась инертность групп, находящихся в транс-положении к гидроксогруппе. Достаточно высокая скорость осаждения бромогрупп на дибромокоординате обусловлена, во-первых, более низкой величиной произведения растворимости бромистого серебра по сравнению с хлористым серебром и, во-вторых, тем, что равновесие реакции



может сдвигаться в сторону образования гидроксонитрато-производного за счет окисления иона брома, присутствующего в растворе, азотной кислотой, образующейся из нитрата серебра.

2. Сравнительное изучение свойств гидроксогрупп, находящихся на $\text{NH}_3\text{—Pt—OH}$ и OH—Pt—OH координатах и, в частности, данные относительно характера взаимодействия $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{Pt}$ с соляной и бромистоводородной кислотами приводит к выводу, что гидроксогруппа обладает несколько большей величиной трансвлияния, чем аммиак.

3. Исследование взаимодействия $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{ClONPt}$, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClONPt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{BrOH})_2\text{Pt}$ с аммиаком и двух первых соединений с нитритом натрия, показало, что гидроксогруппы, находящиеся в транс-положении к сильно трансвлияющим аддендам характеризуются достаточно выраженной подвижностью.

4. Установлено, что гидроксогруппы на $\text{NH}_3\text{—Pt—OH}$ координате обладают значительной пассивностью, проявляющейся в отсутствии обмена гидроксогрупп в $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{Br}_2\text{Pt}$

на аммиак или нитрогруппу при действии раствора аммиака или нитрита натрия.

5. Хотя в процессе координации свойства групп, находящихся во внутренней сфере комплекса существенно изменяются по сравнению с их свойствами в свободном состоянии, гидроксогруппы сохраняют свои основные свойства, проявляющиеся во взаимодействии с кислотами. Для реакций этого типа характерна, во-первых, легкость протекания и во-вторых, отсутствие изомеризации. Так как реакция нейтрализации внутрисферных гидроксогрупп протекает через стадию образования аквосоединений, а аквогруппа, хотя и обладает низким трансвлиянием, но в противоположность гидроксогруппе характеризуется высокой подвижностью, процессы взаимодействия гидроксо соединений с кислотами нельзя рассматривать как обычные реакции замещения.

6. Показано, что в соединениях четырехвалентной платины в ряду трансвлияния аддендов, расположенных по увеличивающейся силе трансвлияния нитратогруппа стоит левее гидроксогруппы.

7. Установлено, что нитратогруппа характеризуется высокой лабильностью, обусловленной тем, что нитратогруппа связана с центральным ионом четырехвалентной платины более ионогенно, чем многие другие адденды.

8. На основании изучения взаимодействия различных нитратосоединений со щелочными агентами (раствором щелочи, пиридином, аммиаком) можно сделать вывод, что устойчивость нитратосоединений в растворе увеличивается по мере увеличения трансактивности группы, находящейся в трансположении к нитратогруппе.

9. Показано, что при действии на нитратосоединения щелочных аддендов одновременно протекают по крайней мере два процесса:

1) замещение внутрисферных нитратогрупп на гидроксогруппы и

2) образование оловых и оксосоединений, причем принадлежность выделенного вещества, тому или иному типу во многом определяется скоростями того и другого процесса.

10. Найдено, что цис-диамминнитратосоединения (например, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$) обладают гораздо меньшей устойчивостью в растворе, чем изомерные им транс-диамминнитратосоединения $((\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt})$.

11. Измерение pH и молекулярной электропроводности растворов нитратосоединений показало, что в разбавленных

растворах нитратопроизводных одновременно протекают следующие процессы: 1. Гидратация и связанная с ней диссоциация нитратосоединений с образованием аквосоединений. 2. Частичная диссоциация внутрисферной воды и 3. Более сложное взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя, обуславливающее в случае соединения $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ аномально низкое значение электропроводности при разбавлениях 1000 и 2000.

12. Показано, что образование пентамина по карбонатному способу Л. А. Чугаева протекает через стадию образования цис-триаммина.

13. Показано, что граневый триаммин характеризуется свойствами во многом аналогичными свойствам цис-тетрамина. Сюда в первую очередь надо отнести отсутствие восстановления при действии щавелевой кислоты.

14. Предложен новый метод получения транс-триамминов типа соли Клеве.

15. Путем изучения взаимодействия $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}(\text{OH})_2\text{PtNO}_3$ с соляной и бромистоводородной кислотами показано, что гидроксогруппы на внутренней сфере комплексного катиона, очевидно, в силу причин электростатического характера в противоположность комплексным соединениям типа неэлектролитов или совсем не переходят в акваформу в кислой среде или же в образующихся аквосоединениях аквагруппа не обменивается на анион кислоты, а при попытке выделить аквосоединения в твердом состоянии аквагруппы переходят в гидроксоформу.

16. Вследствие высокой подвижности внутрисферных нитратогрупп в комплексных соединениях двух- и четырехвалентной платины окисление нитратосоединений двухвалентной платины перекисью водорода сопровождается изомеризацией.

17. Наконец измерение рН и молекулярной электропроводности гидроксосоединений показало, что при гидратации этих соединений переход в акваформу протекает в незначительной степени.