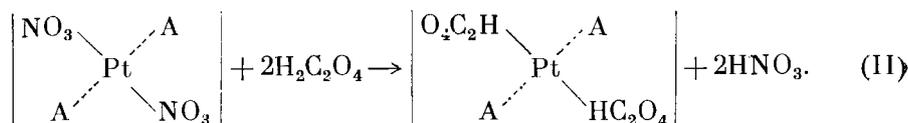


замещает оба кислотных остатка азотной кислоты с образованием биоксалата:



Следовательно строение комплекса влияет на ход реакции между $[\text{Pt}2\text{A}(\text{NO}_3)_2]$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, причем в последнем случае [уравнение (II)] щавелевая кислота проявляет себя как остаток вторичной диссоциации— $\text{HC}_2\text{O}_4'$, а конечные продукты реакции, как правило, содержат кристаллизационную воду. Прямым путем осуществить обменную реакцию между тетраминами— $[\text{Pt}4\text{A}]\text{X}_2$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ удается лишь в редких случаях:



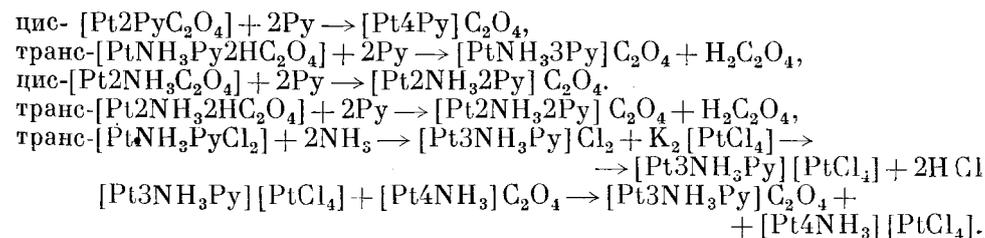
Для выполнения этой реакции лучше всего применять ее щелочные соли, а не свободную щавелевую кислоту. Нам удалось осуществить реакции согласно уравнениям (I, II) и выделить в чистом виде цис- $[\text{Pt}2\text{PyC}_2\text{O}_4]$ и транс- $[\text{PtNH}_3\text{Py}2\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Транс- $[\text{Pt}2\text{Py}2\text{HC}_2\text{O}_4]$ мы получили в таком малом количестве, что не смогли изучить и получить его производные. Эти бесцветные кристаллические вещества, плохо растворимые в воде, относительно легко перекристаллизуются из воды. Очищенные оксалаты являются исходным материалом для получения более сложных комплексных соединений тетраминов оксалатов.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучить влияние изменения соотношения между аммиаком и пиридином во внутренней сфере комплексного катиона при одном и том же анионе, скажем, щавелевой

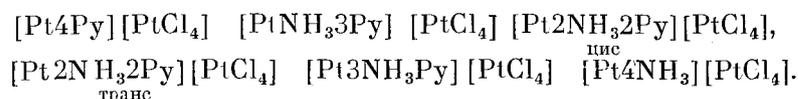
кислоте, которая способна чаще всего давать устойчивый цикл $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array}$ или

при наличии комплексного аниона $[\text{PtCl}_4]$, или $[\text{PdCl}_4]$, отличающиеся друг от друга лишь центральным атомом, на физические и химические свойства аммиачно-пиридиновых комплексных соединений. Для этого нам потребовалось специально синтезировать до сих пор неизвестные комплексы: $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{PtNH}_33\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4$; цис- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; транс- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4$.

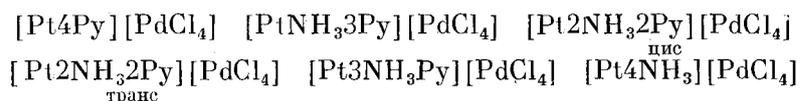
Оксалаты тетраминов—бесцветные кристаллические вещества, не все одинаково хорошо растворимы в воде и разбавленном спирту, хуже в крепком спирту. Выделение их в чистом виде сопряжено с большими трудностями. Они не высаживаются из водных растворов ни спиртом, ни смесью спирта с эфиром. Растворы их, выпаренные в вакууме над серной кислотой, почти всегда дают клейкие массы, которые можно перевести в кристаллическое состояние лишь после долгого истирания и многократной обработки крепким спиртом. Произведенные анализы находятся в полном соответствии с приписанной им формулой. Строение устанавливается по методу их получения:



Последний тетрамин получается не совсем чистый. Измерения молекулярной электропроводности при 25° показывают для оксалатов повышенные результаты. Растворы оксалатов, подкисленные уксусной кислотой с $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PdCl_4]$, образуют преимущественно трудно растворимые хлорплатиниты и хлорпалладиты. Небезынтересно отметить наблюдающуюся правильность в окраске кристаллов хлорплатинитов от катиона $[Pt_4Py]^{++}$ к катиону $[PdCl_4]^{++}$ в зависимости от количественного замещения пиридина на аммиак в катионе $[Pt_4Py]^{++}$.



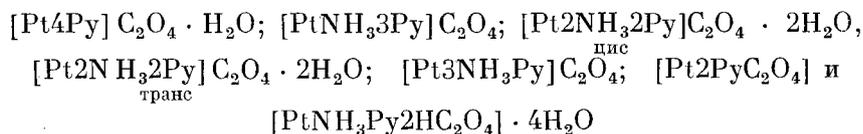
Эту правильность повторяют и хлорпалладиты:



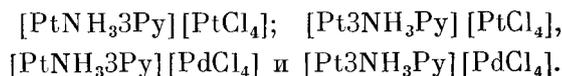
В ы в о д ы

1. Пиридин и аммиак способны замещать оксалатный и биоксалатный остаток в комплексах диаминового ряда $[PtA_1A_2X_2]$ и $[Pt_2AX_2]$ с образованием тетраминов оксалатов.

2. Получены оксалаты тетраминового и диаминового ряда:



и хлорплатиниты и хлорпалладиты:



Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
28 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович, Известия платин, **1**, 70 (1921).
² И. И. Черняев, Известия платин, **4**, 243 (1926); **5**, 102 (1927); **6**, 23 (1928).
³ Moissan, Traité de chimie minérale, V. ⁴ А. А. Гринберг, Известия платин, **8**, 93 (1931). ⁵ И. И. Черняев, Известия платин, **5**, 118 (1927). ⁶ Д. И. Рябчиков, ДАН, XVIII, № 1 (1938).