

Нам кажется, что приведенных фактов вполне достаточно, чтобы сказать: непосредственное внедрение газообразного этилена в раствор хлороплатинита вполне осуществимо. В результате получаются соединения, идентичные с соединениями Zeise и Jörgensen.

При этом этилен ведет себя так же, как и аммиак; пожалуй, даже лучше, в том смысле, что получить моноамины чистыми очень трудно (вспомним, с каким трудом получается соль Косса), так как у аммиаков есть стремление всегда вставать парами. С этиленом же гладко протекает получение вещества типа моноамина — калиевая соль Zeise. Вероятно, поэтому она и по времени была получена раньше соли Косса. Попытки же получить соединения типа диаминов (PtEt_2Cl_2) у нас не увенчались успехом. Может быть, для получения диэтиленового хлорида платины нужно пойти по линии увеличения давления, чтобы заставить этилен лучше растворяться и таким образом увеличить концентрацию его в растворе хлороплатинита, а вместе с этим действующую массу и скорость реакции.

Надо заметить, что реакции получения калиевой соли, а особенно аммиачной, довольно капризны. Это зависит, повидимому, от примеси каких-то побочных продуктов, которые получаются в результате первой реакции.

Вполне гладко аммиачная соль получается из растворов хлороплатинита, обработанных этиленом в течение 50—70 часов. Выход ее, правда, очень мал. Так, из 10 г K_2PtCl_4 надо было получить 7 г аммиачной соли, получено же всего 0.94 г — выход 12%. В лучших случаях выход достигает 15—17%. Непрореагировавший хлороплатинит можно вновь пустить в работу, предварительно перекристаллизовав его.

Хотя в теоретическом отношении этот способ получения этиленовых соединений и представляется наиболее интересным, однако более удобным является способ Jörgensen.

При кипячении безводного хлороплатината натрия с абсолютным этиловым спиртом происходит следующая реакция:

- 1) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}[\text{PtEtCl}_3]$.
- 2) $\text{H}[\text{PtEtCl}_3] + \text{KCl} = \text{K}[\text{PtEtCl}_3] + \text{HCl}$.

В дальнейшем мы получали калиевую соль этим способом. Вначале мы поступали в полном согласии с Jörgensen, т. е. брали на 25 г Na_2PtCl_6 250 см³ безводного этилового спирта и кипятили на водяной бане в колбе с обратным холодильником, иногда в течение 25—30 час., пока реакция не доходила до конца.

Но однажды весь раствор платиновохлороводородной кислоты H_2PtCl_6 оказался пролитым на асбестовую плитку. Собранный раствор после фильтрования пошел на приготовление Na_2PtCl_6 . Этот хлороплатинат реагиро-

вал со спиртом гораздо быстрее. Повидимому, с плитки попали какие-то вещества, которые действовали катализически.

С обычным продажным этиловым спиртом реакция теперь протекала в течение 4—6 час., вместо прежних 20—30 час., о чем можно было судить по количеству выделившейся поваренной соли.

Оранжевый вначале спиртовой раствор хлороплатината начинал буреть, коричневеть, затем становился золотистожелтым и прозрачным. Это говорило о конце реакции. (Взятая проба не давала осадка с хлористым аммонием). Спиртовой раствор кислоты $H[PtEtCl_3]$ отфильтровывался от хлористого натрия, затем разбавлялся водным раствором KCl (взятым по расчету) и, паконец, упаривался в вакууме на водяной бане (70°). Упаривание удобно вести в колбе Вюрца с длинным горлышком. Прибавление к раствору 2—3 капель соляной кислоты освобождает от необходимости вести упаривание в атмосфере углекислоты.

Когда появлялись первые кристаллики $K[PtEtCl_3]$, раствор снимался с бани, и, если была муть, фильтровался через горячий фильтр. После охлаждения выделялись красивые желтые блестящие кристаллы калиевой соли Zeise. Из 35 г Na_2PtCl_6 было получено (в 3 фракциях) 26.7 г калиевой соли. Выход около 90%.

Анализ калиевой соли:

0.1002 г при просушивании потеряли в весе при 100° 0.0052 г; $H_2O = 5.19\%$

0.1002 » после спекания с содой дали 0.0500 г Pt, т. е. 49.90 %

0.1002 » » « « « 0.1118 г $AgCl$, т. е. 27.65 % Cl

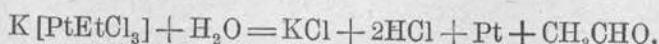
0.1416 » после прокаливания с H_2SO_4 дали 0.0982 г Pt + K_2SO_4 ; после отмывания горячей водой до постоянного веса получено 0.0710 г Pt, т. е. 50.12 %

Анализ $K(PtEtCl_3) \cdot H_2O$ ($M=386.71$):

Содержание Pt в %			Содержание Cl в %			Содержание H_2O в %		
расчи- тано	найдено	разница	расчи- тано	найдено	разница	расчи- тано	най- дено	разница
50.49	49.90	-0.59	27.51	27.65	+0.14	4.65	5.19	+0.54
	50.12	-0.37						

Свойства калиевой соли Zeise

В воде она хорошо растворяется, именно 28.2 г на 100 см³ воды при 25° (перемешивать 4 часа); хорошо растворяется и в спирте. Раствор калиевой соли в воде показывает слабокислую реакцию. При нагревании соль воспламеняется и горит дымящим пламенем, пока не обуглится. Горячей водой разлагается по уравнению:



Платина покрывает стенки сосуда ровным прочным зеркалом. Даже слабое подкисление HCl спасает вещество от разложения горячей водой. Подкисленная серной кислотой соль разлагается, давая грязносерый осадок платины. Подкисление азотной кислотой спасает ее от разложения, но какое-то изменение вещества все-таки происходит, так как меняется окраска раствора и пр. Сухая соль во влажном воздухе частично разлагается. От прибавления щелочи быстро разлагается на холода.

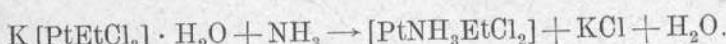
Измерение электропроводности характеризует ее как бинарный электролит. Электропроводность ее со временем медленно возрастает, как видно из таблицы (водный раствор при 25°):

V	500	1000	2000	4000
Минуты	10—15	8—14	87—100	18—21
μ	151.7	155.7	164.0	160
μ _∞	159.0	161.4	—	163
Часы	—	21	22	—
μ	—	201.5	220	—

Считая подвижность K⁺ равной 74.6 (23), подвижность иона [PtEtCl₃][—] определяем в 161.4—74.6=86.8.

Для того же иона была получена по [Pt(NH₃)₄][PtEtCl₃]₂ подвижность от 87 до 91.

Чистая калиевая соль гладко реагирует с аммиаком (аммиак прибавлять по каплям, на холода) по уравнению:



5.28 г калиевой соли дали 4.15 г аммиачной; выход амм. соли 98% от теор. (получено из очень концентрированного раствора калиевой соли).

Приводим анализ аммиачной соли:

0.1652 г дали 0.1036 г Pt, т. е. 62.71 %

0.0996 » » 0.932 » AgCl, » 23.19 % Cl

0.1302 » » 5.5 см³ N при t = 16° и p = 750 мм; N = 79 %

Анализ [PtC₂H₄NH₃Cl₂] (M=311.14):

Содержание Pt в %			Содержание Cl в %			Содержание N в %		
рассчи- тано	найдено	разница	рассчи- тано	найдено	разница	рассчи- тано	най- дено	разница
62.75	62.71	-0.04	22.79	23.19	+0.40	4.5	4.79	+0.29

Свойства аммиачной соли

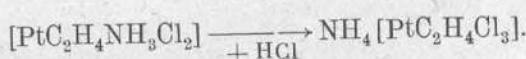
($\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2$) представляет собой мелкокристаллическое вещество лимонно-желтого цвета. Перекристаллизованная из горячего спирта, она получается в виде блестящих призмочек ярко-желтого цвета.

Растворимость аммиачной соли в воде при 25° составляет 0.4382 г на 100 см³ воды (перемешивать 4 часа). В спирте растворяется очень хорошо. Определение электропроводности (при 25°) показало, что вещество является неэлектролитом:

V	5000	8000	10 000	20 000
Минуты	5—6	5—6	5—6	5—6
μ	30.6	31.7	37.6	43.8
Минуты	20	20	20	20
μ	33.6	33.8	39.3	49
Часы	22	—	23	—
μ	75	—	85	—

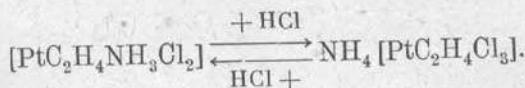
Электропроводность, как видно из таблицы, медленно возрастает со временем и разбавлением. Отношение к нагреванию, горячей воде, щелочам и т. п. такое же, как и у предыдущих этиленовых соединений платины. При добавлении к водному раствору аммиачной соли AgNO_3 вначале ничего незаметно, затем появляется опалесценция и, наконец, маленький грязно-желтый осадочек.

Аммиачная соль легко растворяется на холода в разбавленной соляной кислоте. При этом происходит такая реакция:



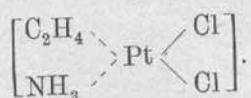
Из прозрачного золотистого фильтрата легко выделяется при упаривании на водяной бане аммонийная соль Zeise в кристаллическом виде. Прибавление к солянокислому раствору аммиака сразу (после нейтрализации HCl) выделяет $\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2$ обратно.

Здесь обращает на себя внимание чрезвычайно легкая подвижность аммиака в первом случае и одного хлор-иона во втором. Мы имеем такую картину:



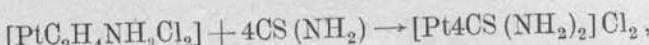
Насколько нам известно, среди других аминхлоридов платины такого явления не наблюдается. В свое время Jörgensen и Zeise обратили внимание на эту легкую подвижность одного из хлоров.

При исследовании этого хлорида важно было определить его конфигурацию. Внедряя этилен в молекулу хлороплатинита калия по правилу Нейрона, мы должны были получить соединение цис-конфигурации:



Для определения строения $[\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2]$ можно воспользоваться реакцией акад. Н. С. Курнакова (24), которая заключается в действии тиомочевиной на исследуемое вещество. Реакция с тиомочевиной проводилась согласно указаниям А. А. Гринберга (25).

Реакция пошла по следующему уравнению:



о чем свидетельствует анализ полученного соединения:

0.1023 г дали 0.0352 г Pt, т. е. 34.40 %
0.1134 » » 0.0386 » » 34.04
Теор. Pt в $[\text{Pt}4\text{Th}]\text{Cl}_2$ — 34.21 %

Отсюда можно сделать заключение, что мы имеем дело с цис-изомером. А если так, то стоило получить и транс-изомер и заняться сравнением их свойств. Тогда можно было бы более всесторонне изучить характер присоединения этилена, поведение его в цис- и транс-положении к аммиаку.

Для получения транс-изомера мы поступали по правилу Иоргенсена. Для этого аммиачную соль ($\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2$) растворяли в избытке аммиака или пиридина. Следует заметить, что если растворение производить при нагревании или в большом избытке аммиака, то получается соль первого основания Рейзе, которая от прибавления K_2PtCl_4 осаждается в виде соли Магнуса.

При более осторожном растворении этиленаминахлорида платины в аммиаке этой реакции не наблюдается. В таких случаях от прибавления хлороплатинита образуется какое-то розовое вещество. Его можно перекристаллизовать из горячей воды без разложения. Под микроскопом оно представляется в виде однородных конвертиков. По кристаллическому виду и анализу (на Pt) это вещество ближе всего подходит к платиниту Клеве. Из-за малого выхода более подробного исследования этого вещества мы сделать не могли.

Прибавление к аммиачному раствору ($\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2$) концентрированной соляной кислоты на холода вызывает немедленно выделение желтого кристаллического осадка. Согласно правила Иоргенсена осадок должен представлять собой транс-изомер ($\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2$). Над исследованием этого ве-

щества пришлось очень много поработать. В конце концов оказалось, что в одних случаях оно представляло смесь исходной $[PtEtNH_3Cl_2]$, если $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, т. е. только часть этилена успевала вытесниться аммиаком, в других случаях все переходило в диамин Рейзе.

О том, что выделенный соляной кислотой $PtEtNH_3Cl_2$ был исходным, а не транс-изомером, мы заключили по реакции с тиомочевиной (опять получили $[PtTh_4]Cl_2$), растворимости в воде и спирте, кристаллическому виду и цвету.

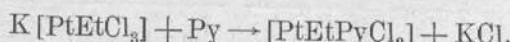
Окисление аммиачного раствора хлором тоже ничего определенного не дало; получались осадки разных цветов самого странного состава, повидимому, какие-то смеси, которые разделить не удалось, несмотря на все усилия.

Таким образом, все попытки получить второй изомер $[PtEtNH_3Cl_2]$ потерпели неудачу. Не удалось выяснить и состав аммиачного раствора этиленаминахлорида платины в том случае, когда отсутствует реакция на зеленую соль Магнуса.

Неудача с получением изомера, с одной стороны, удивительно легкая подвижность Cl-иона и аммиака в этиленплатиновых хлоридах, с другой— привели нас к мысли получить и исследовать этиленпиридиновые хлориды платины, тем более, что до сих пор они были неизвестны.

Получение и свойства этиленпиридиновых хлоридов платины

Оказалось, что при осторожном прибавлении Py (по каплям) к калиевой соли Zeise выпадает желтый кристаллический осадок, который при помешивании слипается в вязкую, тягучую массу, размазывается по стенкам стакана и пристает к палочке. Здесь можно было ожидать следующую реакцию:



Полученный осадок промывался водой и затем растворялся в горячем алкоголе. После охлаждения выделились желтые блестящие кристаллы. Приводим анализ полученного вещества:

0.1016 г дали 0.532 г Pt, т. е. 52.36 %

0.0987 » » 0.0516 » » 52.28

0.1960 » » 0.1024 » » 52.24

0.0863 » » 0.0451 » » 52.26

0.0789 г после спекания с содой дали 0.0641 г AgCl, т. е. 20.43 % Cl

0.1446 г дали после восстановления Zn 0.1114 г AgCl, т. е. 19.09 % Cl

0.1542 г дали при $p = 743.8$ мм и $t = 15^\circ$ 5.5 см³ N₂, т. е. 4.05 % N

0.2298 г дали при $t = 14^\circ$ и $p = 744$ мм 8.2 см³ N₂, т. е. 4.08 % N

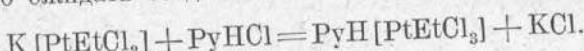
Анализ $[PtC_2H_4C_5H_5NCl_2]$ ($M=373.14$):

рассчи- тано	Содержание Pt в %		Содержание Cl в %			Содержание N в %		
	найдено	разница	рассчи- тано	найдено	разница	рассчи- тано	найдено	разница
52.31	52.36	+0.05	19.02	20.13	+1.09	3.75	4.05	+0.30
	52.28	-0.03		19.09	+0.07		4.8	+0.33
	52.24	-0.07						
	52.26	-0.05						

Реакция получения этой соли протекает очень гладко, если раствор калиевой соли Zeise подкислить соляной кислотой (вязкой липкой массы совсем не образуется).

5.1 г $K[PtEtCl_3] \cdot H_2O$, растворенной в 25 см³ воды + 5 см³ HCl, дали 4.89 г $PtPyEtCl_2$ (надо 4.90 г). Выход 100%. Если к концентрированному раствору калиевой соли прибавлять солянокислый пиридин C_5H_5NHCl , то сразу образуется блестящий кристаллический осадок оранжево-желтого цвета.

Здесь можно ожидать соединения, полученного по такому уравнению:



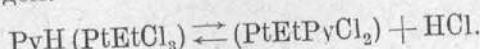
Анализ вещества, просушенного в эксикаторе до постоянного веса, дал следующие результаты:

0.0935 г	дали	0.0445 г Pt,	т. е.	47.59%
0.1082 "	"	0.0522 "	"	48. 24
0.1290 "	"	0.04372 "	AgCl	26.35 % Cl

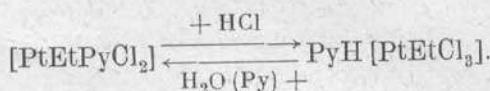
Анализ $C_5H_5NH[PtEtCl_3]$ ($M=409.73$):

рассчитано	Содержание Pt в %		Содержание Cl в %		
	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
47.65	48.24 47.59	+0.59 -0.06	26.00	26.35	+0.35

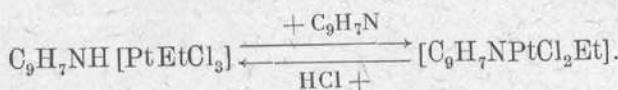
Результаты анализа подтверждают наше предположение. Промывание $PyH(PtEtCl_3)$ водой вызывает гидролиз, и Ru моментально вступает во внутреннюю сферу комплекса, вытесняя один из Cl-ионов. Если прибавить лишний моль пиридина, происходит то же самое. При этом выпадает матово-желтый мелкокристаллический осадок $PtPyEtCl_2$, всегда очень чистый, со 100%-ным выходом:



Реакция пойдет в обратную сторону, если прибавить соляной кислоты. Следовательно, мы опять наблюдаем такую же необычайно легкую подвижность Ру и одного Cl-иона, которые были и в случае ($\text{PtEtNH}_3\text{Cl}_2$):



Полученные в 1933 г. S. Anderson (26) этиленовые соединения Pt с хинолином обладают таким же свойством, как сообщает автор:



Странно, что S. Anderson не удалось получить смешанных этилен-пиридиновых соединений Pt. По его мнению, этилен количественно вытесняется пиридином, а если смешанные соединения и существуют, то только в растворе, как промежуточный продукт.

Познакомившись с работой S. Anderson, мы для очистки совести снова получили пиридин-этиленовые соединения платины и тщательно проанализировали их. Результаты получились те же, что и раньше. Дело все в том, что Anderson действовал сразу большим избытком Ру и потому не мог получить смешанных этилен-пиридиновых хлоридов платины. (PtEtPyCl_2) по своему поведению вполне аналогична аммиачной соли, хотя значительно устойчивее ее.

Так, минуты 2—3 ее можно кипятить с водой безнаказанно без соляной кислоты, только постепенно раствор начинает буреть и, наконец, разлагается, давая зеркало платины на стенках сосуда. Аммиачная же соль при кипячении с водой разлагается сразу.

Растворимость этой соли в воде при 25° 0.0605 г (перемешивать 4 часа), т. е. растворимость почти в 7 раз меньше, чем у аммиачной соли. Благодаря своей малой растворимости этот хлорид дает очень хорошие выходы. В спирте хорошо растворяется; его можно перекристаллизовывать.

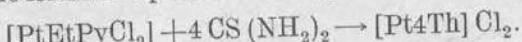
Определение электропроводности (при 25°) показало, что вещество является незелектролитом:

$V = 10000^1$		$V = 1000$		
Минуты μ	30—34 16.5—18.0	Минуты C (удельн. элек- тропров.)	Часы C	62 $11.3 \cdot 10^{-6}$
Часы μ	$43^{3/4}$ 122.5			43 $44.5 \cdot 10^{-6}$
				92 $15.6 \cdot 10^{-6}$

¹ При меньшем разведении не было достигнуто полного растворения.

При нагревании в сухом виде вещество сначала плавится, а затем разлагается.

Реакция с тиомочевиной протекает по уравнению:



0.1025 г дали 0.0358 г Pt, т. е. 34.20 %

Теор. содержание Pt в $[\text{Pt}_4\text{Th}] \text{Cl}_2$ — 34.24 %

Это указывает, что PtPyEtCl_2 имеет цис-конфигурацию.

Этиленпиридиновый хлорид платины гладко растворяется в небольшом количестве пиридина, давая золотистый прозрачный раствор. Можно было бы ожидать, что в растворе образуется $[\text{PtEtPy}_3]\text{Cl}_2$ или хотя бы $[\text{PtEtPy}_2\text{Cl}]\text{Cl}$. При расщеплении любого из этих соединений соляной кислотой должен получиться транс-изомер исходного хлорида.

Действительно, от прибавления соляной кислоты (как и азотной) выделяется осадок того же состава (% Pt — 52.21, % Cl — 19.35), но его внешний вид, растворимость, реакция с тиомочевиной точно отвечают исходному хлориду цис-конфигурации.

Иногда это вещество содержало незначительную примесь PtPy_2Cl_2 (отчего процент Pt падал до 51.5—51.3), от которой легко очищалось растворением в спирте. Повидимому, на первых порах проходит простое растворение вещества в пиридине.

При продолжительном стоянии пиридинового раствора или при растворении PtEtPyCl_2 в избытке пиридина раствор начинает мутнеть и выпадает бледно-желтый мелкокристаллический осадок. Он особенно хорошо выделяется, если к начавшему мутнеть раствору прибавить небольшое количество дестиллированной воды. Осадок надо сразу отфильтровать, так как при дальнейшем стоянии с фильтратом он нацело растворяется. Выход бледно-желтого осадка в таком случае очень мал (если вообще остается нерастворившаяся часть), а фильтрат обильно выделяет с K_2PtCl_4 пиридиновую соль Магнуса розоватого цвета.

Бледно-желтый осадок в воде практически не растворяется. Высушенный в экскаторе и проанализированный, он отвечал составу PtPy_2Cl_2 .

0.1200 г дали 0.0556 г Pt, т. е. 46.33 %

0.1360 » » 0.0626 » » 46.03

0.1360 » » с AgNO_3 0.093 г AgCl , т. е. 16.95 % Cl

Анализ $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ ($M = 424.23$):

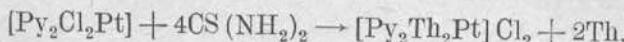
Содержание Pt в %			Содержание Cl в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
46.02	46.33 46.03	+0.21 +0.01	16.75	16.95	+0.20

Дипиридиновый хлорид реагирует с тиомочевиной; при этом образуется белоснежное соединение, отвечающее по составу $[PtPy_2Th_2]Cl_2$.

Приводим его анализ:

0.1248 г дали 0.0422 г Pt, т. е. 33.81 %
0.1104 » » 0.0370 » » 33.52
Теор. Pt в $[Pt_2Py_2Th] Cl_2$ — 33.88

Следовательно, реакция шла по уравнению:

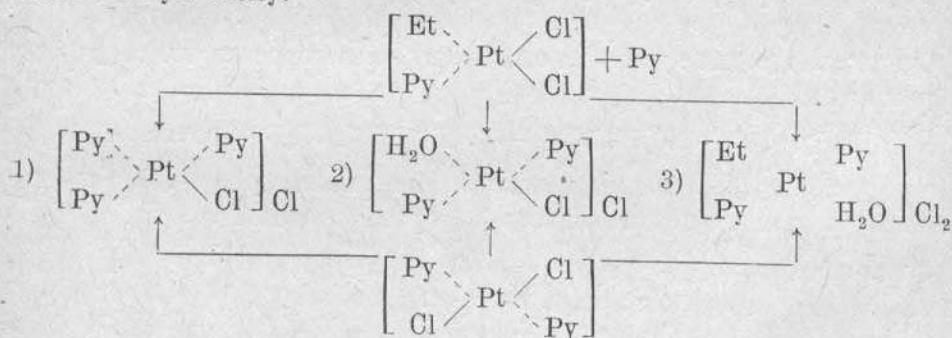


а так реагируют только транс-изомеры.

Для нас оказалось совершенно неожиданным, что дипиридиновый хлорид имеет транс-конфигурацию: мы растворили в пиридине соединение цис-конфигурации, расщепления кислотой не производили, и тем не менее выпал диамин Рейзе. Получение дипиридинхлорида из $PtPyEtCl_2$ производилось несколько раз, и во всех случаях дипиридинхлорид платины имел транс-конфигурацию.

S. Anderson (I. c.) в своей работе также отмечает, что Py, вытесняя этилен, дает труднорастворимое бледно-желтое дипиридиновое соединение. Он предполагает (теоретически) у него цис-конфигурацию [β -соединение Drew (27)], но это предположение неверно, как мы только что видели.

Для объяснения образования $PtPy_2Cl_2$ транс-конфигурации можно предложить такую схему:



Однако, нам кажется, что $PtPy_2Cl_2$ образуется раньше, чем успеет образоваться триамин или тетрамин, так как мы пользуемся избытком пиридина, а в этих условиях этилен немедленно вытесняется пиридином (см. S. Anderson), давая дипиридиновый хлорид. Кроме того, если бы даже получился триамин или тетрамин (а он впоследствии действительно образуется), то непонятно, какие силы заставят его расщепиться. Ведь для этого нужна кислая среда и нагревание. У нас же все происходит на холода, в избытке Py, т. е. в слабощелочной среде. Мы пробовали $[PtPy_4]Cl_2$ оставлять стоять сутки и более, но при этом никакого осадка не образовалось. Причину

образования транс-дипиридинового хлорида, пожалуй, надо искать в другом. Напрашивается невольно мысль, а не получил ли дипиридиновый хлорид транс-строение по наследству? На этой возможности подробнее мы остановимся в дальнейшем. Здесь же нам хочется отметить еще одну подробность.

Чайзе *испредел*

Если к калиевой соли Zeise прибавить Py до полноты осаждения PtEtPyCl_2 , а затем, не отфильтровывая последний, растворить его в избытке пиридина и подействовать на желтый фильтрат конц. соляной кислотой, то выделяется какое-то белоснежное, блестящее, хорошо кристаллизующееся соединение, не растворяющееся ни в спирте, ни в воде. Иногда это соединение бывает загрязнено этиленпиридиновым хлоридом, но горячим спиртом они легко разделяются.

Горячей водой белое соединение разлагается, выделяя металлическую платину. Это указывает на присутствие этилена в его составе. Процентное содержание Pt в нем в отдельных случаях колеблется между 50—51—52%. Ближе исследовать его не удалось ввиду чрезвычайно малого выхода. [Для анализа на Pt брали все, что получили (0.05—0.06 г)].

Мы думали, что, может быть, $[\text{PtPy}_4][\text{PtEtCl}_3]_2$ получается как продукт промежуточных реакций, так как процент Pt в нем тоже 50.01.

- 1) $[\text{PtEtPyCl}_2] + \text{Py} = [\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$
- 2) $[\text{PtEtPyCl}_2] + \text{HCl} = \text{PyH}[\text{PtEtCl}_3]$
- 3) $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2 + 2\text{PyH}[\text{PtEtCl}_3] = [\text{PtPy}_4][\text{PtEtCl}_3]_2 + 2\text{HCl} + \text{Py}$.

Однако, когда для сравнения специально синтезировали это соединение по уравнению:



то оно оказалось совершенно иным даже по внешнему виду. Это желтое вещество похоже по кристаллической форме на соль Магнуса.

Анализ:

0.1076 г	дали	0.0537 г	Pt,	т. е.	49.91%
0.0907 »	»	0.0452 »	»	»	49.89
0.1110 »	»	0.0768 »	AgCl,	»	17.15% Cl
0.0878 »	»	0.0630 »	»	»	17.73

Анализ $[\text{PtPy}_4][\text{PtEtCl}_3]_2$ ($M = 1170 \cdot 45$)

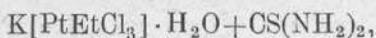
Содержание Pt в %			Содержание Cl в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
50.01	49.91	-0.10	18.18	17.15	-1.03
	49.89	-0.12		17.78	-0.4

При 25° растворимость этого соединения в воде составляет 0.1000 г (перемешивалось 4 часа). По своим свойствам оно вполне соответствует аммиачному аналогу.

Если допустить, что белое соединение было долгожданным транс-изомером $[PtPyEtCl_2]$, то все-таки и выход его должен быть больше, да и вряд ли бы он был белоснежного цвета. Вопрос об этом соединении остается открытым.

О пиридин-этиленовых хлоридах Pt надо заметить, что работать с ними гораздо удобнее, чем с этилен-аммиачными хлоридами Pt. Пиридиновые соединения легко получаются чистыми, с хорошим выходом, значительно устойчивее на воздухе и свете. $PtPyEtCl_2$ мы держали на столе, под стеклянным колпаком, около 10 мес., и никакого изменения вещества не наблюдалось, тогда как $PtNH_3EtCl_2$ позеленел и разложился за меньший срок. Пиридиновые соединения проявляют большую устойчивость и в горячей воде.

Еще большую устойчивость показывает хинолин-этиленовый хлорид платины. Мы кипятили его с водой в течение 5 мин., и разложения не наблюдалось (ср. с Anderson). Амином, вызывающим немедленное вытеснение этилена как такового из этиленовых хлоридов платины, является тиомочевина. Оказывается, если на калиевую соль Zeise подействовать тиомочевиной из расчета



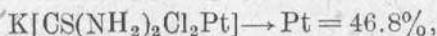
то немедленно образуется яркожелтый творожистый осадок. Одновременно бурно выделяются пузырьки газа. Под микроскопом видно, что желтый осадок состоит из шарообразных сростков мельчайших кристаллов. В холодной воде не растворяется. При кипячении с водой приобретает ярко-оранжевую окраску; в горячей воде частично растворяется. Выход хороший.

Ниже дается анализ после прокаливания с H_2SO_4 :

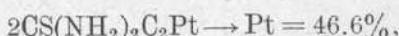
0.4472 г	дали	0.0860 г	Pt, т. е.	58.43%
0.1344 »	»	0.0780 »	»	58.04

Промывание остатка горячей водой изменения в весе не дало.

Можно было бы ожидать с тиомочевиной соединения состава:

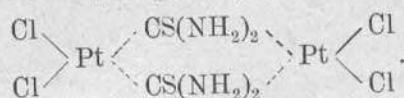


или



но вышеприведенный анализ противоречит этому. Судя по анализу, это вещество скорее всего имеет состав $PtThCl_2$, % Pt — 57.05, т. е. как будто бы тиомочевина занимает одно координационное место. По правилу циклов

Чугаева, которое мы уже разбирали, это невозможно. Скорее можно допустить, что это соединение димерной формы подобно



В избытке тиомочевины оно растворяется, давая типичный тетратиомочевинный хлорид. Если действовать избытком тиомочевины на калиевую соль Zeise, то получается то же самое. На существование $\text{PtCs}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ указывает мимоходом Н. С. Курнаков (28); у нас оно получилось более чистым. Монотиомочевинное соединение очень любопытно и нуждается в специальном исследовании. Для нас же важно констатировать, что этилен быстро и нацело вытесняется тиомочевиной на холоду.

Таким образом на основании проведенных исследований можно сказать, что устойчивость этиленаммиакхлоридов платины увеличивается в зависимости от введенных аминов в таком порядке:

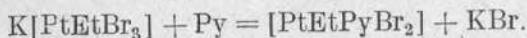


Выяснив поведение этиленовых хлоридов платины, включающих в себя различные аминогруппы, переходим к изучению этиленовых соединений платины с различными «кислыми» заместителями.

Получение и свойства этиленовых бромидов платины

Действуя бромистоводородной кислотой или бромистым калием на калиевую соль Zeise при слабом нагревании, мы получили $\text{K}[\text{PtEtBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соль Соjnaci) (29).

Прибавляя к ней осторожно пиридин (по каплям, на холоду, мы получили соединение PtEtPyBr_2 по уравнению:

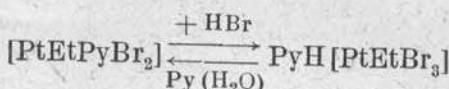


0.1336 г	дали	0.0562 г	Pt,	т. е.	42.07%
0.2034 »	»	0.858 »	»	»	42.18
0.0986 »	»	0.0415 »	»	»	42.09
0.1206 »	»	0.0970 »	AgBr	»	34.51% Br
0.1186 »	»	0.0950 »	»	»	34.10 »

Анализ PtEtPyBr_2 ($M = 462.07$):

Содержание Pt в %			Содержание Br в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
42.25	42.07	-0.18	34.59	34.51	-0.03
	42.18	-0.07		34.40	-0.49
	42.09	-0.16			

На 5.25 г калиевой соли получено 5.61 г PtPyEtBr_2 ; выход около 90% (калиевая соль Zeise при обработке HBr переходит частично в бромоплатинит калия). У бромидов наблюдается такой же легкий переход электролита в незелектролит и обратно, как и у хлоридов.



$\text{PyH}[\text{PtEtBr}_3]$ легко выделяется из раствора, сконцентрированного на водяной бане, в виде яркооранжевых блестящих иголочек. Отфильтрованное и высушенное в экскаторе до постоянного веса вещество имело такой состав:

0.1226 г	дали	0.0438 г	Pt,	т. е.	35.72%
0.1148 "	"	0.0412 "	"	"	25.90
0.1380 "	"	0.1439 "	AgBr	"	44.34% Br.

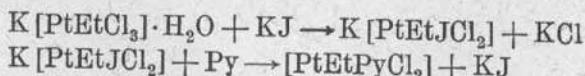
Анализ $\text{PyH}[\text{PtEtBr}_3]$ ($M=542.99$):

Содержание Pt в %			Содержание Br в %		
рассчитано	найдено	разница	рассчитано	найдено	разница
35.97	35.72 35.90	-0.25 -0.07	44.45	44.34	+0.19

Воздушно-сухой бромид содержит около 1 молекулы воды. Прибавляя к раствору $\text{PyH}[\text{PtEtBr}_3]$ или $\text{K}[\text{PtEtBr}_3]$, соль первого основания Рейзе, можно получить соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtEtBr}_3]_2$. Это — темнооранжевое кристаллическое вещество. Оно всегда немножко запачкано бромной солью Магнуса, так как этилен частично вытесняется бромом, о чем уже упоминалось. По свойствам все бромиды аналогичны соответствующим хлоридам.

Работая в этих же условиях, получить соответствующие иодиды не удается. Ион иода даже на холода окисляется, и иод всплывает в виде тонкой пленки на поверхность раствора. Осадки, которые затем выделялись из растворов, этилена уже не содержали. Легко поляризующиеся ионы иода так энергично вступают во внутреннюю сферу, что вытесняют не только Cl^- и Br^- ионы, но и этилен. С другой стороны, возможно, что HJ присоединяется к этилену и последний, лишившись двойной связи, выходит из внутренней сферы комплекса.

Если же взять точно по расчету



на 1 молекулу калиевой соли 1 молекулу КJ и прибавить через несколько часов Ру, то выпадает старый знакомый — этиленпиридиновый хлорид платины. Иода в комплексе нет. Этот факт несколько странен, если вспомнить большее стремление иода к координативному присоединению.

Нам кажется, что возможность получения иодидов не исключена, если подобрать для этого более подходящие условия, чем были наши.

Интереснее всего нам представлялось получение этиленовых соединений платины, содержащих нитрогруппу, так как поведение этой «кислой» группы в многочисленных исследованиях И. И. Черняева значительно отличается от поведения других заместителей по силе транс-влияния.

Добавляя строго по расчету нитрит натрия к $K[PtEtCl_3] + NaNO_2$ раствору калиевой соли или наоборот, мы наблюдали вначале позеленение раствора, которое через несколько минут исчезало; золотистый фильтрат слегка темнел. Выделение газа или совсем не наблюдалось, или было весьма незначительным. Затем раствор оставался в покое от 4 до 35 часов.

При действии на такой раствор пиридином выделялся осадок, отвечающий по анализу и поведению уже хорошо известному нам $PtEtCl_2Pt$:

0.1100 г дали 0.0574 г Pt, т. е. 52.21% Pt (теор. 52.31%)
0.0987 » » 0.0808 » AgCl, т. е. 20.30% Cl (теор. 19.09%)

Эту реакцию с небольшими вариациями мы проводили десятки раз и всегда с теми же результатами.

Мы пробовали обрабатывать нитритом натрия незелектролиты $[PtEt(NH_3)Cl_2]$ и $[PtEtPyCl_2]$, но тоже ничего определенного не получилось. Около 70% вещества оставалось без изменения в осадке, а остальные 30% переходили в раствор и реагировали с $NaNO_2$. Осаждение фильтрата тетрамином Рейзе давало $[Pt(NH_3)_4][Pt(NO_2)_4]$.

Нитриты нам получить не удалось, так же как и иодиды. В чем же дело? Или нитрогруппа не вошла в калиевую соль Zeise, или пиридин вытеснил нитрогруппу. И то и другое как будто бы не должно иметь места. Все предыдущие работы И. И. Черняева (30) говорят за то, что если нитрогруппе приходится встретиться с Cl^- в транс-положении друг к другу, то она гладко становится на место

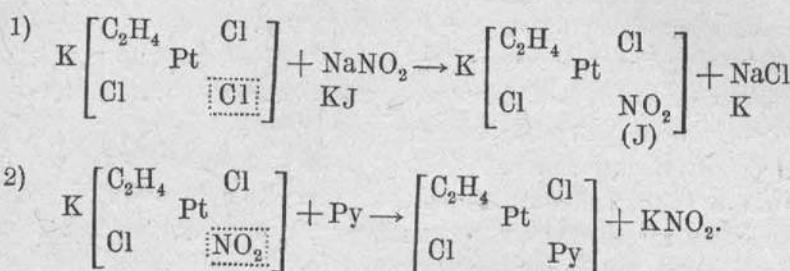


одного из них. Следовательно, в калиевую соль нитрогруппа должна войти обязательно. Подтверждением этого, нам кажется, можно считать и то, что прибавление избытка нитрита натрия к калиевой соли Zeise гладко дает тетранитрит.

А если нитрогруппа вошла в комплекс, то почему же пиридин так легко вытесняет ее? Получается так, как будто бы хлор лабилизует нитрогруппу в она становится легкоподвижной. Это противоречит всем предыдущим исследованиям.

Как выход из противоречия, может быть, можно сделать предположение, что этилен по силе транс-влияния приблизительно равен иоду, нитрогруппе или даже немного сильнее их, не говоря уже о хлоре, броме, NH_3 и т. п.

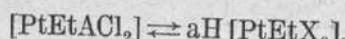
Рассмотрим, делая это рискованное на первый взгляд допущение, как будут тогда протекать реакции, на которых выше мы уже останавливались:



То место внутренней сферы ц. а., которое лежит в транс-положении к этилену, является наиболее реакционноспособным.

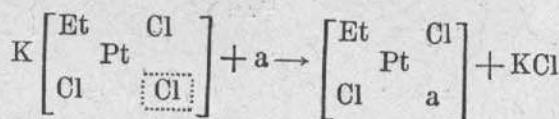
Если подходить с этой точки зрения, то легко объяснить и ряд других любопытных особенностей этиленовых соединений платины.

Выше мы уже останавливали внимание на чрезвычайно легком переходе неэлектролитов в электролиты и обратно по схеме:

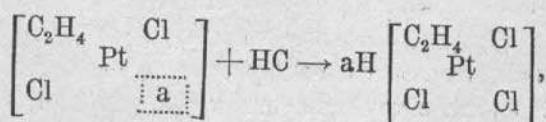


где $a = \text{NH}_3$, Py, Cl, Br.

Реакции эти протекают на холода так быстро, как будто бы мы имеем дело с чисто ионным обменом. Считая этилен обладателем большого транс-влияния, реакцию можно представить себе так:



Хлороплатинит калия, как известно, медленно реагирует с аммиаком на холода, даже реакция с мононитротрихлоридом платины $\text{K}_2[\text{PtNO}_2\text{Cl}_3]$ протекает значительно медленнее. Полученный неэлектролит транс-конфигурации гладко и быстро реагирует с HCl:



так как место присоединения аммиака лабилизуется этиленом, находящимся на противоположном конце ординаты.

С этой точки зрения становится понятным, почему не удалось получить изомеры, несмотря на многочисленные попытки. Ведь транс-изомер получается из цис-изомера, переход же от транс- к цис-конфигурации теоретически невозможен (подробно мы останавливались на этом в первой части работы, при разборе закономерности Черняева).

Понятным становится и получение из PtEtPyCl_2 диамина Рейзе. Он получил свою транс-конфигурацию по наследству.

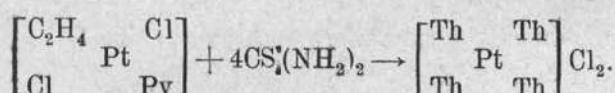
Несколько повышенные величины молекулярной электропроводности также можно объяснить легким гидролизом заместителя, находящегося в транс-положении к этилену.

Противоречит всему сказанному как будто бы только один факт, именно — реакция этиленаминхлоридов платины с тиомочевиной. Они всегда дают с ней тетратиомочевинный хлорид, т. е. реакцию, характерную для соединений цис-конфигурации.

Однако, мы сомневаемся в том, насколько можно доверять этой реакции, многократно проверенной на других соединениях, в случае работы с этиленовыми комплексами.

Сомнение это вызвано тем, что тиомочевина, реагируя с калиевой солью Zeise, немедленно вытесняет этилен на холода, образуя монотиомочевинный хлорид платины, о чем уже говорилось выше.

Нам же при определении конфигурации пришлось иметь дело с трудно растворимыми этиленовыми веществами, и потому при реакциях с тиомочевиной мы прибегали, хотя и к слабому, нагреванию растворов. Следовательно, нет ничего удивительного, если этилен вытеснялся тиомочевиной даже из транс-изомера:



Пиридин, ослабленный транс-влиянием этилена, легко замещается тиомочевиной, а тиомочевина, встав на место пиридина и обладая большим транс-влиянием, чем этилен, ослабит связь последнего с ц. а., и поэтому он вытеснится следующей молекулой тиомочевины. Хлоры замещаются тиомочевиной, как обычно, и в результате образуется $[\text{Pt}_4\text{Th}] \text{Cl}_2$. Следовательно, этиленовые соединения цис- и транс-конфигурации реагируют с тиомочевиной одинаково, и реакция эта не показательна.

Делая, таким образом, только одно допущение, что этилен обладает большим транс-влиянием, все странности в поведении этиленовых соединений можно объяснить с точки зрения транс-влияния. И странности эти не кажутся уже странностью, а закономерностью.

Однако, почему же этилен мог бы обладать таким большим транс-влиянием?

Возможно, что это связано, прежде всего, с наличием двойной связи в молекуле этилена и, кроме того, склонностью к поляризации. Поляризуемость молекулы этилена, рассчитанная по формуле

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R_\infty,$$

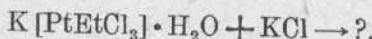
равна $4.4 \cdot 10^{-24}$. Это показывает, что поляризуемость молекулы этилена несколько выше поляризуемости Бр-иона.

Атом платины, попав в силовое поле ненасыщенного углеродного атома (обращенного к ц. а.), поляризуется сам и еще более того поляризует молекулу этилена. Благодаря взаимной поляризации связь между ними становится настолько прочной, что образуется система с общими электронами, характерная для гомеополярной связи.

А если так, то нет ничего удивительного в том, что этилен обладает большим транс-влиянием. Прочно координируясь около ц. а., он уменьшает «пассивное сопротивление» на противоположной стороне ординаты (выражаясь термином И. И. Черняева) или (по Паулингу) ц. а. образует очень густое электронное облако в том месте, где подходит к нему молекула этилена, увеличивая тем самым реакционноспособность на противоположной стороне.

Конечно, весьма возможно, что все это можно объяснить более рационально, но мы сейчас ничего лучшего предложить не можем.

Следует еще отметить, что в самое последнее время нам удалось получить этиленовые соединения платины с CN- и CNS-группами. Если действовать избытком цианистого или роданистого калия на $K[PtEtCl_3]$, то этилен полностью вытесняется на холода, о чем сообщает и S. Anderson (1. с.). — Если же реакцию вести по уравнению



то из раствора через несколько минут выпадает объемистый яркожелтый осадок. После отфильтровывания и высушивания в эксикаторе получается мелкокристаллическое нерастворимое в воде вещество. Раствор из 2 г калиевой соли Zeise и 0.33 г цианистого калия выделил около $1\frac{1}{2}$ г этого вещества.

По анализу сейчас трудно сказать, что представляют собой эти вещества.

0.1360 г. дали после проокаливания с H_2SO_4 0.1000 г Pt + K_2SO_4 ; Pt + K_2SO_4 = 73.53%.

После промывания горячей водой проокаленного остатка он весил 0.0846 г; количество Pt = 62.20%. Повторное промывание горячей водой веса не изменило.

0.0870 г дали 0.0638 г Pt + K_2SO_4 , т. е. 73.33% Pt + K_2SO_4 ,
0.1018 * * 0.0636 * Pt — * * 62.47% Pt

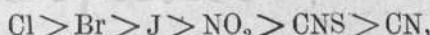
Анализ на Cl дает около 17% (16.9), на азот — 7%.
Получается приблизительно такое отношение:



Сказать что-либо о составе этого цианида сейчас нельзя. В горячей воде он восстанавливается до платины, в подкисленной же воде его можно кипятить сколько угодно. Это явно указывает на присутствие этилена в цианистом соединении.

Соединения, содержащие роданистую группу, при кипячении с водой до платины не восстанавливаются, а дают какой-то яркооранжевый творожистый осадок.

Более подробным изучением этих соединений мы займемся в дальнейшем. Пока же можно только констатировать, что устойчивость этиленовых соединений в растворе, в зависимости от «кислых» заместителей (при избытке тех же ионов в растворе), падает действительно по ряду, приводимому Anderson:



в кристаллическом же состоянии и водных растворах ощутимого различия в устойчивости этиленовых соединений платины (во всяком случае тех, которые мы получили и подробно изучили, именно хлоридов и бромидов) не наблюдается.

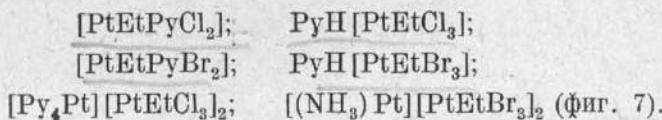
Требуется дополнительное исследование цианидов и роданидов, чтобы вывести здесь определенную зависимость.

Исследование продолжается.

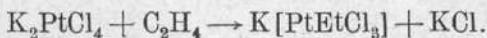
ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование расширило область известных этиленовых комплексных соединений платины.

Впервые получены соединения:



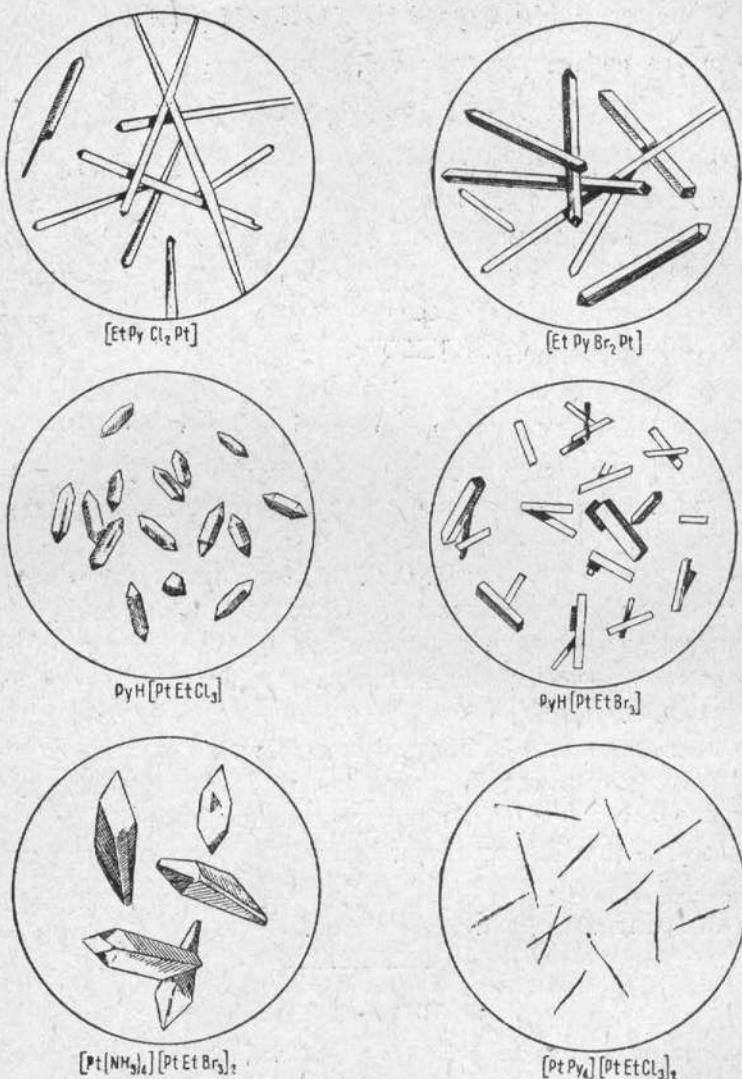
2. Доказана возможность получения этиленовых соединений платины непосредственно внедрением этилена в хлороплатинит калия по уравнению:



3. Найден способ гладкого получения соединений $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ и $[\text{PtC}_2\text{H}_2\text{PyCl}_2]$. Для этого к раствору калиевой соли Zeise, подкисленному соляной кислотой, нужно прибавлять аммиак или пиридин по каплям при постоянном размешивании и охлаждении холодной водой.

4. Подтверждены наблюдения более ранних исследователей о том, что этиленовые соединения платины представляют собой типичные комплексные соединения, аналогичные по форме с аммиачными.

5. Полученные в чистом виде этиленовые соединения платины оказываются довольно устойчивыми на воздухе (сухом) и на свету. При соблюдении известных предосторожностей они гладко реагируют, как обычные комплексы.

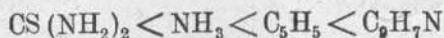


Фиг. 7. Этиленовые хлориды и бромиды платины при увеличении в 75 раз.

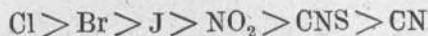
6. Соляная кислота во всех случаях повышает устойчивость этиленовых соединений; благодаря этому нет необходимости работать с этиленовыми соединениями платины в атмосфере CO_2 , как делали раньше. Щелочная среда способствует быстрейшему разложению этих соединений.

7. Устойчивость этиленовых соединений платины в растворах зависит также от того, какие ионы или группы координируются вместе с этиленом вокруг ц. а. (Pt).

Так, по ряду заместителей:

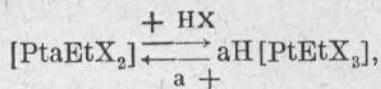


происходит увеличение устойчивости, а по ряду:



устойчивость падает. Избыток любых из этих ионов (кроме Cl^-) в растворе, так же как и избыток аминов, приводит к вытеснению этилена из комплекса.

8. Этиленовые соединения платины обнаруживают чрезвычайно легкий переход неэлектролитов в электролиты и обратно по схеме:



где $a = \text{NH}_3$, Py, Chin; $X = \text{Cl}, \text{Br}$.

Эти реакции протекают на холода со скоростью ионных.

9. Получить соответствующие изомеры, пользуясь правилом Иоргенсена, не удается.

10. Общеизвестная реакция Н. С. Курнакова для определения конфигурации этиленовых комплексных соединений неприменима, так как тиомочевина вытесняет этилен из любого положения на холода.

11. Попытки получения этиленплатиновых иодидов и нитритов оказались неудачными.

12. Сделаны попытки объяснить некоторые странные в поведении этиленовых соединений платины на основе правила транс-влияния.

13. В самое последнее время получены этиленплатиновые соединения, содержащие CN- и CNS-группы, в противовес утверждениям Anderson.

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Научно-исследоват. химич. ин-та при Ленинград. гос. университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. an. Chem., 1909, Braunschweig.
2. W. Kossel. Ann. Phys., 49, 229 (1916).
3. Ztschr. f. Electroch., 34, 455 (1928).
4. Эфраим. Неорган. химия, ч. I, 262—265 (1932).
5. Ztschr. f. anorg. Chem., 124, 293 (1922).
6. Ван-Аркель. Химическая связь, ОНТИ, 1934.
7. J. Am. Chem. Soc., 53, 1367, 3225 (1931); 54, 988, 3570.
8. Изв. Инст. по изуч. платины, 5, 118—156 (1927); 10, 33 (1932), ряд статей и докладов И. И. Черняева.

9. Ван-Аркель, цит. соч., стр. 70.
10. Smyth u. Zahn. J. Am. Chem. Soc., **47**, 2501 (1925).
11. Pogg. Ann. **21**, 497.
12. Griess u. Martius, Ann. Pharm., **120**, 225.
13. Birnbaum. Lieb Ann. **145**, 67 (1868).
14. Jahresber., **1869**, 22, 349.
15. Jahresber., **1870**, 510—511.
16. Jahresber., **1871**, 24, 355.
17. Lieb. Ann. **370**, 286, (1909).
18. Ztschr. f. anorg. Chem., **24**, 158, (1900).
19. Ztschr. f. anorg. Chem., **211**, 241, (1933).
20. Чугаев. Исслед. в обл. комплексных соединений, докторская дисс., 1906.
21. Journ. of Chem. Soc., 971, (июль 1934).
22. Ztschr. f. phys. Chem., **13**. (1894).
23. Landolt. Phys. Chem. Tabelle, 1927, 622.
24. ЖРХО, **25**, 565 (1893).
25. Изв. Инст. по изуч. платины, **6**, 132 (1928).
26. J. Chem. Soc. 971 (июль 1934).
27. J. Chem., Soc., 997 (1932).
28. Н. С. Курнаков. О сложных металл. основаниях, 1898, стр. 61.
29. Jahresber. **1870**, 510.
30. Изв. Инст. по изуч. платины, 4—12 (1923—1934).