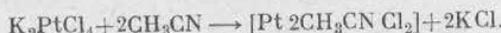


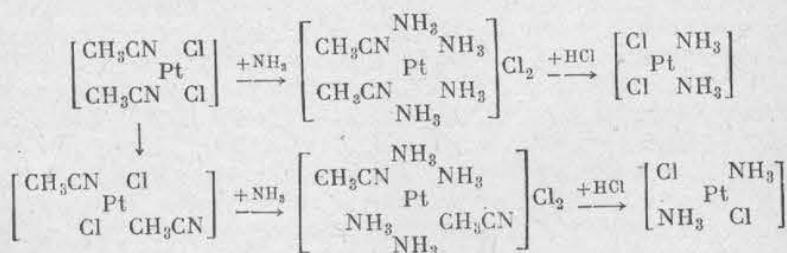
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНИЯ

О СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

В 1907 году К. А. Гофман и Г. Бугте (1) впервые показали, что при действии ацетонитрила на хлороплатинит калия молекулы ацетонитрила легко проникают во внутреннюю сферу комплекса и, вытеснив оттуда два атома хлора, образуют соединение диаминового ряда:

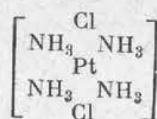


В 1915 году Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский (2), подвергая это соединение осторожному нагреванию до начала разложения и перекристаллизовывая полученный продукт из большого количества слабо подкисленной соляной кислотой кипящей воды, получили изомерное исходному вещество состава: $[\text{Pt } 2\text{CH}_3\text{CN Cl}_2]$. Действуя, далее, на оба эти изомера кипящим водным аммиаком или жидким безводным аммиаком в запаянных трубках, они получили аммиачные производные, в которых, наряду с двумя молекулами ацетонитрила, во внутренней сфере оказались еще 4 молекулы аммиака: $[\text{Pt } 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$. Эти 4 молекулы аммиака в обоих изомерных соединениях оказались довольно прочно связанными, так что их нельзя было титровать на холода минеральными кислотами. Только при кипячении с соляной кислотой молекулы полученных комплексов подвергались разложению, в результате которого первый из них давал соль Пейроне, а второй — изомерный ей хлорид 2-го основания Рейзе. На основании этого Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский приписывают хлориду Гофмана и его аммиачному производному цис-строение, а полученному ими хлориду и его аммиачному производному — транс-конфигурацию:



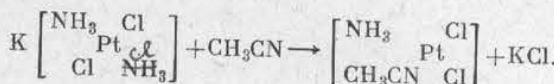
В своей статье Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский отмечают, что эти соединения представляют собою большой теоретический интерес, так как в них двухвалентная платаина обладает ненормальным координационным числом 6. Эта работа послужила впоследствии одним из оснований А. Ганчу и Ф. Розенблату (3) утверждать, что тетрамины двухвалентной платины вообще должны обладать координационным числом 6 и что эти соединения, таким образом, не должны являться исключением из общего правила. По мнению

А. Ганча и Ф. Розенблата, такие соединения, как тетрамин платины $[Pt\ 4NH_3]Cl_2$, должны рассматриваться как «псевдо-соли» и иметь следующую конфигурацию:

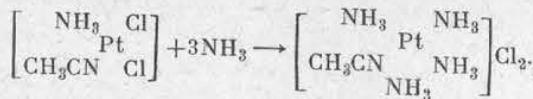


Несколько времени спустя одним из нас было подмечено, что могут быть получены такие ацетонитритные соединения двухвалентной платины, в которых во внутренней сфере, наряду с одной молекулой ацетонитрила, находятся еще 4 молекулы аммиака $[Pt\ Ac\ 4NH_3]X$. В настоящее время нами с несомненностью доказано, что, действительно, при действии ацетонитрила на соль Пейроне $[Pt\ 2NH_3\ Cl_2]$ один атом хлора вытесняется во внешнюю сферу и при этом образуется соединение: $[Pt\ CH_3CN\ 2NH_3\ Cl]Cl$, являющееся аналогом соли Клеве: $[Pt\ 3NH_3\ Cl]Cl$. При действии аммиака на это соединение, одновременно с замещением внутрисферного хлора, происходит внедрение «лишней» молекулы аммиака, в результате чего образуется соединение $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$, содержащее внутри сферы 5 нейтральных молекул. Наряду с этим мы подметили, что изомерный хлориду Пейроне хлорид 2-го основания Рейзе с ацетонитрилом не реагирует и не замещает своих хлоров на молекулы ацетонитрила.

Кроме того, действуя ацетонитрилом на соль Косса, мы получили аналог соли Пейроне:

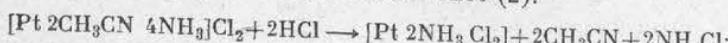


При попытке замещения внутрисферных хлоров аммиаком здесь наблюдается та же картина, что и в случае действия аммиака на аналог соли Клеве $[Pt\ CH_3CN\ 2NH_3\ Cl]Cl$, а именно, одновременно с замещением внутрисферного хлора происходит внедрение лишней молекулы аммиака, и при этом образуется соединение, идентичное с указанным выше:

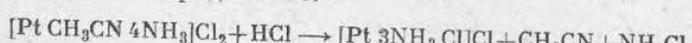


Таким образом приходится признать, что полученные Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским соединения $[Pt\ 2CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$ не могут служить доказательством того, что тетрамины двухвалентной платины должны обладать координационным числом 6. Описываемые здесь соединения $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]X$ оказываются обладающими «координационным числом 5».

Действие кипящей соляной кислоты на $[Pt\ 2CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$, а также на $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$ показывает, что всегда, наряду с каждой молекулой отщепляющегося ацетонитрила, из внутренней сферы уходят также и эти «лишние» молекулы аммиака, в результате чего получаются обычные соединения платины с нормальным координационным числом 4: в первом случае — соль Пейроне или хлорид 2-го основания Рейзе (2):



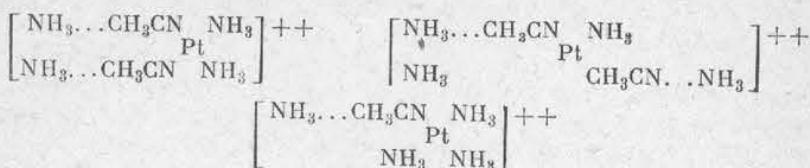
во втором случае — хлорид Клеве:



Хлорид Клеве был охарактеризован нами через хлороплатинат, дающий с солью Клеве характерные кристаллы.

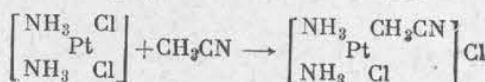
Это обстоятельство заставляет нас вместе с Л. А. Чугаевым и В. В. Ле-

бединским сделал предположение, что в смешанных амиачно-ацетонитрильных соединениях, где внутри сферы содержится 5 и 6 нейтральных молекул, координационное число двухвалентной платины остается все же равным 4, но что эти «лишние» молекулы амиака присоединяются к центральному атому не непосредственно, а через посредство ацетонитрила:

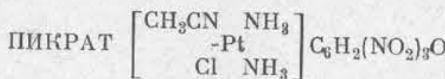


ДЕЙСТВИЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА СОЛЬ ПЕЙРОНЕ

Как сказано было выше, при действии ацетонитрила на соль Пейроне происходит вытеснение одного из внутрисферных хлоров во внешнюю сферу, и при этом образуется хлорид аналога соли Клеве:



Однако ввиду того, что получающийся хлорид исключительно легко растворим в воде и не может быть выделен из раствора путем концентрации последнего без опасности его разложения, полученный комплекс был охарактеризован нами в виде сравнительно малорастворимых пикрата $[\text{Pt CH}_3\text{CN } 2\text{NH}_3 \text{ Cl}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$ и хлороплатинита $[\text{Pt CH}_3\text{CN } 2\text{NH}_3 \text{ Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$.



Для получения этой соли смесь 0.5 г соли Пейроне, 8 мл воды и 3.0 мл ацетонитрила нагревается при частом взбалтывании на водяной бане в течение 1—1½ часов с обратно поставленным холодильником. Конец реакции определяется по прекращению выпадения из охлажденной смеси непрореагировавшей соли Пейроне.

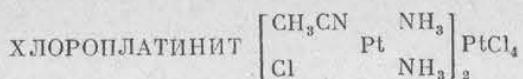
Для полного отделения последней полученный слегка желтоватый раствор охлаждается ледяной водою и, после внесения затравки — кристалла соли Пейроне, отфильтровывается. Раствор, содержащий аналог соли Клеве $[\text{Pt CH}_3\text{CN } 2\text{NH}_3 \text{ Cl}] \text{Cl}$, обрабатывается насыщенным на холода раствором пикрата натрия. При прибавлении последнего сейчас же выпадает мелкокристаллический игольчатый светло-желтый осадок пикрата $[\text{Pt CH}_3\text{CN } 2\text{NH}_3 \text{ Cl}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$, который отсасывается, промывается небольшим количеством воды и затем спиртом.

Анализ полученной таким образом воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

I.	0.1025 г вещества дали	0.0376 г Pt
II.	0.1112 » » »	0.0403 » »
III.	0.0532 » » »	0.0191 » »
IV.	0.0226 » » »	0.0082 » »
	0.4565 » » »	20.90 мл N_2 при 17.5° и 755.5 мм

Для $[\text{Pt CH}_3\text{CN } 2\text{NH}_3 \text{ Cl}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$

Вычислено %	Pt — 36.57	% N_2 — 15.75
Найдено	I — 36.68	N_2 — 15.28
	II — 36.24	
	III — 36.32	
	IV — 36.28	



Этот хлорплатинит был приготовлен совершенно аналогично предыдущему никрату, а именно, 2 г соли Пейроне нагревались на водяной бане с 16 мл воды и 6 мл ацетонитрила с обратным холодильником. По окончании реакции охлажденный ледяной водой и профильтрованный раствор обрабатывался насыщенным на холода раствором хлорплатинита калия, и смесь охлаждалась ледяной водою. Для ускорения процесса кристаллизации стенки стакана потирались стеклянной палочкой. Полученный серо-лилового цвета кристаллический осадок, под микроскопом представляющий собою розово-коричневого цвета таблички, был отфильтрован, промыт небольшим количеством ледяной воды и затем спиртом.

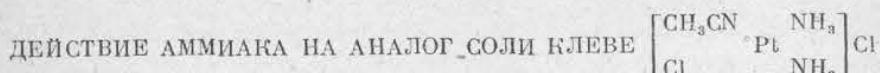
Необходимо отметить, что полученная соль является крайне неустойчиво не только в водном растворе, но и в сухом состоянии. В виду этого необходимо полученный осадок соли возможно быстро отфильтровать и соответствующим образом промыть. Высущенный же осадок необходимо подвергать анализу возможно быстрее, так как он уже через 1—2 дня начинает резко изменять свой цвет, что указывает на изменение его состава. Последнее обстоятельство сказывается на получаемых при анализе цифрах: процент платины часто оказывается заметно повышенным.

Анализ воздушно-сухого хлорплатинита дал следующие результаты:

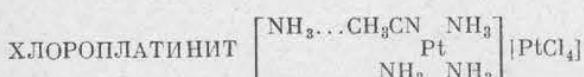
I.	0.0833 г вещества дали	0.0513 г Pt
II.	0.0697 » » »	0.0433 » »
III.	0.1135 » » »	0.0714 » »
IV.	0.1078 » » »	8.9 мл N ₂ при 19° и 765 мм

Для [Pt CH₃CN 2NH₃ Cl]₂ [PtCl₄]:

Вычислено %	Pt — 61.74	% N — 8.86
Найдено	I — 61.58	9.06
	II — 62.12	
	III — 62.02	



Если на раствор аналога соли Клеве [Pt CH₃CN 2NH₃ Cl]₂, получающийся при действии ацетонитрила на соль Пейроне, подействовать избытком водного аммиака при кипячении и из полученного таким образом раствора удалить избыточный аммиак путем частичного выпаривания на водяной бане, то, как указано выше, получается раствор, содержащий хлорид смешанного ацетонитрильно-аммиачного соединения, в котором, наряду с ацетонитрилом, во внутренней сфере содержатся 4 молекулы аммиака [Pt CH₃CN 4NH₃]Cl₂. Однако, в виду большой растворимости этого соединения, выделение его из раствора является несколько затруднительным. Поэтому, для характеристики полученного комплекса, он был выделен нами из раствора в виде хлорплатинита [Pt CH₃CN 4NH₃] [PtCl₄].



Для приготовления этого соединения раствор [Pt CH₃CN 4NH₃]Cl₂, полученный действием аммиака при кипячении на ацетонитрильный аналог соли Клеве (см. выше), после удаления избытка аммиака путем частич-

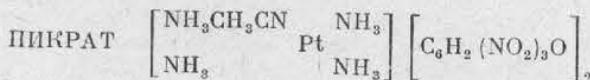
ногого выпаривания, обрабатывался на холода насыщенным раствором хлороплатината калия. Полученный осадок отсасывался, промывался сперва небольшим количеством ледяной воды и затем спиртом.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.1179 г вещества дали	0.0721 г Pt
II.	0.1085 » » »	0.0663 » »
III.	0.1002 » » »	0.0612 » »
IV.	0.1038 » » »	0.0630 » »
V.	0.1008 » » »	0.0616 » »
	0.1185 » » »	0.1066 » AgCl
	0.1214 » » »	12.1 мл N ₂ при 21.5° и 740 мм

Для [Pt CH₃CN 4NH₃][PtCl₄] (*M* = 641.45):

Вычислено %	Pt — 60.88	Cl — 22.11	N — 10.92
Найдено	I — 61.15	22.26	10.97
	II — 61.11		
	III — 61.08		
	IV — 60.69		
	V — 61.11		



Полученный, подобно предыдущему, действием ацетонитрила на соль Пейроне, раствор хлорида ацетонитрильного аналога соли Клеве $\left[\begin{matrix} \text{NH}_3 & \text{CH}_3\text{CN} \\ \text{Pt} & \text{NH}_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$ кипятился с избытком водного аммиака до обесцвечивания. После удаления избытка аммиака выпариванием на водяной бане, к раствору был добавлен насыщенный на холода раствор пикрата натрия. Образовавшийся светло-желтый мелкокристаллический (иглы) осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством холодной воды и высушивался на воздухе.

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

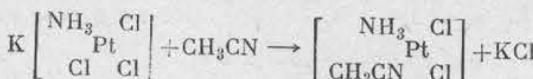
I.	0.0884 г соли дали	0.0224 г Pt
II.	0.1144 » » »	0.0298 » »
III.	0.0743 » » »	0.0191 » »
IV.	0.0882 » » »	0.0228 » »
V.	0.1382 » » »	0.0360 » »

Для [Pt 4NH₃CH₃CN] [C₆H₂(NO₂)₃O]₂ (*M* = 760.47):

Вычислено %	Pt — 25.67
Найдено	I — 25.92
	II — 26.04
	III — 25.70
	IV — 25.86
	V — 26.05

ДЕЙСТВИЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА СОЛЬ КОССА

Ранее мы указывали, что при действии ацетонитрила на соль Косса происходит вытеснение одного из внутрисферных хлоров и замещение его молекулой ацетонитрила с образованием аналога соли Пейроне:



Приводим описание методики получения и результаты анализа полученного нами соединения.

АНАЛОГ СОЛИ ПЕЙРОНЕ $\left[\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CN} & \text{Cl} \\ \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{matrix} \right]$

Для получения этой соли, на 3 г соли Косса берут 8 мл воды и прибавляют 2 мл ацетонитрила. Смесь оставляют стоять, изредка встряхивая, при комнатной температуре в течение 2—3 часов. Уже через 2 часа начинает выпадать обильный желтый кристаллический осадок аналога соли Пейроне $[\text{Pt CH}_3\text{CN NH}_3 \text{Cl}_2]$. По окончании образования осадка последний отфильтровывается, промывается небольшим количеством холодной воды и затем спиртом.

Аналогичный же продукт можно получить при кипячении в течение 1—2 мин. раствора соли Косса с указанным количеством ацетонитрила.

Соль представляет собою желтого цвета игольчатые кристаллы, мало растворимые в холодной воде и не растворимые в спирту.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

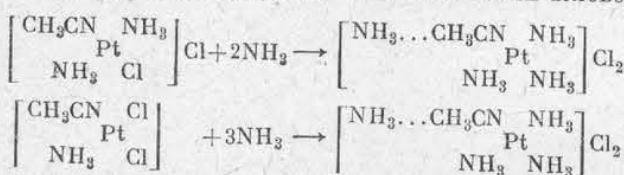
I.	0.1223 г вещества дали	0.0736 г Pt
II.	0.1096 »	» 0.0660 » »
III.	0.1491 »	» 0.0898 » »
IV.	0.2857 »	» 0.1720 » »
V.	0.1760 »	» 0.1058 » »
	0.1843 »	» 0.1613 » AgCl
	0.1988 »	» 0.1758 » »

Для $[\text{Pt CH}_3\text{CN NH}_3 \text{Cl}_2]$ ($M = 324.21$):

Вычислено %	Pt — 60.21	Cl — 21.65
Найдено	I — 60.18	I — 21.87
	II — 60.22	II — 21.87
	III — 60.23	
	IV — 60.20	
	V — 60.44	

ДЕЙСТВИЕ АММИАКА НА АЦЕТОНИТРИЛЬНЫЙ АНАЛОГ СОЛИ ПЕЙРОНЕ

При действии кипящего водного аммиака на ацетонитрильный аналог соли Пейроне происходит растворение последнего и обесцвечивание раствора вследствие образования соединения $[\text{Pt CH}_3\text{CN 4NH}_3]\text{Cl}_2$, идентичного с получающимся при действии аммиака на аналог соли Клеве:



Но и здесь, точно так же, получающийся хлорид $[\text{Pt CH}_3\text{CN 4NH}_3]\text{Cl}_2$, благодаря своей большой растворимости, не мог быть выделен пами из раствора в достаточном количестве; поэтому этот комплекс был охарактеризован в виде хлороплатинита $[\text{Pt CH}_3\text{CN 4NH}_3] [\text{PtCl}_4]$, для чего к раствору указанного хлорида прибавляют возможно более концентрированный раствор хлороплатината калия.

Анализ полученного таким образом хлороплатинита дал следующие результаты:

I.	0.1466 г вещества дали	0.0889 г Pt
II.	0.0679 »	» 0.0444 » »
	0.1643 »	» 0.1450 » AgCl
	0.1450 »	» 0.1281 » »

Для $[\text{Pt CH}_3\text{CN 4NH}_3] [\text{PtCl}_4]$ ($M = 641.45$):

Вычислено %	Pt — 60.87	Cl — 22.11
Найдено	I — 60.64	I — 21.89
	II — 60.97	II — 21.85

Полученный, аналогично предыдущему хлороплатиниту, пикрат $[Pt\text{CH}_3\text{CN}\text{4NH}_3][C_6H_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$ при анализе дал следующие результаты:

I. 0.0976 г вещества дали	0.0249 г Pt
II. 0.0797 » » » »	0.0204 » »

Для $[Pt\text{CH}_3\text{CN}\text{4NH}_3][C_6H_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$ ($M = 760.47$):

Вычислено % Pt — 25.67

Найдено I — 25.51

II — 25.59

При действии разбавленной соляной кислоты на раствор, содержащий $[Pt\text{CH}_3\text{CN}\text{4NH}_3]\text{Cl}_2$, происходит при кипячении отщепление одной молекулы ацетонитрила и связанный с нею «лишней» молекулы аммиака, в результате чего образуется хлорид Клеве $[Pt\text{3NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Для подтверждения указанного хлорид Клеве мы осаждали хлороплатинитом и полученный продукт анализировали.

Анализ полученного таким образом хлороплатинита Клеве дал следующие результаты:

I. 0.0564 г вещества дали	0.0365 г Pt
II. 0.0765 » » » »	0.0495 » »

Для $[Pt\text{3NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ($M = 900.62$):

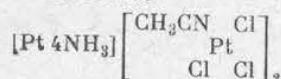
Вычислено % Pt — 65.03

Найдено I — 64.71

II — 64.70

ДЕЙСТВИЕ АММИАКА НА АЦЕТОНИТРИЛЬНЫЙ АНАЛОГ СОЛИ КОССА $K[\text{PtCH}_3\text{CNCl}_3]$

В своей второй работе Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский (4) указывают, что в маточном растворе, после выделения двуацетонитрильного соединения платины $[Pt\text{2CH}_3\text{CNCl}_2]$, остается еще одно соединение $K[\text{PtCH}_3\text{CNCl}_3]$, которое является ацетонитрильным аналогом соли Косса. Это соединение в силу его большой растворимости не могло быть выделено из раствора, и поэтому оно было охарактеризовано Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским в виде платотетрамина такого состава:



Однако если маточный раствор, содержащий аналог соли Косса $K[\text{PtCH}_3\text{CNCl}_3]$, после выделения двуацетонитрильного соединения $[Pt\text{2CH}_3\text{CNCl}_2]$ подвергнуть кипячению с избытком аммиака, то последний не только вытесняет все три атома хлора из внутренней сферы этого комплекса, но и еще присоединяется дополнительно в количестве одной «лишней» молекулы, образуя уже известное нам соединение состава: $[Pt\text{CH}_3\text{CN 4NH}_3]\text{Cl}_2$, которое, однако, вследствие его большой растворимости, мы также не могли выделить в свободном состоянии, поэтому и охарактеризовали его в виде малорастворимого хлороплатинита $[Pt\text{CH}_3\text{CN 4NH}_3]\text{[PtCl}_4]$.

Анализ полученного таким образом хлороплатинита дал следующие результаты:

I. 0.0521 г вещества дали	0.0317 г Pt
II. 0.0625 » » » »	0.0381 » »
III. 0.0786 » » » »	0.0478 » »

Для $[Pt\text{CH}_3\text{CN 4NH}_3]\text{[PtCl}_4$ ($M = 641.72$):

Вычислено % Pt — 60.88

Найдено I — 60.84

II — 60.96

III — 60.83

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии ацетонитрила на соль Пейроне $[Pt\ 2NH_3Cl_2]$ получается аналог соли Клеве $[Pt\ CH_3CN\ 2NH_3Cl]Cl$.

2. Показано, что при действии аммиака на ацетонитрильный аналог соли Клеве $[Pt\ CH_3CN\ 2NH_3Cl]Cl$, одновременно с замещением внутрисферного хлора, происходит присоединение «лишней» молекулы аммиака, в результате чего образуется соединение $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$, содержащее внутри сферы 5 нейтральных молекул.

3. Показано, что при действии ацетонитрила на соль Косса K $[Pt\ NH_3Cl_3]$ получается аналог соли Пейроне $[Pt\ CH_3CNNH_3Cl_2]$.

4. Показано, что при действии аммиака на аналог соли Пейроне $[Pt\ CH_3CN\ NH_3Cl_2]$ происходит замещение двух атомов хлора двумя молекулами аммиака и одновременное внедрение во внутреннюю сферу «лишней» третьей молекулы аммиака, с образованием идентичного с указанным в п. 2 соединения, содержащего во внутренней сфере 5 нейтральных молекул.

5. Показано, что при действии аммиака на ацетонитрильный аналог соли Косса K $[Pt\ CH_3CN\ Cl_3]$, наряду с замещением трех атомов хлора, происходит внедрение во внутреннюю сферу «лишней» молекулы аммиака с образованием соединения $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$, идентичного с соединениями, указанными в пп. 2 и 4.

6. Подмечено, что количество «лишних» молекул аммиака отвечает количеству содержащихся внутри сферы молекул ацетонитрила.

7. Показано, что при действии соляной кислоты на $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$ одновременно с каждой отщепляющейся молекулой ацетонитрила из внутренней сферы отщепляется также и «лишняя» молекула аммиака, в результате чего из $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]Cl_2$ образуется хлорид Клеве $[Pt\ 3NH_3Cl]Cl$, подобно тому как и в случае действия HCl на двухацетонитрильно-аммиачные соединения $[Pt\ 2CH_3CN\ 4NH_3]X_2$. Л. А. Чугаева и В. В. Лебединского образуются изомерные диамины $[Pt\ 2NH_3Cl_2]$.

8. Высказано предположение, что в описанных в 1916 году Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским изомерных соединениях $[Pt\ 2CH_3CN\ 4NH_3]X_2$, а также в описываемых в настоящей работе соединениях $[Pt\ CH_3CN\ 4NH_3]X_2$ координационное число двухвалентной платины остается равным 4 и что «лишние» молекулы аммиака присоединены к центральному иону платины через посредство молекул ацетонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann K. A. u. Bugg G., Ber. 40, 1772 (1907).
2. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В., С. р. 161, 563 (1915).
3. Hantzsch A. u. Rosenblatt F., Z. anorg. Ch. 187, 241 (1930).
4. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В., С. р. 162, 43 (1916); Journ. Chem.

Soc. 110, I, 204 (1916).

Поступило в редакцию

20 июня 1938 г.