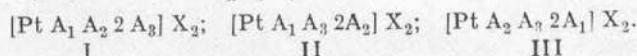


В. И. ГОРЕМЫКИН И К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ
О СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИЛАМИНОВЫХ ТЕТРАМИНАХ
ПЛАТИНЫ*

Несколько лет тому назад И. И. Черняев (1), изучая хлоронитриты двухвалентной платины, воспользовался этими соединениями для получения трех изомерных хлороплатинитов $[\text{Pt Hx Py NH}_3 \text{NO}_2]_2 [\text{PtCl}_4]$,¹ которые содержали во внутренней сфере комплексного катиона четыре различных заместителя: три нейтральных молекулы и один кислотный остаток NO_2 . Синтез и выделение в чистом виде таких сложных по составу комплексных соединений платины стали возможными только после подробного изучения свойств и поведения цис- и транс-хлоронитритов, служащих исходными веществами для синтеза этих соединений. Как показывают данные исследования, транс-хлоронитриты $[\text{Pt } 2\text{A } \text{NO}_2 \text{Cl}]$ представляют исключительный интерес, так как хлор, находящийся в транс-положении к нитритной группе NO_2 , обладает подвижностью вследствие ослабления его нитрогруппой. Это явление затем было прослежено на различных классах комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины и обобщено в стройную теорию «транс-влияния» И. И. Черняева (2).

Измеренная молекулярная электропроводность при 25°C транс-хлоронитрита $[\text{Pt } 2\text{A } \text{NO}_2 \text{Cl}]$ показывает высокую степень диссоциации, равную бинарному электролизу простого соединения, например поваренной соли. Поэтому хлор в таком соединении легко замещается на амины: аммиак, гидроксиламин, пиридин. В другой работе И. И. Черняев совместно с Самсоновой (3) описывают полученный ими триамин $[\text{Pt Hx NH}_3 \text{Py Cl}] \text{Cl}$, весьма интересный для наших исследований, так как замещение последнего хлора во внутренней сфере катиона этого комплекса на метиламин или этиламин привело бы нас к искомому тетрамину, у которого все четыре координационных места заняты различными нейтральными молекулами $[\text{Pt Hx NH}_3 \text{Py Me}] \text{Cl}_2$. Изучение таких комплексных соединений и их производных представляет, несомненно, научный интерес и могло бы послужить еще одним доказательством для окончательного решения вопроса о плоскостном строении комплексов двухвалентной платины. В следующей статье мы сообщим результаты наших экспериментальных исследований сложных тетраминов. В настоящей работе мы как бы подготовляли почву для решения поставленной проблемы путем получения и изучения более простых тетраминов с тремя различными аминами органического и неорганического характера, отличающимися друг от друга составом и строением.

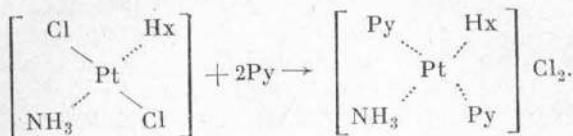
Транс-тетрамины, о которых будет идти речь, могут быть представлены следующими общими формулами:



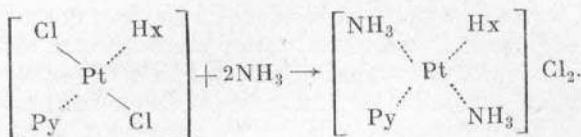
* Напечатано в ДАН, т. XXIII, 6 (1939).

¹ Hx обозначает гидроксиламин NH_2OH ; Py — пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

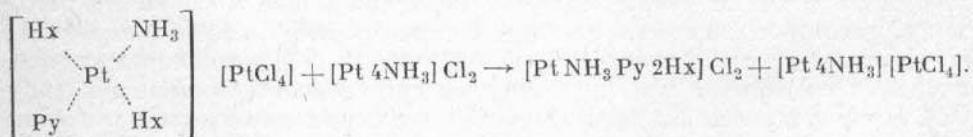
Различие в количественном соотношении аминов, входящих в комплексное соединение, накладывает свой отпечаток на устойчивость и поведение этих соединений. Первый представитель этого класса $[\text{Pt Hx NH}_3 \text{ 2Py}] \text{Cl}_2$ получается при действии пиридина на транс-нейтралитетроплатинита $[\text{Pt Hx NH}_3 \text{Cl}_2]$ при нагревании на водяной бане. Реакция идет по уравнению:



Вещество довольно устойчивое в водном растворе и может быть выделено почти полностью крепким спиртом или смесью спирта с эфиром (3). Между тем соединение состава $[\text{Pt Hx Py 2NH}_3] \text{Cl}_2$ менее устойчивое в водном растворе и не переносит даже незначительного нагревания на водяной бане. Оно образуется при действии аммиака на холду при продолжительном истирании транс- $[\text{Pt Hx Py Cl}_2]$ в небольшом избытке 18%-ного аммиака:



Третье соединение $[\text{Pt NH}_3 \text{ Py 2Hx}] \text{Cl}_2$ получается при действии солянокислого гидроксилиамина и эквивалентного количества 10%-ного NaOH при нагревании на водяной бане, но выделить это вещество в чистом виде обычным способом, например смесью спирта и эфира, концентрированной соляной кислотой или упариванием в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, нам ни разу не удалось. Если мы и выделяли его таким способом, то оно всегда было загрязнено (правда, в небольших количествах) различными примесями и для определения такого важного фактора для его характеристики, как молекулярная электропроводность, было совершенно не пригодно, — получались слишком большие числа. Поэтому для получения этого комплекса в совершенно чистом виде необходимо пользоваться обменной реакцией хлороплатинита этого тетрамина и хлоридом 1-го основания Рейзе:



Полученное таким способом и высущенное в вакуум-эксикаторе над серной кислотой вещество в точности отвечает приписанной ему формуле $[\text{Pt NH}_3 \text{ Py 2Hx}] \text{Cl}_2$.

Расщепление $[\text{Pt Hx Py 2NH}_3] \text{Cl}_2$ при нагревании на водяной бане приводит к двум продуктам транс-конфигурации $[\text{Pt 2NH}_3 \text{ Cl}_2]$ и $[\text{Pt Hx Py Cl}_2]$, как это и предусматривает правило Иогансена. Однако количественное соотношение их таково, что получается преимущественно хлорид 2-го основания Рейзе $[\text{Pt 2NH}_3 \text{ Cl}_2]$. Данные анализа неперекристаллизованного продукта расщепления указывают на пониженный процент платины по отношению $[\text{Pt 2NH}_3 \text{ Cl}_2]$ и слишком повышенный процент платины при вычислении на $[\text{Pt Hx Py Cl}_2]$. Между тем очищенный продукт идентичен с транс- $[\text{Pt 2NH}_3 \text{ Cl}_2]$.

То же самое можно наблюдать при расщеплении тетраминов $[Pt\ NH_3\ Py\ 2Hx]Cl_2$ и $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Py]Cl_2$. В первом случае образуется преимущественно транс- $[Pt\ NH_3\ Py\ Cl_2]$, а во втором транс- $[Pt\ 2Py\ Cl_2]$, но присутствие транс- $[Pt\ 2Hx\ Cl_2]$ и $[Pt\ Hx\ Py\ Cl_2]$ не исключено. Однако Пикард (5) с сотрудниками придерживается другой точки зрения; по его мнению, при расщеплении триаминов и тетраминов платины различного состава, содержащих гидроксиламин, этот процесс идет таким образом, что сначала отщепляется молекула гидроксиламина, а затем нейтральный заместитель, находящийся на диагонали квадрата, т. е. транс-заместитель. Стало быть, продукт расщепления, как правило, не сопровождается гидроксиламиновыми соединениями. На этом основании они считают, что здесь имеет место плоскостная конфигурация комплексных соединений двухвалентной платины. Разумеется, что для решения данного вопроса желательно накопить больше экспериментального материала.

В прямой зависимости от этих сложных тетраминов находятся и свойства их производных — хлороплатинитов и хлоропалладитов.

Полученные данные позволяют отметить некоторую правильность, заключающуюся в том, что накопление одного из аминов в комплексном катионе, как это уже было показано одним из нас, накладывает свой отпечаток на устойчивость, растворимость, кристаллическую форму и окраску кристаллов, отношение к соляной кислоте; особенно ярко это наблюдается на хлороплатинатах и хлоропалладитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТРАНС-ДИГИДРОХИДРОСИЛАМИН-АММИАК-ПИРИДИН-ПЛАТИНА-ХЛОРИД $[Pt\ 2Hx\ NH_3\ Py]Cl_2$

Этот тетрамин получается при внедрении гидроксиламина в транс-нейтролит $[Pt\ NH_3\ Py\ Cl_2]$, ранее полученный Иергенсеном (6), но выделить его в чистом виде долго не удавалось. Тогда мы воспользовались обменной реакцией хлороплатината $[Pt\ 2Hx\ NH_3\ Py]\ [PtCl_4]$ этого тетрамина и хлорида 1-го основания Рейзе по уравнению:



Реакция выполняется на ходу следующим образом: тонкоизмельченный хлороплатинит вносится в фарфоровую чашечку и обрабатывается раствором $[Pt\ 4NH_3]\ Cl_2 \cdot H_2O$, взятого на 20% меньше теоретического и растворенного в 5 мл воды, и тщательно перемешивается. Реакция идет довольно быстро и заканчивается в 5—10 мин. Осадок отфильтровывается на воронке Гирша, а раствор упаривается в вакуум-эксикаторе до 2—3 мл, затем обрабатывается крепким, лучше абсолютным, спиртом, который моментально высаживает бесцветное кристаллическое вещество в виде тонких (иногда толстых) игл, хорошо растворимых в воде и разбавленном спирте. Высущенное в эксикаторе над фосфорным ангидрилом или серной кислотой вещество было подвергнуто анализу. Результаты анализа таковы:

0.0880 г вещества дали 0.0400 г Pt
0.0840 » » 0.0384 » »
0.1032 » » 0.0698 » AgCl
0.1086 » » 0.0736 » »

Для $[Pt\ 2Hx\ NH_3\ Py]\ Cl_2$

Вычислено %	Pt — 45.58	Cl — 16.56
Найдено	Pt — 45.45	Cl — 16.73
	» — 45.71	» — 16.76

Измеренная при 25°C молекулярная электропроводность вполне соответствует данным Вернера—Миолати для такого типа комплексов:

$v = 500$	1000	2000	4000	8000	16 000
$\mu_v = 250$	248	254	258	259	264

ТРАНС-ХЛОРОПЛАТИНИТ $[\text{Pt} \text{Hx} \text{NH}_3 \text{Py}] [\text{PtCl}_4]$

Раствор тетрамина $[\text{Pt} \text{Hx} \text{NH}_3 \text{Py}] \text{Cl}_2$, подкисленный слабой соляной кислотой, при сливании с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ через 20—30 мин., в зависимости от концентрации исходного раствора, вызывает обильный осадок розового кристаллического вещества в форме тонких игл. При осторожном нагревании и частом встряхивании хлороплатинит может быть перекристаллизован из воды. Хлороплатинит, промытый несколько раз холодной водой и разбавленным спиртом, высущенный при 110°C, дал удовлетворительные результаты анализа:

0.1087 г вещества дали 0.0578 г Pt		
0.1196 » » »	0.0672 » »	
0.1350 » » »	0.0116 » AgCl	
0.1213 » » »	0.0986 » »	

Для $[\text{Pt} \text{Hx} \text{NH}_3 \text{Py}] [\text{PtCl}_4]$

Вычислено %	Pt — 56.24	Cl — 20.43
Найдено	Pt — 56.28	Cl — 20.27
	» — 56.19	» — 20.11

ТРАНС-ХЛОРОПАЛЛАДИТ $[\text{Pt} \text{Hx} \text{NH}_3 \text{Py}] [\text{PdCl}_4]$

Тот же раствор тетрамина, что и в предыдущем случае, обработанный свежеприготовленным крепким раствором $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, почти тотчас вызывает светлопиловый кристаллический осадок в виде тонких игл, который оказался неоднородным веществом. После удаления этого осадка путем фильтрования, из раствора выпал второй осадок красно-бурового цвета в виде квадратных пластинок. Осадок, отмытый крепким спиртом, высущенный в эксикаторе над серной кислотой, подвергался анализу. Данные анализа соли таковы:

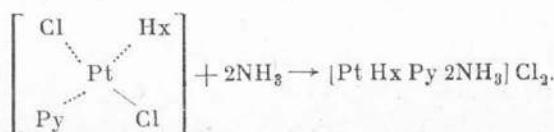
0.1342 г вещества дали 0.0674 г Pt + Pd		
0.1434 » » »	0.1356 » AgCl	

Для $[\text{Pt} \text{Hx} \text{NH}_3 \text{Py}] [\text{PdCl}_4]$

Вычислено %	Pt + Pd — 49.83	Cl — 23.41
Найдено	Pt + Pd — 49.86	Cl — 23.41

ТРАНС-ГИДРОКСИЛАМИН-ПИРИДИН-ДИАММИАК-ПЛАТИНА-ХЛОРИД $[\text{Pt Hx Py } 2\text{NH}_3] \text{Cl}_2$

1 г тонкоизмельченного неэлектролита транс- $[\text{Pt Hx Py Cl}_2]$ помещается в фарфоровую чашечку, обливается 5 мл воды и обрабатывается на холода небольшим избытком от теории 18%-ного аммиака при беспрерывном истирании стеклянной палочкой или пестиком. При этих условиях неэлектролит заметно начинает растворяться, окрашивая раствор в слабозеленоватый цвет. Реакция идет очень медленно и заканчивается лишь через 1.5—2 часа. Внедрение аммиака во внутреннюю сферу комплекса может быть представлено уравнением:



Даже слабое нагревание в данном случае вредно влияет на нормальный ход реакции, так как в качестве побочного продукта образуется $[Pt\text{Hx}3\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, что указывает на отщепление пиридина из неэлектролита $[Pt\text{HxPyCl}_2]$. Усиленное нагревание ведет к появлению бурого аморфного осадка, повидимому, продуктов гидролиза.

Водный раствор предполагаемого тетрамина $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ упаривается в вакуум-экскаторе над серной кислотой до небольшого объема (2—3 мл) в течение 2—3 суток, затем обрабатывается смесью спирта с эфиром. Выпавший кристаллический осадок имеет вид длинных игл зеленоватого цвета. Вещество хорошо растворимо в воде, разбавленном спирте, хуже в крепком спирте. Высушенный над серной кислотой или воздушно-сухой тетрамин анализировался и дал следующие результаты:

0.1061 г вещества дали	0.0505 г Pt
0.1056 » » »	0.0502 » »
0.1194 » » »	0.0818 » AgCl
0.1018 » » »	0.0697 » »

Для $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$

Вычислено %	Pt — 47.35	Cl — 17.20
Найдено	Pt — 47.60	Cl — 16.95
	» — 47.64	» — 16.93

Измеренная при 25°C молекулярная электропроводность тетрамина в водном растворе показывает, что тетрамин распадается на один комплексный двухзарядный ион $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3]^{+}$ и два простых иона хлора 2Cl^{-} :

$v = 500$	1000	2000	4000
$\mu_v = 224.0$	230.0	237.0	241.0

ТРАНС-ХЛОРОПЛАТИНИТ $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3][Pt\text{Cl}_4]$

Концентрированный, подкисленный слабой соляной кислотой, раствор этого тетрамина с $K_2[\text{PtCl}_4]$ дает длинные, красного цвета, иглы искомого хлороплатинита лишь после стояния 10—12 час. Последний перекристаллизовывается из воды, подкисленной 1—2 каплями 10%-ной HCl, без видимого разложения. Вещество, высушенное при 108°C, дало при анализе его приемлемые результаты:

0.1208 г вещества дали	0.0647 г Pt
0.1129 » » »	0.0651 » »
0.1313 » » »	0.1110 » AgCl

Для $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3][Pt\text{Cl}_4]$

Вычислено %	Pt — 57.55	Cl — 20.91
Найдено	Pt — 57.70	Cl — 20.91
	» — 57.66	

Кристаллографическое и оптическое исследование кристаллов было любезно произведено Г. Б. Бокий в кристаллографической лаборатории Института общей и неорганической химии.

Кристаллы транс-хлороплатинита $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3][Pt\text{Cl}_4]$ относятся к моноклинной сингонии, призматическому виду симметрии.

Наблюдаемые простые формы

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{\bar{1}\bar{1}1\}.$$

Элементы кристалла: $a : b : c = 1.087 : 1 : 1.145$;
 $\beta = 90^\circ$. Показатели преломления:

$$n_\sigma = 1.776, n_m = 1.752, n_p = 1.698; 2V = 65^\circ.$$

ТРАНС-ХЛОРОПАЛЛАДИТ $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3][\text{PdCl}_2]$

Водный раствор тетрамина, подкисленный уксусной кислотой, приливанием в свежеприготовленный крепкий раствор $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, подкисленный той же кислотой, но не наоборот, дает золотисто-коричневый кристаллический осадок; под микроскопом видны широкие продолговатые пластинки — искомый хлоропалладит. Вещество хорошо растворимо в воде, хуже в спирте (1 : 1) и совсем плохо в крепком спирте.

Водные растворы хлоропалладита с течением времени заметно разлагаются до металла. Высушенный в эксикаторе над серной кислотой в течение суток, хлоропалладит был подвергнут анализу. Данные анализа таковы:

0.0840 г вещества дали 0.0410 г $\text{Pt} + \text{Pd}$
0.0846 » » 0.0432 » »
0.0924 » » 0.0900 » AgCl
0.1438 » » 0.1424 » »

Для $[Pt\text{HxPy}2\text{NH}_3][\text{PdCl}_4]$

Вычислено %	$\text{Pt} + \text{Pd} = 51.19$	$\text{Cl} = 24.06$
Найдено	$\text{Pt} + \text{Pd} = 51.00$	$\text{Cl} = 24.11$
	» — 51.06	» — 23.98

ТРАНС-ХЛОРОПЛАТИНИТ $[Pt\text{HxNH}_32\text{Py}][\text{PtCl}_4]$

Получается при действии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ на раствор тетрамина (7), слабо-подкисленный 10%-ной HCl на холоду. Выпавший осадок розового цвета имеет вид микроскопических кристаллов. Выход почти теоретический. Хлороплатинит разлагается при перекристаллизации из воды; он плохо растворим в воде и разбавленном спирте. Высущенное при 107°C вещество подвергалось анализу. Результаты таковы:

0.1052 г вещества дали 0.0554 г Pt
0.1188 » » 0.0912 » AgCl

Для $[Pt\text{HxNH}_32\text{Py}][\text{PtCl}_4]$

Вычислено %	$\text{Pt} = 52.74$	$\text{Cl} = 19.15$
Найдено	$\text{Pt} = 52.66$	$\text{Cl} = 18.99$

ТРАНС-ХЛОРОПАЛЛАДИТ $[Pt\text{HxNH}_32\text{Py}][\text{PdCl}_4]$

Тот же раствор тетрамина, что и в предыдущем случае, обрабатывается свежеприготовленным, подкисленным слабой уксусной кислотой, крепким раствором $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Почти сразу же выпадает осадок золотисто-коричневого цвета; под микроскопом — длинные иглы. Из солянокислой среды выпадают кристаллы темнокоричневого цвета той же формы. Хлоропалладит хорошо растворяется в воде, хуже в разбавленном спирте и совсем не растворяется в крепком спирте. Водные растворы хлоропалладита заметно разлагаются, особенно на солнечном свете, до металла. Данные анализа находятся в полном соответствии с приписанной ему формулой $[Pt\text{HxNH}_32\text{Py}][\text{PdCl}_4]$:

0.0878 г вещества дали 0.0410 г $\text{Pt} + \text{Pd}$
0.0450 » » 0.0208 » »
0.0970 » » 0.0860 » AgCl
0.0600 » » 0.0538 » »

Для $[Pt\text{HxNH}_32\text{Py}][\text{PdCl}_4]$

Вычислено %	$\text{Pt} + \text{Pd} = 46.31$	$\text{Cl} = 21.76$
Найдено	$\text{Pt} + \text{Pd} = 46.70$	$\text{Cl} = 21.95$
	» — 46.22	» — 22.16

Исследования продолжаются.

ВЫВОДЫ

Впервые получены и охарактеризованы следующие гидроксиламиновые тетрамины платины и их производные:

транс-[Pt 2Hx NH₃ Py] Cl₂; [Pt 2Hx NH₃ Py][PtCl₄]; [Pt 2HxNH₃ Py][PdCl₄];
транс-[Pt Hx Py 2NH₃] Cl₂; [Pt Hx Py 2NH₃][PtCl₄]; [Pt Hx Py 2NH₃][PdCl₄];
транс-[Pt Hx NH₃ 2Py] [PtCl₄]; [Pt Hx NH₃ 2Py] [PdCl₄].

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 6, 55 (1928).
2. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 5, 118 (1927).
3. Черняев И. И. и Горемыкин В. И. ДАН СССР, т. XV, № 6—7, 343 (1937).
4. Горемыкин В. И. и Гладышевская К. А. ДАН СССР, т. XXIII, № 3 (1933).
5. Pinkard F. W., Saenger H. a. Wardlow W., J. Chem. Soc., v. VIII, 1056 (1933).
6. Иергенсен С. М. J. f. prakt. Chem., 33, 489 (1886).
7. Горемыкин В. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 14, 41 (1937).

Поступило в редакцию 1 июня 1939 г.

