

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНЯ
СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С НИТРИЛАМИ

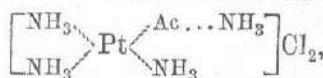
Статья II
СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ПРОПИОННITРИЛОМ

Изучение реакции взаимодействия солей различных металлов с органическими нитрилами проводилось многими исследователями, начиная с 1858 г., когда Хинке [1] впервые получил пропионнитрильные комплексы, действуя пропионнитрилом на безводные соединения четырехвалентной платины. В 1907 г. Рамберг [2] исследовал взаимодействие еще более тяжелых нитрилов, а именно, бензо- и фенилизонитрилов с солями платины, получив соответствующие комплексные соединения. В том же году Гофман и Бугге [3] впервые показали возможность образования ацетонитрильных соединений для двувалентной платины, получив соль диамицового ряда $[Pt_2AcCl_2]^*$, имеющую цис-конфигурацию, аналогичную соли Пейроне.

В 1915 г. Чугаев и Лебединский [4] получили транс-модификацию того же соединения; несколько позже ими [5] получены были аммиачные производные и для цис-хлорида Гофмана $[(Pt_2AcCl_2)]\text{-цис}$ и для соответствующего транс-хлорида. Полученные соединения имели одинаковую координационную формулу $[Pt_2Ac_4NH_3]Cl_2$.

Эти аммиачные производные представляют большой теоретический интерес, так как в них двувалентная платаина окружена шестью нейтральными молекулами, втянутыми во внутреннюю сферу. Последнее обстоятельство могло дать основание Ганчу и Розенблату [6] предположить, что координационное число двувалентной платины равно не четырем, а шести. В 1937 г. [7] мы, продолжая работы, начатые Чугаевым и Лебединским, получили аммиачные производныеmonoацетонитрильных соединений $Me[PtAcCl_3]$ и показали, что в них число нейтральных молекул, втянутых во внутреннюю сферу комплекса, равно пяти $[PtAc_4NH_3]Cl_2$.

В той же работе нами было указано, что реакции расщепления аммиачных производных ацетонитрильных соединений идут так, что неизменно паряду с отщеплением молекул ацетонитрила происходит отщепление «лишних» молекул аммиака. Это дало нам основание приписать для аммиачных производных ацетонитрильных соединений такую формулу строения:

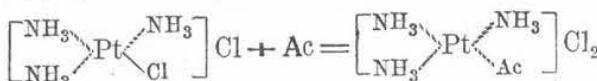


согласно которой координационное число для двувалентной платины остается равным четырем, а «лишние» молекулы аммиака присоединяются не к центральному иону комплексообразователя, а к молекуле ацетонитрила.

В дополнение к полученным раньше ацетонитрильным соединениям в настоящее время мы изучили действие ацетонитрила на соль Клеве-

* Ac — молекула ацетонитрила CH_3CN .

[Pt₃NH₃Cl]_nCl. Оказалось, что при нагревании раствора соли Клеве с ацетонитрилом в запаянных стеклянных трубках происходит вытеснение последнего иона хлора из внутренней сферы и наблюдается образование смешанного ацетонитрильно-аммиачного аналога соли 1-го основания Рейзе. Реакция, повидимому, протекает по следующей схеме:

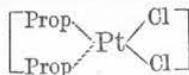


Эта соль, подобно хлориду 1-го основания Рейзе, хорошо растворима в воде, и поэтому полученный комплекс был выделен нами из раствора и охарактеризован в виде пикрата $[Pt_3NH_3Ac] \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2$ и хлороплатинита $[Pt_3NH_3Ac] \cdot [PtCl_4]$.

В развитие изложенного выше утверждения о том, что координационное число для двувалентной платины остается равным четырем, несмотря на наличие соединений, обладающих пятью и шестью молекулами во внутренней сфере комплекса, нами были предприняты опыты по получению комплексных соединений двувалентной платины со следующим членом ряда нитрилов — с пропионитрилом.

Поскольку величина диполя для молекулы пропионитрила (3.34) больше, чем для молекулы ацетонитрила (3.11), можно было думать, что пропионитрил также легко станет внедряться во внутреннюю сферу комплексов.

Действительно, реакция взаимодействия пропионитрила с хлороплатином калия протекает на холода с образованием платодвупропионитрильдихлорида $[Pt_2PropCl_2]^*$, выпадающего в виде довольно крупных кристаллов лимонно-желтого цвета. Полученный дипропионитрильдихлорид по своему строению является аналогичным соли Пейроне, т. е. имеет цис-конфигурацию:



Цис-строение этой молекулы было доказано нами реакцией Н. С. Курнакова с тиомочевиной, которая вытесняет все четыре аддэнда внутренней сферы и образует тетратиомочевинное соединение:

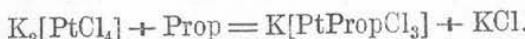


Если мы вернемся к аналогичной реакции ацетонитрила с хлороплатином калия, то вспомним, что там образовывалось три соединения согласно схеме:



В отличие от ацетонитрила пропионитрил в этих же условиях дает только один продукт, а именно, цис-платодвупропионитрилхлорид [Pt₂PropCl₂]. Образование транс-модификации этого соединения нам наблюдать не удалось.

Что касается образования монозамещенного соединения $K[PtPropCl_3]$, то при стоянии на холodu раствора хлороплатинита калия с пропионитрилом указанный монопропионитрилтрихлорид практически не образуется. Получить его в достаточном количестве можно лишь, нагревая раствор хлороплатинита калия с пропионитрилом в запаянных стеклянных трубках. Образование пропионитрильного аналога соли Косса может быть представлено уравнением:

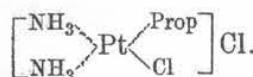


* Гром — молекула пропионитрила $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

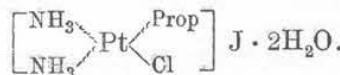
Далее мы исследовали действие пропионитрила на соль Косса. Нам удалось показать, что пропионитрил, аналогично ацетонитрилу, внедряется в количестве 1 молекулы во внутреннюю сферу комплекса, причем в результате образуется смешанное аммиачно-пропионитрильное соединение, отвечающее диаминовому ряду: $[\text{PtNH}_3\text{PropCl}_2]$.

Полученный комплекс, подобно соли Пейроне, сравнительно мало растворим в холодной воде и выделяется непосредственно из реакционной смеси в виде длинных острых призм желтого цвета.

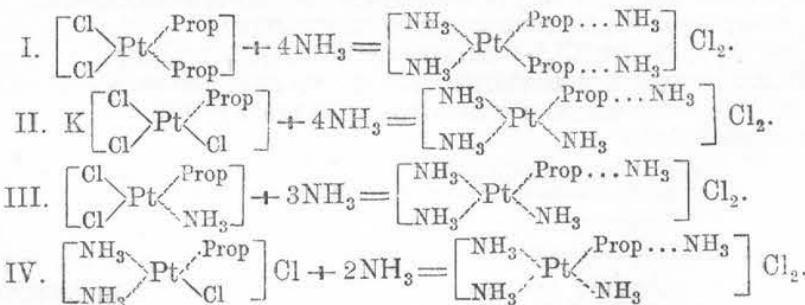
Наконец, нам удалось показать, что при взаимодействии соли Пейроне с пропионитрилом получается смешанный пропионитрильный аналог соли Клеве такого состава:



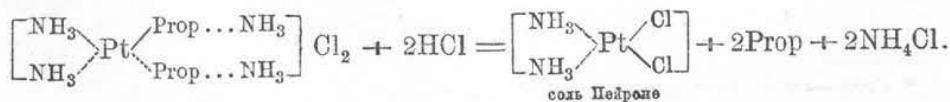
Этот комплекс, в силу его большой растворимости, не мог быть выделен нами непосредственно, а был охарактеризован в виде иодида состава:

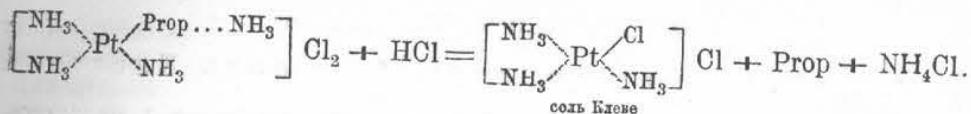


Желая еще раз подтвердить возможность образования комплексных соединений двувалентной платины, содержащих во внутренней сфере пять или шесть нейтральных молекул, мы попытались получить аналогичные производные для всех указанных выше пропионитрильных соединений, как чистых, так и смешанных. При этом оказалось, что при обработке двупропионитрильного соединения $[\text{Pt}_2\text{PropCl}_2]$ аммиаком получается соединение, обладающее мнимым координационным числом — шесть; при обработке аммиаком пропионитрильных соединений, имеющих одну молекулу пропионитрила во внутренней сфере комплекса, получаются соединения, обладающие мнимым координационным числом — пять. Сказанное можно иллюстрировать следующими схемами:



В отличие от аналогичных аммиачно-ацетонитрильных соединений, разлагающихся только кипящей соляной кислотой, аммиачно-пропионитрильные соединения уже на ходу при действии соляной кислоты отщепляют молекулы пропионитрила, а вместе с ними и «лишние» молекулы аммиака. В результате получаются обычные соединения платины, с координационным числом — четыре. Расщепление соляной кислотой было проведено нами для всех четырех случаев аммиачных производных пропионитрильных комплексов, в результате чего были получены соль Пейроне и соль Клеве:





Если теперь сопоставить все ацетонитрильные и пропионитрильные комплексы, полученные, начиная с 1907 г., то легко можно заметить, что ни в одном из них не наблюдается более двух молекул нитрила во внутренней сфере:

I. $[\text{Pt}2\text{AcCl}_2]_{-\text{дис}}$	[3]	VIII. $[\text{Pt}\text{AcNH}_3\text{Cl}_2]$	[7]
II. $[\text{Pt}2\text{AcCl}_2]_{-\text{транс}}$	[4]	IX. $[\text{Pt}2\text{PropCl}_2]_{-\text{дис}}$	
III. $\text{Me}[\text{Pt}2\text{AcCl}_3]$	[4]	X. $\text{Me}[\text{Pt}\text{PropCl}_3]$	
IV. $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Ac}] \cdot X_2$		XI. $[\text{Pt}\text{PropNH}_3\text{Cl}_2]$	
V. $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{AcCl}] \cdot X$ [7]		XII. $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{PropCl}] \cdot X$	
VI. $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Ac}] \cdot X_2$ [7]		XIII. $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Prop}] \cdot X_2$	
VII. $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{2Ac}] \cdot X_2$ [4]		XIV. $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{2Prop}] \cdot X_2$	

С целью выяснения вопроса о том, возможно ли внедрение во внутреннюю сферу платинового комплекса более двух молекул нитрила, нами были сделаны попытки получения нитрильных соединений при различных условиях, способствующих входению нитрила во внутреннюю сферу. А именно, мы оставляли растворы платиновых соединений с избытком нитрила стоять долгое время на холода; кроме того, мы кипятили с нитрилом различные соединения платины в сосудах с обратным холодильником. Наконец, мы нагревали эти смеси в запаянных стеклянных трубках при различных температурах и в течение различного времени. Во всех случаях нами было констатировано либо образование двунитрильных или мононитрильных соединений, либо восстановление платины до металла.

Таким образом, приходится признать, что, несмотря на условия, способствующие входению нитрила во внутреннюю сферу комплекса, он более, чем двумя молекулами, внедряться не может.

По своей природе нитрилы ближе всего стоят к органическим аминам, а следовательно, они, подобно аминам и аммиаку, должны, повидимому, присоединяться к центральному иону комплексообразователя электроотрицательным участком своей молекулы, лежащим на стороне атома азота.

Сравнивая величины дипольных моментов наших нитрилов с величиной дипольного момента аммиака, можно было ожидать, что способность к комплексообразованию у нитрилов должна быть достаточно велика. Однако, если поставить в одинаковые условия какую-либо соль двувалентной платины в смеси с избытком аммиака или ту же соль с избытком нитрила, то оказывается, что аммиак значительно легче входит во внутреннюю сферу и в конечном результате занимает все четыре координационных места внутренней сферы, в то время как нитрил не более двух.

Поэтому для соединений двувалентной платины, имеющей плоскостное строение, нам кажется возможным дать такое объяснение этому факту:

Нитрилы, имея большой дипольный момент, должны очень охотно втягиваться в поле соответствующего комплексообразователя. Возможно, далее, что молекулы нитрила, обращенные к положительно заряженному центральному иону своим электроотрицательным участком, производят как бы сильное «стягивание» на свою сторону электроположительного поля центрального иона, ограничивая этим возможность дальнейшего присоединения следующих молекул нитрила, которые и химически и геометрически равнозначны первым двум.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Действие ацетонитрила на соль Клеве

Если 1 г соли Клеве растворить в 20 мл воды, прибавить 1 мл ацетонитрила и нагревать смесь на водяной бане в стеклянной запаянной трубке в течение 8 час., то наблюдается слабое пожелтение раствора. Ацетонитрил, вытесняя последний ион хлора из внутренней сферы соли Клеве, становится на его место, причем образуется смешанный аммиачно-ацетонитрильный аналог соли 1-го основания Рейзе: $[\text{PtAc}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

Это соединение не могло быть охарактеризовано нами непосредственно в виду его большой растворимости, а было выделено в виде двух его производных: пикрата и хлороплатинита.

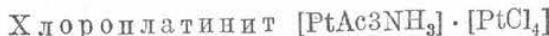


При прибавлении к раствору полученного согласно приведенному выше рецепту платотриаммиакацетонитрилдихлорида $[\text{PtAc}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ раствора пикрата натрия выделился рыхлый кристаллический (тонкие иглы) желтый осадок. Этот осадок был отфильтрован, промыт несколько раз холодной водой и затем спиртом.

Анализ полученного пикрата дал следующие результаты:

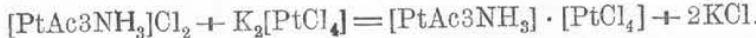
0.0976 г вещества дали 0.0226 г Pt	
Для $[\text{PtAc}_3\text{NH}_3] \cdot [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$	($M = 743.43$):
Вычислено % . . . Pt — 23.14	
Найдено % . . . Pt — 23.15	

Соль кристаллизуется без воды, хлора не обнаружено.



Хлороплатинит ацетонитрильного аналога 1-го основания Рейзе легко выпадает в осадок при прибавлении 10%-ного раствора хлороплатинита калия к раствору полученного нами ацетонитрильно-аммиачного соединения платины $[\text{PtAc}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

Образование осадка хлороплатинита идет по следующему уравнению:



Полученный продукт имеет зеленовато-серый цвет, почти не растворяется в холодной воде, но заметно растворим в горячей воде. Осадок был отфильтрован, промыт холодной водой и высущен на воздухе.

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0.1011 г вещества дали 0.0632 г Pt	
0.1287 » » » 0.0800 » Pt	
0.1011 » » » 0.0932 » AgCl	
Для $[\text{PtAc}_3\text{NH}_3] \cdot [\text{PtCl}_4]$	($M = 624.415$):
Вычислено % . . . Pt — 62.53	Cl — 22.71
Найдено % . . . Pt I — 62.51	Cl — 22.86
	II — 62.16

II. Действие пропионитрила на хлороплатинит калия

Как было уже сказано выше, пропионитрил на холода внедряется во внутреннюю сферу молекулы хлороплатинита, образуя двузамещенное соединение, аналогичное соли Пейроне $[\text{Pt}_2\text{PropCl}_2]$.

Для получения этого комплекса поступают следующим образом. 3 г хлороплатинита калия растворяют в 24 мл воды, отфильтровывают и

к полученному раствору прибавляют 3 мл пропионитрила. Смесь оставляют стоять в маленькой плотно закрытой колбочке, изредка встряхивая реакционную смесь. Уже через 2 часа начинает образовываться лимонно-желтый крупный кристаллический осадок. Под микроскопом эти кристаллы имеют вид четырехугольных пластинок со срезанными краями. В холодной воде и в спирте они не растворяются, в горячей также плохо растворимы. Для описываемого здесь соединения характерна способность плавиться без разложения при 116°. Разложение начинается лишь при 188°. Анализ показал, что полученный комплекс воды не содержит.

Первая порция образовавшегося осадка была через 4 дня отфильтрована, тщательно промыта холодной водой и спиртом, высушена и проанализирована; вторая проба была взята через 10 дней после начала реакции и третья — через 75 дней.

Для определения эмпирической формулы полученного пропионитрильного соединения были взяты навески для анализа из каждой фракции отдельно, а часть каждой фракции оставлена для определения конфигурации полученного комплекса.

Анализ дал следующие результаты:

0.0873 г вещества дали 0.0454 г Pt
0.1347 " " 0.0697 " Pt
0.1097 " " 0.0563 " Pt
0.1074 " " 0.0553 " Pt
0.0930 " " 0.0484 " Pt
0.1097 " " 0.0839 " AgCl
0.1482 " " 9.7 мл N ₂ при 17° и 738 мм

Для [Pt2PropCl₂] ($M = 376.24$):

Вычислено % . . .	Pt — 51.89	Cl — 18.85	N — 7.44
Найдено % . . .	Pt I — 52.00 II — 51.73 III — 51.32 IV — 51.49 V — 52.04	Cl — 18.93	N — 7.48

Полученные результаты анализа позволяют считать данное вещество дву пропионитрильным соединением и приписать ему эмпирическую формулу [Pt2PropCl₂].

Далее нам хотелось попытаться установить конфигурацию полученного комплекса. Для этого нами была использована реакция Н. С. Курнакова, которую мы провели так. Было взято из каждой фракции выделенного нами вещества по 1 г; вещество было мелко растерто в стеклянных ступочках и к каждой порции вещества были прилиты растворы тиомочевины (1.1 г тиомочевины на 15 мл воды). Раствор приливался постепенно, маленькими порциями, при тщательном перемешивании и растирании лежащих на дне кристаллов. После того как все кристаллы взятых первоначально проб растворились во всех трех порциях, наблюдалось выпадение бледно-желтого шелковистого осадка, имеющего вид тонких длинных иголок. В воде полученное вещество растворяется, в спирте не растворяется. Эти осадки отфильтровывались, промывались 1 раз ледяной водой, затем 1 раз спиртом и, наконец, высушивались на воздухе.

Анализируя полученные тиомочевинные производные, мы получили следующие результаты:

I фракция

0.1069 г вещества дали 0.0364 г Pt
0.0930 " " 0.1525 " BaSO ₄

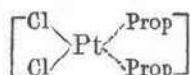
II фракция

0.0916 г вещества дали 0.0312 г Pt
0.0916 " " 0.1496 " BaSO ₄

III фракция

0.1027	и вещества дали	0.0455	и Pt
0.1069	»	»	0.0365 » Pt
0.1069	»	»	0.1720 » BaSO ₄
Для [Pt4Thio]Cl ₂			(M = 570.576):
Вычислено % . . .	Pt	— 34.24	S — 22.47
Найдено % . . .	Pt I	— 34.05	S I — 22.51
	II	— 34.06	II — 22.42
	III	— 34.28	III — 22.09
	IV	— 34.14	

Эти цифры показывают, что в результате взаимодействия хлороплатинита калия с пропионитрилом независимо от времени всегда получается в осадке один и тот же двупропионитрильный комплекс, имеющий цис-строение:



III. Пропионитрильный аналог соли Косса K[PtPropCl₃]

Для получения монопропионитрильного комплекса, аналогичного соли Косса, поступают так: 3 г хлороплатинита калия растворяют в 24 мл воды, отфильтровывают, прибавляют к раствору 3 мл пропионитрила и нагревают в стеклянной запаянной трубке на водяной бале в течение 1 $\frac{1}{2}$ час. В результате получается желтый осадок уже описанного выше двупропионитрильного соединения [Pt₂PropCl₂], а в растворе остается монопропионитрильное соединение, образующееся в результате реакции между хлороплатинитом калия и пропионитрилом по следующему уравнению:



Полученный пропионитрильный аналог соли Косса не мог быть выделен и охарактеризован непосредственно в виде калиевой соли ввиду ее большой растворимости, поэтому он был осажден из раствора в виде платотетраммина состава [Pt₄NH₃] · [PtPropCl₃]₂.

Вещество выпадает в виде мелких оранжевых кристаллов, нерастворимых в спирте и мало растворимых в холодной воде; их невозможно перекристаллизовать из горячей воды, так как они разлагаются с образованием металлической платины.

Осадок был отфильтрован, промыт холодной водой, затем спиртом и высушен на воздухе.

Анализ полученного таким образом вещества дал следующие результаты:

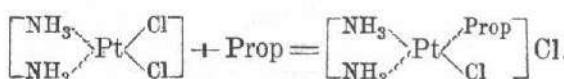
0.1064	и вещества дали	0.0639	и Pt
0.0632	»	»	0.0877 » Pt
0.1067	»	»	0.0637 » Pt
0.1163	»	»	0.0698 » Pt
0.1253	»	»	0.0750 » Pt
0.0980	»	»	0.0585 » Pt
0.1163	»	»	0.1026 » Pt
0.0980	»	»	0.0864 » Pt
0.0983	»	»	8 мл N ₂ при 20° и 730 мм
Для [Pt ₄ NH ₃] · [PtPropCl ₃] ₂			(M = 976.652):
Вычислено % . . .	Pt	— 59.95	Cl — 21.78 N — 8.60
Найдено % . . .	Pt I	— 60.05	Cl — 21.91 N — 9.10
	II	— 59.65	
	III	— 59.70	
	IV	— 60.01	
	V	— 59.86	
	VI	— 59.69	

IV. Взаимодействие соли Пейроне с пропионитрилом

Смесь 4 г соли Пейроне, 30 мл воды и 4 мл пропионитрила нагревалась в колбочке с обратным холодильником на водяной бане в течение 8 час.

Окончание реакции узнается пробой капли раствора на часовом стекле: по охлаждении она не должна выделять иголочек соли Пейроне. После трехчасового нагревания раствор несколько темнеет, мутнеет, а под конец опыта — он почти черный. Выделившаяся металлическая платина была отфильтрована (вес ее оказался равным 1.45 г) от темнокрасного раствора, в котором содержался аммиачно-пропионитрильный аналог соли Клеве.

Реакция образования его протекает по следующей схеме:



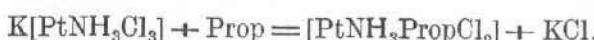
Из темнокрасного раствора полученный аналог соли Клеве может быть осажден в виде хлороплатинита, пикрата и иодида. Однако первые две соли образуют неоднородные осадки, с пикратом же образуется вязкий, клейкий, быстро чернеющий на воздухе осадок. Поэтому нами был выбран в качестве осадителя иодид калия, который образует с пропионитрильно-аммиачным аналогом соли Клеве коричневый осадок, заметно растворимый в холодной воде и хорошо растворимый в горячей воде и спирте. Под микроскопом вещество представляет собой мелкие, почти круглые кристаллы. Полученный иодид был отфильтрован, промыт ледяной водой, а затем высушен на воздухе. В сушильном шкафу при 105° это соединение теряет кристаллизационную воду; при 128° оно разлагается.

Анализ полученного иодида дал следующие результаты:

0.1870	г вещества дали	0.0754	г Pt
0.1500	»	»	0.0606 » Pt
0.1081	»	»	0.0418 » Pt
0.1433	»	»	0.0049 » H ₂ O
0.0972	»	»	7.3 м.э. N ₂ при 15° и 746 мм
Для [Pt ₂ NH ₃ PropCl] ₂ ·2H ₂ O			(M = 482.760):
Вычислено	%	Pt	— 40.44
Найдено	%	Pt	I — 40.32
			II — 40.40
			III — 40.54
			H ₂ O — 8.06
			N — 8.70
			N — 8.89
			H ₂ O — 7.75

V. Взаимодействие соли Косса с пропионитрилом

3 г тетраммина соли Косса [Pt₄NH₃]₂·[PtNH₃Cl₃]₂ растворялось в 200 мл кипящей воды и к раствору прибавлялось теоретическое количество хлороплатинита калия. Раствор был отфильтрован от зеленого осадка соли Магнуса, выдержан на водяной бане, тщательно охлажден и еще раз отфильтрован. Затем к нему было прибавлено 2 мл пропионитрила. Смесь была оставлена стоять в маленькой закрытой колбочке на холода. Реакция проходила очень медленно. Через 2 месяца колбочка была вскрыта и отфильтрованы крупные лимонно-желтые кристаллы, заостренные на концах. Реакция образования смешанного пропионитрильно-аммиачного аналога соли Пейроне может быть представлена уравнением:



Этот комплекс нерастворим в холодной воде и в спирте; его анализ дал следующие результаты:

0.1014	и вещества дали	0.0585	и Pt
0.1030	»	»	0.0591 » Pt
0.1030	»	»	0.0879 » AgCl
0.1374	»	»	10.4 м.е. N ₂ при 28.5° и 754 мм

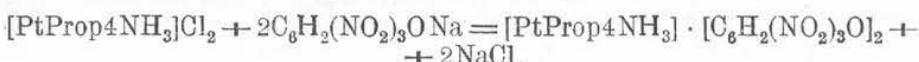
Для [PtNH₃PropCl₂] (M = 338.22):

Вычислено %	• •	Pt	— 57.72	Cl	— 20.96	N	— 8.28
Найдено %	• •	Pt I	— 57.69	Cl	— 21.10	N	— 8.48
		II	— 57.37				

VI. Взаимодействие смешанного пропионитрильно-аммиачного аналога соли Клеве [Pt₂NH₃PropCl]₂Cl с аммиаком

К раствору, содержащему 1.3 г пропионитрильно-аммиачного аналога соли Клеве, полученному после взаимодействия соли Пейроне с пропионитрилом, прибавлено постепенно, маленькими порциями, при перемешивании, на холода 50 мл 5%-ного раствора аммиака. Темнокрасный цвет аналога соли Клеве в течение нескольких минут переходит в бледно-желтый. Полученный раствор выпарен досуха на водяной бане, затем обработан небольшим количеством воды и снова выпарен досуха для удаления возможного избытка свободного аммиака. Полученное аммиачное производное монопропионитрильного аналога соли Клеве осаждено пикратом натрия.

Реакция протекает по уравнению:



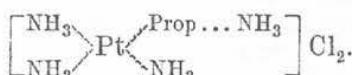
Перед анализом полученный осадок был дважды перекристаллизован из воды; для анализа взята та часть осадка, которая наиболее трудно растворима в горячей воде.

Анализ полученного пикрата дал следующие результаты:

0.1066	и вещества дали	0.0266	и Pt
Для [PtProp ₄ NH ₃] ₂ · [C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O] ₂			(M = 774.48):
Вычислено %	• •	Pt — 25.20	
Найдено %	• •	Pt — 24.95	

VII. Взаимодействие пропионитрильного аналога соли Косса с аммиаком

Для получения аммиачного производного из монопропионитрильного аналога соли Косса K[PtPropCl₃] поступают так. К 20 мл раствора, содержащего 1.5 г пропионитрильного аналога соли Косса, прибавляют 50 мл 5%-ного раствора аммиака, нагревают немного на водяной бане, а затем оставляют стоять в закрытой колбочке. Раствор уже через 10—15 мин. из оранжевого превращается в слабожелтый. Подобно предыдущему, здесь получается аммиачное производное, пропионитрильного соединения, содержащее 5 молекул во внутренней сфере:



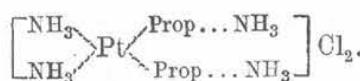
Для удаления избытка аммиака полученный раствор дважды выпаривают досуха, затем осадок обрабатывают водой и фильтруют. Полученное аммиачное производное пропионитрильной соли Косса осаждают из раствора хлороплатинитом калия, который дает розовые блестящие чешуйчатые кристаллы. В случае, если выделяется не розовый, а сероватый осадок, его следует перекристаллизовать.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0.0544 г вещества дали	0.0324 г Pt
0.0893 » » »	0.0533 » Pt
0.1360 » » »	0.0816 » Pt
0.1360 » » »	0.1207 » AgCl
0.1050 » » »	10.2 мл N ₂ при 23° и 758 мм
Для [PtProp4NH ₃] ₂ [PtCl ₄]	(M = 655.46)
Вычислено % . . .	Pt — 59.57 Cl — 21.63 N — 10.68
Найдено % . . .	Pt I — 59.37 II — 59.68 III — 60.00 Cl — 21.95 N — 10.61

VIII. Взаимодействие двуプロпионитрильного аналога соли Пейроне с аммиаком

Если 1 г двуプロпионитрильного аналога соли Пейроне [Pt₂PropCl₂], полученного в результате взаимодействия хлороплатинита калия с пропионитрилом, тщательно растереть стеклянной палочкой в фарфоровой чашке, затем прилит 25 мл воды, нагреть на водяной бане и прибавить постепенно 50 мл 5%-ного раствора аммиака, то протекает реакция, в результате которой взятая желтая соль постепенно растворяется, образуя соединение:



Полученный темножелтый раствор выпаривают для удаления избытка аммиака, затем прибавляют 5—7 мл воды и фильтруют.

В качестве осадителя для образовавшегося аммиачно-пропионитрильного комплекса был выбран иодид калия. Осаждение следует вести с точно рассчитанным количеством иодида калия, ввиду того что избыток его способствует образованию иодистой платины, загрязняющей исходный продукт. Кроме того, осаждение лучше производить из возможно более концентрированных растворов, в присутствии небольших количеств воды. Полученный в осадке иодид темнокрасного цвета, хорошо растворим в воде и спирте. Его отфильтровывают, промывают 1—2 раза ледяной водой и сушат на воздухе.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0.0829 г вещества дали	0.0259 г Pt
0.0431 » » »	0.0135 » Pt
0.1120 » » »	0.0350 » Pt
0.0596 » » »	0.0187 » Pt
0.1077 » » »	12.8 мл N ₂ при 23° и 748 мм
Для [Pt ₂ Prop4NH ₃] ₂ J ₂	(M = 627.314).
Вычислено % . . .	Pt — 31.12 N — 13.39
Найдено % . . .	Pt I — 31.24 II — 31.32 III — 31.25 IV — 31.37 N — 13.48

IX. Расщепление платотетрамминпропионитрилдихлорида соляной кислотой

При прибавлении к раствору, содержащему платотетрамминпропионитрилдихлорид [Pt₄NH₃Prop]Cl₂ небольшого избытка 10%-ной соляной кислоты уже на холода слышен запах выделяющегося пропионитрила. Для ускорения процесса отщепления пропионитрильных молекул можно реакционную смесь немного подогреть, все время ее перемешивая. Полученный

хлорид Клеве осаждают хлороплатинитом калия, отфильтровывают, промывают холодной водой, спиртом и высушивают на воздухе.

Анализ полученного хлороплатинита соли Клеве дал следующие результаты:

0.0801	в вещества	дали	0.0519	в Pt
0.0754	"	"	0.0491	" Pt
0.0754	"	"	0.0722	" AgCl
Для $[Pt_3NH_3Cl_2] \cdot [PtCl_4]$				(M = 900.62):
Вычислено	%	:	Pt	— 65.04
Найдено	%	:	Pt I	— 64.79
			II	— 65.11
Cl			Cl	— 23.62
			Cl	— 23.68

Х. Расщепление платотетрамминдвупропионитрилдихлорида соляной кислотой

Если к раствору, содержащему платотетрамминдвупропионитрилдихлорид, прибавить небольшой избыток 20%-ной соляной кислоты, все время перемешивая реакционную смесь, то даже без нагревания цвет раствора из темножелтого становится почти бесцветным, и на дно выпадает желтый осадок соли Пейроне.

Анализ полученной соли Пейроне дал следующие результаты:

0.0885	в вещества	дали	0.0542	в Pt
0.0712	"	"	0.0462	" Pt
0.0712	"	"	0.0688	" AgCl
0.0739	"	"	6.3 мг N ₂	при 16° и 744 мм
Для $[Pt_2NH_3Cl_2]$				(M = 300.21):
Вычислено	%	:	Pt	— 65.08
Найдено	%	:	Pt I	— 64.91
			II	— 64.89
Cl			Cl	— 23.62
			N	— 9.33
			Cl	— 23.90
			N	— 9.85

ВЫВОДЫ

1. Получено смешанное аммиачно-ацетонитрильное соединение, аналогичное соли 1-го основания Рейса $[Pt_3NH_3Ac]Cl_2$.

2. Замечено, что число молекул ацетонитрила, внедряющихся во внутреннюю сферу комплексов двувалентной платины, не превышает двух.

3. Замечено, что пропионитрил, так же, как и ацетонитрил, не может заместить во внутренней сфере комплексов двувалентной платины более двух мест.

4. Показано, что при действии пропионитрила на хлороплатинит калия происходит вытеснение двух атомов хлора и образование аналога соли Пейроне $[Pt_2PropCl_2]$.

5. Доказано цис-строение полученного двупропионитрильного соединения $[Pt_2PropCl_2]$.

6. Замечено, что пропионитрильная соль Косса $Me[PtPropCl_3]$ может быть получена в достаточном количестве лишь при нагревании смеси хлороплатинита калия, воды и пропионитрила в запаянных трубках.

7. Получено смешанное аммиачно-пропионитрильное соединение типа соли Пейроне $[PtPropNH_3Cl_2]$.

8. Доказано, что при взаимодействии соли Пейроне с пропионитрилом получается смешанный аммиачно-пропионитрильный аналог соли Клеве $[Pt_2NH_3PropCl] \cdot Cl$.

9. Получены аммиачные производные пропионитрильных соединений, обладающие пятью нейтральными молекулами во внутренней сфере комплекса двувалентной платины $[PtProp_4NH_3]Cl_2$.

10. Получено аммиачное производное двупропионитрильного соединения, обладающее шестью молекулами во внутренней сфере комплекса двувалентной платины $[Pt_2Prop_4NH_3]Cl_2$.

11. Показано на реакциях расщепления аммиачных производных ацетонитрильных соединений, что «лишние» молекулы аммиака присоединены к центральному иону комплексообразователя через посредство молекул нитрила, что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что в нитрильных соединениях координационное число для двувалентной платины остается равным четырем.

12. Показано на реакциях расщепления пропионитрильных соединений соляной кислотой, что они менееочно связаны с центральным ионом, чем ацетонитрильные молекулы.

13. Показано, что при расщеплении пропионитрильных соединений с мнимым координационным числом 5 или 6 соляной кислотою одновременно с вытеснением молекул пропионитрила отходят также и «лишние» молекулы аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hink e. Ann. d. Chem. S. 280 (1858).
2. Ramberg. Ber. 348, 1772 (1907).
3. Hoffmann und Bugge. Ber. 40, 1772 (1907).
4. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р. 161, 563 (1915).
5. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р. 162, 43 (1916).
6. Hantzsch und Rosenblatt. Z. anorg. Chem. 187, 241 (1930).
7. Лебединский В. В. и Головня В. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 16, 59 (1939).