

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНЯ

НИТРИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Статья III

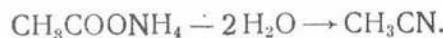
Исследования нитрильных комплексных соединений платины показывают что нитрилы присоединяются к центральному иону комплексообразователя на тех же основаниях, что и аммиак и другие амины. Например, подобно аммиачным соединениям, для двухвалентной платины Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (1) были получены ацетонитрильные производныеmonoаминового ряда $\text{Me}[\text{PtAcCl}_3]$, являющиеся аналогами аммиачной соли Косса $\text{Me}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_8]$, а также два изомера — цис- и транс- ацетонитрильного производного диаминового ряда $[\text{Pt}2\text{AcCl}_2]$ (2). В одном из предыдущих сообщений (3) нами была показана возможность образования смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений диаминового ряда $[\text{PtAcNH}_3\text{Cl}_2]$, которые, как по своим свойствам, так и по способу их образования являются аналогичными известным в широком масштабе смешанным соединениям платины диаминового ряда общей формулы $[\text{PtA}_1\text{A}_2\text{Cl}_2]$. Указанная аналогия нитрильных соединений платины с аммиачными соединениями была подмечена всеми предыдущими исследователями, получившими различные нитрильные комплексные соединения, начиная с простейшего нитрила HCN и далее ацетонитрила CH_3CN (5), пропионитрила $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (6) и бензонитрила $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (7).

Повидимому, эта аналогия в поведении нитрилов, аммиака и аминов находится в связи со сходством характера их химической связи с центральным ионом комплексообразователя.

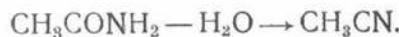
Нитрилы, по способу образования их, можно рассматривать как сложные эфиры соответствующих спиртов и синильной кислоты. Например,



Наряду с этим эти же нитрилы могут быть получены также и из аммонийных солей путем отнятия от них воды. Например,



Отнимая одну молекулу воды от амидов кислоты, можно также получить нитрилы



Нитрилы образуются, наконец, из хлористых алкилов путем замены хлора группой „циана“



С этой точки зрения нитрилы можно считать „органическими цианидами“, в которых атом углерода непосредственно связан с группой циана



При реакциях образования нитрилов часто наблюдается одновременное образование и изонитрилов, которые существенно отличаются от нитрилов по своим свойствам и по форме внутримолекулярной связи.

Уже из рассмотрения формул нитрилов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ и изонитрилов $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ можно видеть, что связь между отдельными атомами в этих соединениях различна.

Структурные формулы позволяют рассматривать нитрилы и изонитрилы как производные амиака, азот которого различно распределяет свои связи: в нитрилах можно считать, что азот всеми связями присоединен к углероду, в то время как в изонитрилах связи азота делятся между двумя атомами углерода, из которых один атом следует признать формально двухвалентным. Вследствие наличия в изонитрилах именно этого атома углерода с ненасыщенными валентностями, следует признать изонитрилы более реакционноспособными, чем нитрилы, что и было показано еще Л. А. Чугаевым и П. Я. Теару на соответствующих изонитрильных соединениях, выделенных ими в 1914 г. (10).

Причина аналогии в поведении нитрилов по отношению к платине должна лежать, повидимому, в том, что у азотного атома нитрилов, так же как и у азотного атома амиака, имеется свободная, неразделенная пара электронов, за счет которой и возможно осуществление координационной связи с центральным ионом.

С другой стороны, молекулы нитрилов, подобно молекулам амиака и органическим аминам, электрически асимметричны, дипольны; они обладают следующими величинами дипольных моментов:

Форманитрил HCN	$2.65 \cdot 10^{-18}$
Ацетонитрил CH_3CN	$3.11 \cdot 10^{-18}$
Пропионитрил $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$3.34 \cdot 10^{-18}$

Наличие дипольного момента уже само по себе делает физически неизбежным втягивание молекул нитрилов в поле комплексообразователя а то обстоятельство, что главное сгущение электронного облака лежит у нитрилов на стороне атома азота, дает возможность предположить, что молекулы нитрилов втягиваются в поле катиона именно этим участком подобно тому как это наблюдается у амиака и органических аминов которые обращены к центральному иону именно азотом.

На первый взгляд кажется, что большая величина постоянного дипольного момента у нитрилов должна была бы давать и большую прочность связи комплексных нитрилов по сравнению с комплексными амиакатами или гидратами, поскольку молекулы этих соединений по величине их диполей должны бы быть расположены в таком порядке:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} & > & \text{CH}_3\text{CN} & > & \text{H}_2\text{O} & > & \text{NH}_3 \\ 3.34 & & 3.11 & & 1.84 & & 1.46 \end{array}$$

Однако исследования показывают, что это далеко не так: прочность нитрильных соединений часто значительно уступает прочности амиачных соединений.

Повидимому, поляризуемость молекул нитрилов в электрическом поле комплексообразователя значительно меньше поляризуемости молекул амиака и других аминов.

Далее, если исходить только из чисто электростатических представлений и принимать во внимание только величины дипольных моментов, то

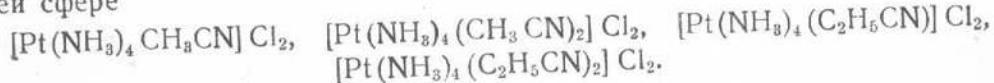
могло бы ожидать, что вообще способность к внедрению во внутреннюю сферу у нитрилов должна быть выше, чем у молекул амиака.

Однако, если поставить в одинаковые условия какую-либо соль двухвалентной платины в смеси с избытком амиака или ту же соль с избытком нитрила, то оказывается, что амиак значительно легче втягивается во внутреннюю сферу комплекса и может занять в конечном результате все четыре места во внутренней сфере двухвалентной платины, тогда как молекулы нитрила входят во внутреннюю сферу в количестве не более двух. Остановка реакции после получения двухзамещенного продукта говорит, повидимому, за то, что, во-первых, присоединение нитрилов в основном идет по тем же правилам, что и внедрение амиака, а именно с образованием цис-изомера, и, во-вторых, что молекулы нитрилов обладают очень малым трансвлиянием.

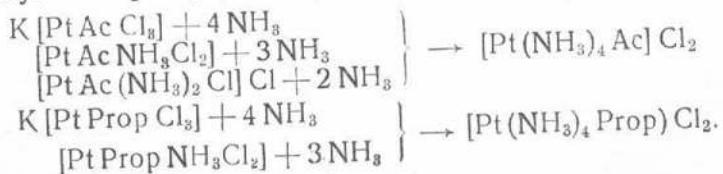
Что касается зависимости свойств нитрильных и смешанных нитрильно-амиачных соединений от природы взятого нитрила, то описываемые нами ниже исследования показывают, что в связи с утяжелением молекулы нитрила прочность его связи с центральным ионом комплексообразователя падает, несмотря на увеличение величины дипольного момента при переходе от низшего члена гомологического ряда к высшему, что с точки зрения электростатических представлений, повидимому, может быть объяснено тем, что поляризуемость молекул нитрила падает в связи с увеличением его молекулярного веса.

Амиачные производные нитрильных соединений двухвалентной платины

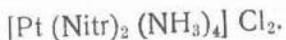
Ранее нами было найдено (3, 6), что при обработке избытком амиака нитрильных соединений платины получаются комплексы с аномально высоким содержанием нейтральных молекул во внутренней сфере. А именно, нами были получены амиачно-ацетонитрильные и амиачно-пропионитрильные соединения, содержащие 5 и 6 нейтральных молекул во внутренней сфере



Эти соединения были получены (см. ниже) путем взаимодействия различных нитрильных комплексов платины с избытком амиака, причем всегда наблюдалась эта теоретически интересная особенность, подмеченная еще в 1916 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (2) на реакции взаимодействия ацетонитрильного аналога соли Пейроне с избытком амиака, а именно: количество „лишних“ молекул амиака во внутренней сфере всегда отвечает количеству находящихся там молекул нитрила. Например, действуя амиаком на одно из указанных ниже соединений платины, можно всегда наблюдать образование продукта, содержащего, кроме молекулы нитрила, еще 4 молекулы амиака:

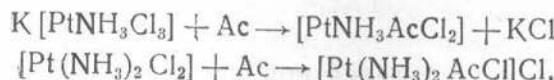


Действуя избытком амиака на соединения, содержащие во внутренней сфере две молекулы нитрила, мы всегда получаем комплекс с каждым координационным числом шесть:

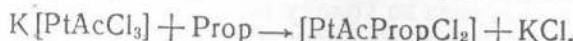


Изучение реакций расщепления аммиачно-нитрильных соединений показывает, что „лишние“ молекулы аммиака связаны не с центральным ионом комплексообразователя, а с молекулами нитрила, образуя с ним одно звено, занимающее одно координационное место (6).

В дополнение к имевшимся ранее исследованиям, в настоящей работе нами были предприняты попытки получить смешанные нитрильные производные двухвалентной платины, содержащие два различных нитрила во внутренней сфере комплекса. Подобно тому как образуются смешанные аммиачнонитрильные соединения при реакции взаимодействия солей Косса или Пейроне с нитрилами по уравнениям



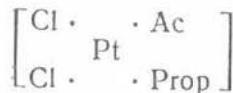
также следовало бы ожидать и образования смешанного ацетонитрильно-пропионитрильного соединения при взаимодействии, например, калийной соли платоацетонитрилтрихлорида с пропионитрилом, согласно схеме:



Действительно, при стоянии на холода раствора ацетонитрильной соли Косса с избытком пропионитрила образуется желтый кристаллический осадок аналога соли Пейроне смешанного состава $[\text{PtAcPropCl}_2]$.

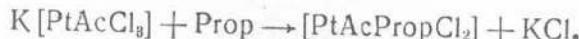
Для доказательства его строения нами была применена реакция Курнакова, которая показала, что при действии тиомочевины на полученное таким образом соединение образуются характерные желтые шелковистые иглы тетратиомочевинного производного $[\text{Pt}_4\text{Thio}] \text{Cl}_2$, что является признаком цис-строения первоначально взятого вещества. Анализ подтверждает состав полученного при этом тетратиомочевинного соединения.

Поэтому выделенное нами смешанное ацетопропионитрильное соединение структурно может быть изображено так:



Интересно, что здесь также происходит внедрение только двух молекул нитрила во внутреннюю сферу комплекса и что после этого реакция останавливается: ни третье, ни четвертое место внутри сферы не замещается молекулами нитрила. Это говорит прежде всего о том, что пропионитрил, подобно ацетонитрилу, обладает очень слабым трансвлиянием. Кроме того, это указывает на то, что и для молекул пропионитрила существует того же характера запрет, который мы наблюдали при рождении молекул ацетонитрила во внутреннюю сферу комплекса. Что касается прочности связи молекул пропионитрила с центральным ионом, то таковая уступает прочности связи ацетонитрила с тем же ионом. Действительно, опыт показывает, что в смысле получаемого результата далеко не безразлично, в каком порядке вводятся заместители во внутреннюю сферу комплекса.

Так, если брать ацетонитрильный аналог соли Косса $\text{K}[\text{PtAcCl}_3]$ и действовать на него пропионитрилом, то реакция идет так, как только что было описано, а именно:

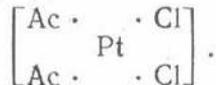


Если же, наоборот, взять пропионитрильный аналог соли Косса и действовать на него ацетонитрилом, то происходит вытеснение молекулы

пропионитрила и образуется чистое двуацетонитрильное соединение по следующей схеме:



Реакция с тиомочевиной показала, что, как и в предыдущем случае, здесь происходит вытеснение тиомочевиной всех внутрисферных аддендов, что указывает на то, что полученное соединение имеет также цис-конфигурацию



Соединения четырехвалентной платины с ацетонитрилом

Для изучения реакции взаимодействия четырехвалентной платины с ацетонитрилом мы брали хлороплатинат натрия Na_2PtCl_6 , хлороплатинат калия K_2PtCl_6 и хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Опыт показал, что при действии ацетонитрила на холода на растворы указанных соединений, даже при продолжительном стоянии смеси в закрытом сосуде, никакой реакции не происходит.

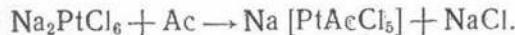
Дальнейшие опыты мы вели уже при нагревании. Однако, можно было наблюдать, что даже при достаточно длительном нагревании смеси на водяной бане (с обратным холодильником), а также и при кипячении, реакция взаимодействия ацетонитрила с хлороплатинатом протекает крайне медленно.

Тогда нами были поставлены опыты нагревания водного раствора хлороплатината натрия с ацетонитрилом в запаянных стеклянных трубках при различных температурах и различном времени нагревания. Даже при нагревании в запаянных трубках процесс внедрения ацетонитрила во внутреннюю сферу четырехвалентной платины идет не легко. И если для полного окончания реакции взаимодействия хлороплатината калия с ацетонитрилом в этих условиях достаточно полуторачасового нагревания, то для взаимодействия хлороплатината натрия с ацетонитрилом требуется 30—36 час. Из многочисленных опытов, поставленных с целью изучения реакции взаимодействия хлороплатината натрия с ацетонитрилом, укажем на следующие опыты, давшие нам наиболее характерные результаты:

1. Если нагревать водный раствор хлороплатината натрия с ацетонитрилом в запаянных трубках при температуре 130—170° в течение 30 час., то происходит частичное или полное омыление ацетонитрила до ацетата аммония. Платина при этом восстанавливается частично до металла, частично до двухвалентного состояния. Одновременно с этим происходит образование амиачных комплексов двухвалентной платины типа соли Клеве и типа первого основания Рейзе.

2. Если нагревать смесь водного раствора хлороплатината натрия с ацетонитрилом в запаянной трубке на водяной бане в течение 30—36 час. или же если эту смесь нагревать в колбе с обратно поставленным холодильником на водяной бане в течение того же времени, то образуется медленно выпадающий из реакционной смеси желтый кристаллический осадок; цвет раствора при этом постепенно переходит из оранжевого в желтый.

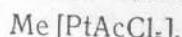
Исследования показали, что в растворе содержитсяmonoацетонитрильное соединение четырехвалентной платины, образующееся по такому уравнению:



Ввиду большой растворимости этого ацетонитрильного соединения, оно не могло быть выделено нами непосредственно, а было охарактери-

зовано в виде цезиевой соли такого состава: $\text{Cs}[\text{PtAcCl}_5]$. Следует, однако, заметить, что наряду с цезиевой солью, имеющей в своем составе ацетонитрил, ионом цезия одновременно осаждаются еще какие-то побочные продукты, образовавшиеся, вероятно, в результате частичного омыления ацетонитрила. Поэтому полученный от действия хлорида цезия желтый осадок необходимо перекристаллизовать раза два из горячей воды для получения чистого продукта состава $\text{Cs}[\text{PtAcCl}_5]$.

Что касается желтого кристаллического осадка, получающегося в качестве побочного продукта в результате взаимодействия хлороплатината натрия с ацетонитрилом, то это вещество, повидимому, не является ацетонитрильным производным, а скорее его нужно рассматривать как продукт внедрения во внутреннюю сферу аммиака, образующегося в результате омыления ацетонитрила. Во всяком случае анализы этого соединения позволяют сделать такое предположение. Таким образом, для соединений четырехвалентной платины, взятых в водном растворе, удалось получить только монозамещенный продукт такого состава:



Интересно, что для четырехвалентной платины наблюдается внедрение во внутреннюю сферу уже не двух, а только одной молекулы нитрила, т. е. что с появлением у платины третьей координаты количество молекул нитрила, внедряющегося во внутреннюю сферу комплекса, сразу снижается с двух до одной. Это находится в согласии с наблюдениями В. В. Лебединского и И. А. Федорова (14), которые в своей работе над ацетонитрильными соединениями родия (1934) показали, что во внутреннюю сферу родиевого комплекса, имеющего, так же как и четырехвалентная платина, октаэдрическое строение, не входит более одной молекулы ацетонитрила $\text{Me}[\text{RhAcCl}_5]$. Тот же факт констатировали В. В. Лебединский и П. В. Симановский (15) в ряду ацетонитрильных соединений иридия, образующих аналогичное соединение $\text{Me}[\text{IrAcCl}_5]$.

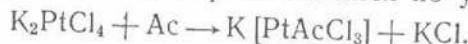
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смешанные пропиоацетонитрильные соединения двухвалентной платины

Для получения смешанного соединения с двумя различными нитрилами во внутренней сфере комплекса нам прежде всего необходимо было выделить в чистом состоянии соединение, содержащее один заместитель — нитрил $\text{Me}[\text{PtNitrCl}_3]$, а затем уже действовать на него другим нитрилом. С этой целью было взято 3 г хлороплатинита калия, растворено в 24 мл воды, отфильтровано и к полученному раствору прибавлено 3 мл ацетонитрила.

Смесь нагревалась в кипящей водяной бане в стеклянной запаянной трубке в течение полутора часов. После этого трубка была охлаждена и вскрыта.

Желтый осадок образовавшегося при этом двуацетонитрильного аналога соли Пейроне $[\text{Pt}_2\text{AcCl}_2]$ был отфильтрован. В растворе оставался ацетонитрильный аналог соли Косса, образовавшийся по уравнению:



Но, кроме нужного намmonoацетонитрильного соединения, в растворе оставался еще и хлорид калия и избыток ацетонитрила, не вошедшего в реакцию.

Поэтому ацетонитрильный аналог соли Косса был отделен от указанных примесей с помощью хлорида первого основания Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$,

образующего с ацетонитрильным производным малорастворимое соединение состава $[Pt(NH_3)_4][PtAcCl_3]_2$.

Полученный осадок имеет вид блестящих чешуек бледно-желтого цвета, нерастворимых в холодной воде. Для перехода от полученного тетрамина к калиевому моноацетонитрильному аналогу соли Косса $K[PtAcCl_3]$ 1.7281 г $[Pt(NH_3)_4][PtAcCl_3]_2$ было растерто в стеклянной ступке¹ в тонкий порошок и затем туда было прибавлено 0.7347 г K_2PtCl_4 , что отвечало точно одной молекуле K_2PtCl_4 на одну молекулу $[Pt(NH_3)_4][PtAcCl_3]_2$. Смесь этих веществ в сухом состоянии долго и тщательно растиралась в ступке, затем туда же было прилито 15 мл холодной воды для извлечения растворимой части реакционной смеси. После того как осадок соли Магнуса, образующейся при этой реакции, был отфильтрован, в фильтрате мы получили раствор ацетонитрильной соли Косса, свободной от примесей. К полученному таким образом раствору $K[PtAcCl_3]$ было прибавлено 2 мл пропионитрила и смесь оставлена на холода в течение длительного времени. Полностью реакция заканчивалась приблизительно только через месяц. Полученное соединение желтого цвета нерастворимо в холодной воде и в спирте, под микроскопом имеет вид пластинок; разлагается не плавясь при температуре +115° С.

Через месяц после начала реакции осадок был отфильтрован, промыт водою и спиртом и высущен на воздухе.

Анализ полученного таким образом соединения дал следующие результаты:

0.0676	г вещества дали	0.0365	г Pt
0.0959	"	0.0516	" Pt
0.0911	"	0.0735	" AgCl
0.0959	"	0.0754	" AgCl
0.1200	"	8 мл. N_2 при 750 мм и 23°	
Для $[PtCH_3CN.C_2H_5CNCl_2]$ (м. в. — 362.22):			
вычислено: % Pt — 53.89; % Cl — 19.57, % N — 7.73;			
найдено: % Pt — 53.99; % Cl — 19.96, % N — 7.58			
		53.80	19.33

Для установления конфигурации полученного смешанного ацетонитрильно-пропионитрильного хлорида двухвалентной платины была применена реакция Курнакова (31). Обработка $[PtAcPropCl_2]$ тиомочевиной производилась следующим образом.

Взято 0.5 г $[PtAcPropCl_2]$, тщательно растерто в агатовой ступке и к растертому порошку прибавлено 5 мл воды. Затем к растертому в тонкий порошок соединению прибавлялся постепенно, малыми порциями, раствор 0.25 г тиомочевины в 10 мл воды, при непрерывном помешивании и растирании кристаллов $[PtAcPropCl_2]$, лежащих на дне.

Все кристаллы постепенно при этом растворились, реагируя с тиомочевиной, и затем из раствора начал выпадать характерный лимонно-желтый осадок тетратиомочевинного соединения платины $[Pt_4Thio]Cl_2$.

Этот осадок был перекристаллизован из горячей воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты, и затем проанализирован.

Анализ полученного таким образом тетратиомочевинного соединения дал следующие результаты:

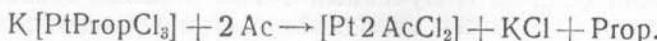
0.1136	г вещества дали	0.0386	г Pt
0.1316	"	0.1798	" $BaSO_4$
Для $[Pt_4CS(NH_3)_2]Cl_2$ (м. в. — 570.57):			
вычислено: % Pt — 34.24; % S — 22.47;			
найдено: % Pt — 33.97; % S — 21.74.			

Эти данные указывают на то, что полученное нами соединение $[PtAcPropCl_2]$ имело цис-конфигурацию, так как в случае транс-строения

¹ Для проведения этой операции мы пользовались рецептом любезно сообщенным нам А. Д. Гельман.

его, согласно правилу Курнакова, тиомочевина заняла бы только два внутрисферных места, образовав смешанное нитрильно-тиомочевинное соединение $[Pt_2 ThioAcProp] Cl_2$ с содержанием платины 43.05% и серы 14.11%.

Если, наоборот, взять вместо ацетонитрильной соли Косса пропионитрильную соль K $[PtPropCl_3]$ и действовать на нее ацетонитрилом с целью получения смешанного пропио-ацетонитрильного комплекса, то вместо ожидаемого смешанного соединения $[PtPropAcCl_2]$ происходит вытеснение пропионитрила и одновременное замещение второго хлора ацетонитрилом, в результате чего образуется дваацетонитрильное соединение

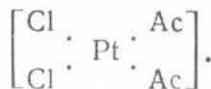


Анализ полученного в результате этой реакции дваацетонитрильного соединения дал такие цифры:

0.0760 г вещества дали 0.0425 г Pt
0.0859 " " 0.0479 " Pt
0.1041 " " 0.0848 " AgCl
0.0980 " " 7 мл N ₂ при 742 мм и 23°.

Для $[Pt_2 CH_3 CNCl_2]$ (м. в. — 348.21):
вычислено: % Pt — 56.06; % Cl — 20.36%; % N — 8.04;
найдено: % Pt — 55.92; % Cl — 20.15; % N — 8.04.
55.76

Определение методом Курнакова конфигурации полученного таким образом дваацетонитрильного соединения $[Pt(CH_3 CN)_2 Cl_2]$ показало, что это соединение имеет также цис-строение, поскольку тиомочевина вытесняет все четыре аддента из внутренней сферы и становится на их место с образованием продукта $[PtThio_4] Cl_2$. Реакция проводилась так же, как и в предыдущем случае, т. е. раствор тиомочевины был прибавлен на холода к тонко растертому исследуемому веществу, при непрерывном перемешивании реакционной смеси. В результате образовался характерный лимонно-желтый осадок тетратиомочевинного соединения $[PtThio_4] Cl_2$, что говорит о том, что исследуемое вещество имело действительно цис-конфигурацию



Анализ полученного при этом опыте тетратиомочевинного соединения дал следующие результаты:

0.1006 г вещества дали 0.0343 г Pt
0.0839 " 0.1346 " BaSO ₄

Для $[PtThio_4] Cl_2$ (м. в. — 570.57):
вычислено: % Pt — 34.24; % S — 22.47;
найдено: % Pt — 34.09; % S — 22.03.

Если бы наше соединение $[PtAc_2 Cl_2]$ имело транс-конфигурацию, то, как известно, при взаимодействии с тиомочевиной получилось бы смешанное соединение состава $[PtThio_2 Ac_2] Cl_2$, процентное содержание платины, в котором составляет 39.01, а серы 12.80.

Таким образом, мы видим, что вытеснение высшего нитрильного гомолога (пропионитрила) низшим гомологом — ацетонитрилом не влечет за собою никакой перестройки внутренней сферы комплекса и что и в этом случае нитрилы подчиняются общим закономерностям образования замещенных комплексов, т. е. дают цис-диамины; в этом отношении нитрилы, следовательно, в точности повторяют свойства аммиака и других аминов.

Соединения четырехвалентной платины с ацетонитрилом

Как было уже указано выше, реакция взаимодействия ацетонитрила с соединениями четырехвалентной платины идет значительно труднее, чем с комплексами платины двухвалентной.

Так, если взять 5 г хлороплатината натрия, растворить его в 50 мл воды, прибавить к раствору 5 мл ацетонитрила и нагревать смесь в течение 36 час. на водяной бане в колбе с обратно поставленным ходильником, то происходит реакция, в результате которой раствор из оранжевого становится желтым и на дне колбы образуется желтый кристаллический осадок. Полученный таким образом осадок был отфильтрован и тщательно промыт холодной, а затем горячей водой и спиртом. Высушенный на воздухе осадок оказался желтым кристаллическим веществом, не растворимым ни в воде, ни в спирте, ни в кислотах, ни в пиридине, ни в бензоле. Растворяется он легко только в щелочах. Под микроскопом осадок имеет вид шестиугольных пластинок. Вес вещества не изменяется при высушивании при 105° в течение 5 час.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0.2246 г	вещества	дали	0.1169 г Pt
0.1061 "	"	"	0.0545 " Pt
0.0829 "	"	"	0.0126 " Pt
0.1184 "	"	"	0.0615 " Pt
0.1222 "	"	"	0.0628 " Pt
0.0868 "	"	"	0.1821 " AgCl
0.1222 "	"	"	0.1934 " AgCl
0.3726 "	"	"	25 мл N ₂ , при 754 мм и 19°
0.1518 "	"	"	10.3 мл N ₂ , при 760 мм и 24°

В процентах это дает:

% Pt — 51.47;	% Cl — 37.67;	% N — 7.79
51.37;	37.13;	7.79
51.38		
51.94		
51.39		

Соотношение между количеством атомов платины, хлора и азота дает такую картину:



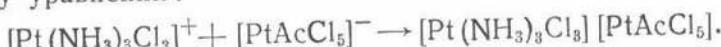
Предполагать, что это соединение является дваацетонитрильным производным четырехвалентной платины, нельзя, потому что для [PtAc₂Cl₄] при м. в. — 419.12: % Pt — 46.58; % Cl — 33.85; % N — 6.67.

Весьма возможно, что при таком продолжительном кипячении с водой произошло действительно омыление ацетонитрила до ацетата аммония по схеме (27):



молекулы которого при нагревании отщепляют аммиак; последний мог, вместо ацетонитрила, войти во внутреннюю сферу комплекса с образованием аммиакатов.

Если, таким образом, допустить, что образовался триамин четырехвалентной платины [Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl, то весьма возможно, что катион этого соединения [Pt(NH₃)₃Cl₃]⁺ мог дать малорастворимый осадок с аниономmonoацетонитрильного соединения, находящимся в растворе, согласно следующему уравнению:



Таким образом можно думать, что образующийся желтый кристаллический осадок, медленно выпадающий при продолжительном кипячении,

водного раствора хлороплатината натрия с ацетонитрилом, является сочетанием триамина четырехвалентной платины с моноацетонитрильным ее соединением и имеет указанный выше состав.

Действительно, для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3][\text{PtAcCl}_5]$ (м. в. — 766.18):

Вычислено: % Pt — 50.96; % Cl — 37.02; % N — 7.31

Найдено: % Pt — 51.47; % Cl — 37.13; % N — 7.79.

51.38

51.94

51.39

Однако, учитывая отклонение полученных цифр от теоретических (что особенно заметно для платины), а также невозможность определения молекулярного веса изучаемого вещества ввиду отсутствия подходящего растворителя, приходится сделать оговорку только лишь о вероятности данной реакции, но не о полной ее достоверности.

Возможно, конечно, что вследствие омыления нитрила здесь могут образоваться и чисто аммиачные соединения, например, такого типа: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3][\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]_2$, в которых процент платины и хлора несколько выше по сравнению с указанным выше соединением, соотношение же атомов в молекуле остается тем же. Действительно, для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3][\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ (м. в. — 742.24) и для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]_2$ (м. в. — 1013.36) получаются одни и те же цифры содержания платины, хлора и азота, а именно: % Pt — 52.6; % Cl — 38.2; % N — 7.5.

Таким образом, расшифровать с полной достоверностью состав и строение полученного соединения нам пока не удалось. Мы предполагаем в дальнейшем специально заняться этой реакцией и надеемся, что нам удастся внести большую ясность в вопрос о взаимодействии ацетонитрила с комплексными хлоридами четырехвалентной платины.

Кроме желтого осадка, состав которого нельзя считать расшифрованным, исследованию подвергался также и раствор, оставшийся в результате взаимодействия хлороплатината натрия с ацетонитрилом. Из этого раствора нам удалось выделить цезиевую соль, выпадающую в виде бледно-желтого кристаллического осадка, мало растворимого в холодной воде и хорошо растворимого в горячей. Под микроскопом цезиевая соль имеет вид иголок. Эта соль получается не вполне однородной, поэтому ее следует перекристаллизовать из горячей воды, перед тем как анализировать.

Анализ полученной таким образом цезиевой соли платоацетонитрилпентанхлорида $\text{Cs}[\text{PtAcCl}_5]$ дал следующие результаты:

0.0801	г вещества дали	0.0287	г Pt
0.0819	"	0.0291	" Pt
0.1281	"	0.0459	" Pt
0.0631	"	0.0223	" Pt
0.1281	"	0.1694	" AgCl
0.0631	"	0.0832	" AgCl
0.1735	"	4.5 мл N_2 , при 751 мм и 22°.	
0.0629	"	0.0209	г CsSO_4

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении таково:



для $\text{Cs}[\text{PtAcCl}_5]$ (м. в. — 546.36):

Вычислено: % Pt — 35.73; % Cl — 32.44; % N — 2.56; % Cs — 24.30

Найдено: % Pt — 35.83; % Cl — 32.71; % N — 2.96; % Cs — 24.38

35.53 32.77

35.86

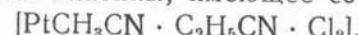
35.34

Из приведенных данных видно, что в отличие от двухвалентной платины, легко допускающей образование двуацетонитрильного соединения

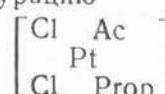
[PtAc₂Cl₂] или двупропионитрильного соединения [PtProp₂Cl₂], четырехвалентная платина несколько своеобразно реагирует с ацетонитрилом, давая только монозамещенный продукт. Таким образом, для платины, как указано выше, в связи с появлением новой координаты наблюдается снижение количества молекул ацетонитрила, находящегося во внутренней сфере, до одной молекулы, и четырехвалентная платина, таким образом, по отношению к ацетонитрилу повторяет свойства трехвалентных родия и иридия, имеющих также координационное число, равное 6.

Выводы

1. В результате взаимодействия ацетонитрильной соли Косса K [PtAcCl₃] с пропионитрилом получено смешанное пропионитрильно-ацетонитрильное соединение двухвалентной платины, имеющее состав



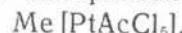
2. Доказано с помощью реакции Курнакова, что полученное смешанное соединение имеет цис-конфигурацию



3. При действии ацетонитрила на пропионитрильный аналог соли Косса K [PtPropCl₃] смешанного пропионатонитрильного соединения не образуется, а происходит вытеснение молекулы пропионитрила ацетонитрилом и образуется дваацетонитрильное соединение [PtAc₂Cl₂] цис-строения, что указывает на меньшую прочность связи пропионитрила с центральным ионом по сравнению со связью платины с ацетонитрилом.

4. При взаимодействии ацетонитрила с водным раствором хлорплатината натрия образуется главным образом два продукта, один из которых представляет, вероятно, аммиачное производное четырехвалентной платины, соединенное с моноацетонитрильным производным. Высказано предположение, что этому продукту можно приписать такой состав: [Pt(NH₃)₃ Cl₃] [PtAcCl₅].

Другой продукт, образующийся при этой же реакции, является моноацетонитрильным соединением четырехвалентной платины и имеет состав



5. В отличие от двухвалентной платины, легко допускающей внедрение двух молекул нитрила во внутреннюю сферу, четырехвалентная платина, подобно трехвалентным родию и иридию, присоединяет не более одной молекулы нитрила с образованием указанного выше монозамещенного продукта Me [PtAcCl₅].

6. Выделена цезиевая соль состава Cs [PtAcCl₅].

Поступило в редакцию 18 июля 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Чугаев, В. В. Лебединский. С. Р. 161, 565 (1916).
- Л. А. Чугаев, В. В. Лебединский. С. Р. 162, 43 (1916).
- В. В. Лебединский, В. А. Головня. Изв. Сект. платины АН СССР 16, 57–64 (1939).
- Patein. С. Р. 113, 80 (1891).
- K. Hoffman, G. Bugge. Ber. 40, 1772 (1907).
- В. В. Лебединский, В. А. Головня. Изв. Сект. платины АН СССР 18 (1940).
- L. Ramberg. Ber. 40, 2578 (1907).
- Л. А. Чугаев и П. Я. Теару. Ber. 47, 568 (1914).
- A. Werner, H. Müller. Z. anorg. Chem. 22, 110 (1900).
- E. F. Weinland, H. Schmidt. Z. anorg. Chem. 44, 41 (1905).
- В. В. Лебединский, И. А. Федоров. Изв. Сект. платины АН СССР 12, 88 (1935).
- В. В. Лебединский, П. В. Симановский. Изв. Сект. платины АН СССР 16, 53 (1939).
- Н. С. Курнаков. ЖРФХ 25, 565 (1893).