

А. Д. ГЕЛЬМАН, Е. Ф. КАРАНДАШОВА и Л. Н. ЭССЕН

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОБРОМОПИРИДИНОАММИНОПЛАТИНЫ В ТРЕХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМАХ

Для соединений типа $[a_1a_2\ x_1x_2\ Pt]$ координационная теория предсказывает существование трех пространственных изомеров. Синтез подобных соединений впервые осуществлен А. Д. Гельман [1] на примере $[C_2H_4NH_3ClBrPt]$ [1].

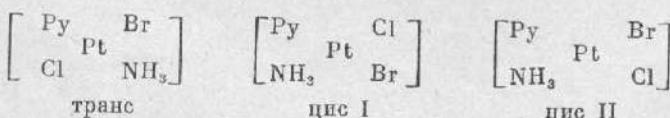
Однако этот случай не является характерным для соединений платины с координационным числом 4, так как в целом ряде работ Гельман было показано, что этилен проявляет при комплексообразовании повышенное транс-влияние и что платина в этих соединениях подобна четырехвалентной.

Поэтому мы поставили перед собой задачу получить три пространственных изомера комплексного соединения двухвалентной платины с наиболее типичными внутрисферными заместителями: пиридином, аммиаком, хлором и бромом, которые по транс-активности располагаются в такой ряд:



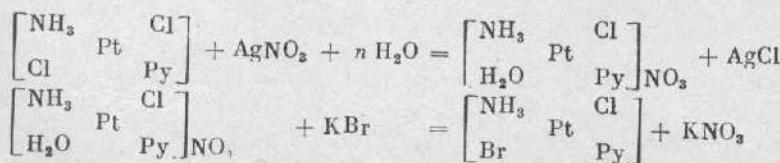
Руководящим принципом настоящей работы является закономерность транс-влияния, установленная академиком И. И. Черняевым [2]. Знание соотношений транс-активности различных заместителей дает возможность сознательно подойти к синтезу и позволяет предсказать пути получения изомерных форм данного соединения.

В данном случае для соединения $[Py\ NH_3\ Cl\ Br\ Pt]$ теоретически можно ожидать существования трех пространственных изомеров: одного — транс-конфигурации и двух — цис-конфигураций:

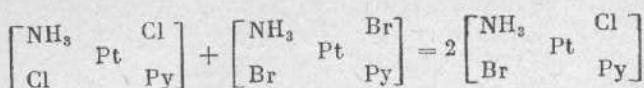


Получение транс-изомера теоретически возможно осуществить двумя путями:

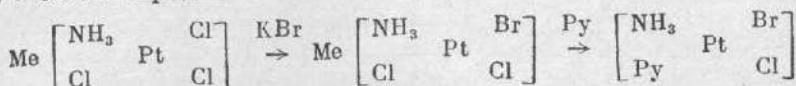
1) действием на транс-пиридинамминдихлороплатину рассчитанным количеством азотнокислого серебра, а затем бромистым калием



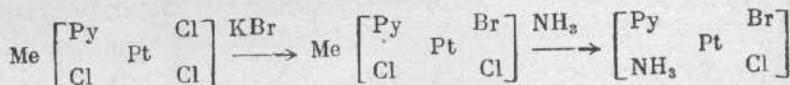
и 2) обменной реакцией между транс-пиридинамминдихлоридом и транс-пиридинамминдибромидом платины



Для цис-изомеров можно предсказать только по одному способу получения. Для получения цис-изомера I следует исходить из аммиачной соли Косса, действуя на нее вначале рассчитанным количеством бромистого калия, а затем пиридином.

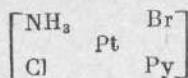


Для получения цис-изомера II следует исходить из пиридиновой соли Косса, действуя на нее вначале рассчитанным количеством бромистого калия, а затем аммиаком

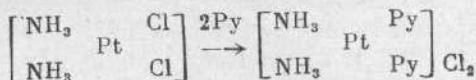


Предсказанные пути синтеза пространственных изомеров удалось осуществить экспериментально и исследованием их свойств показать, что каждый изомер обладает определенной индивидуальностью и может быть легко отличим от двух других.

Получение транс-изомера



Для получения транс-изомера в качестве исходного вещества берут соль Пейроне. При обработке ее пиридином образуется смешанный тетраминхлорид



Расщепление последнего соляной кислотой приводит к дихлориду транс-конфигурации



С этой целью к 1.7 г соли Пейроне прибавляют 3 мл пиридина (2 мл — избыток) и 50 мл воды. Эту смесь нагревают на плите до растворения. Охлажденный раствор фильтруют, затем к нему приливают 30 мл концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание в течение 2 час. в атмосфере углекислого газа. Выпавший желтый осадок после охлаждения отфильтровывают и промывают водой до полного удаления ионов хлора. Из фильтрата при кипячении с новой порцией кислоты вновь выпадает такой же осадок, который также отфильтровывают и промывают.

После перекристаллизации из горячей воды вещество высушивают в экзикаторе над хлористым кальцием и анализируют.

Для определения платины к навеске вещества, помещенной в кварцевый тигель, прибавляют 3—4 капли 25%-ной серной кислоты. Осторожным

нагреванием эту кислоту удаляют. Тигель прокаливают в течение 15 мин. при красном калении и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

0.0920 г вещества дали 0.0496 г Pt
0.0927 г » 0.0500 г Pt

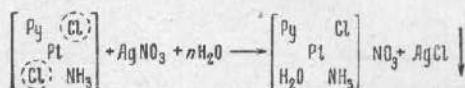
Найдено: Pt — 53.91%; 53.94%

Вычислено для $[\text{PyNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}]$: Pt — 53.89%

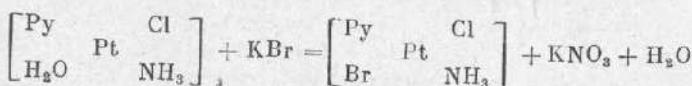
Полученное вещество является транс-пиридинамминдихлороплатиной. Для перехода от него к транс-пиридинамминхлоробромплатине, т. е. требуемому изомеру, необходимо удалить из внутренней сферы молекулы один из атомов хлора и заменить его атомом брома.

1-й способ. В пиридинамминдихлорплатине связь атомов хлора с Pt вследствие транс-влияния очень лабильна, и один из них может быть легко замещен группой NO_3^- при действии рассчитанного количества AgNO_3 .

Нитратная группа не в состоянии удержаться в транс-положении к такому довольно сильно лабилизирующему заместителю, как хлор, и уступает свое место во внутренней сфере молекуле воды, что приводит к образованию комплексного катиона.



Введение в раствор ионов брома приводит к замещению молекулы воды на бром и выделению в осадок транс-пиридинамминхлоробромплатины — первого изомера



0.6310 г сухого дихлорида растворяют в 500 мл горячей воды. К горячему раствору прибавляют рассчитанное количество AgNO_3 (0.2961 г). Сразу же по прибавлении раствора AgNO_3 выпадает белый творожистый осадок AgCl ; раствор некоторое время нагревают на водяной бане, затем после отстаивания в темном месте осадок AgCl отфильтровывают, а к фильтрату прибавляют строго по расчету бромистый калий (0.2074 г). При этом образуется желтый кристаллический осадок.

При перекристаллизации кристаллического осадка из горячей воды и медленном охлаждении из раствора выпадают длинные красивые ярко-желтые иглы. Синтез воспроизведен три раза. Анализы полученного продукта на платину и сумму галогенов дали следующие результаты:

0.0932 г вещества дали 0.0445 г Pt
0.0975 г » 0.0467 г Pt

0.0845 г » 0.0404 г Pt

Найдено: Pt 47.75%; 47.90%; 47.81%

Вычислено для $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$: Pt — 48.01%

0.0899 г вещества дали 0.0735 г $\text{AgCl} + \text{AgBr}$

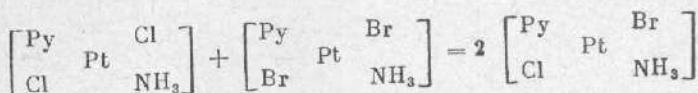
0.0880 г » 0.0728 г $\text{AgCl} + \text{AgBr}$

Найдено: Cl + Br — 28.49%; 28.82%

Вычислено для $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$: Cl + Br — 28.38%.

Определение галогенов проводили методом спекания с содой и выделением в осадок хлористого и бромистого серебра при действии ляписа. Этот метод применялся и во всех последующих случаях.

2-й способ. Транс-изомер также получен обменной реакцией между транс-пиридинамминдихлороплатиной и транс-пиридинамминдибромоплатиной



К горячему раствору дихлорида прибавляют рассчитанное количество пиридинамминдибромида платины, полученного расщеплением смешанного тетрамина бромистоводородной кислотой, и все нагревают до полного растворения. При медленном охлаждении выделяются ярко-желтые игольчатые кристаллы, по внешнему виду совершенно такие же, как и полученные первым способом.

0,0918 г вещества дали 0,0440 г Pt
0,0792 г » 0,0380 г Pt

Найдено: Pt — 47,93%; 47,98%

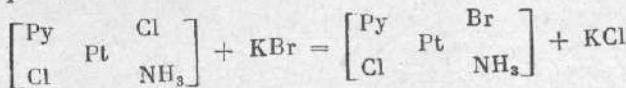
0,0902 г вещества дали 0,0744 г $\text{AgCl} + \text{AgBr}$

Найдено: Cl + Br — 28,74%

Вычислено для $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$: Pt — 48,01%; Cl + Br — 28,38%.

Кроме вышеуказанных способов транс-изомер получен еще двумя способами, не применявшимися ранее вследствие того, что получение вещества в чистом виде по этим способамказалось невозможным.

Здесь имеется в виду, во-первых, получение транс-изомера из транс-пиридинамминдихлорида при непосредственном взаимодействии с одной молекулой бромистого калия согласно уравнению

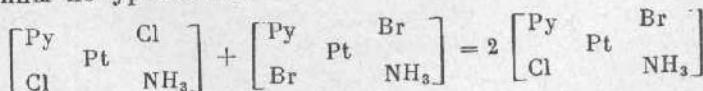


В этой реакции интересно то, что она протекает совершенно гладко с образованием индивидуального химического соединения без заметных примесей дибромпроизводного $[\text{PyNH}_3\text{Br}_2\text{Pt}]$ и дихлорпроизводного $[\text{PyNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}]$.

Казалось бы, что, согласно принципу транс-влияния, прямая реакция замещения даже при действии теоретического количества бромида калия не должна заканчиваться обменом только одного атома хлора на бром.

Большая подвижность хлора, стоящего против брома в $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$, должна привести к образованию примеси дибромида $[\text{PyNH}_3\text{Br}_2\text{Pt}]$.

Отсутствие этого явления дает возможность сделать вывод, что образующийся в растворе транс-пиридинамминдибромид и транс-пиридинамминдихлорид реагируют с образованием транс-пиридинамминхлоробромоплатины по уравнению



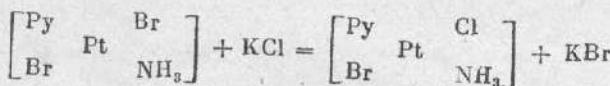
Чистый продукт образуется только в результате 4—5-часового нагревания реагирующей смеси на водяной бане. 0,8181 г транс-пиридинамминдихлорида растворяют в горячей воде (объем около 700 мл) и сюда прибавляют 0,2689 г бромида калия.

Раствор нагревают на водяной бане в течение 4—5 час. При медленном охлаждении из раствора выделяются красивые кристаллы призмати-

ческой формы, по окраске более яркие, чем исходный диаминдихлорид, но совершенно такие же, как полученные первыми двумя путями.

0.0975 г вещества дали 0.0468 г Pt
0.0932 г » » 0.0446 г Pt
0.0944 г » » 0.0455 г Pt
0.1269 г » » 0.0611 г Pt
Найдено Pt: 48.00%; 47.86%; 48.20%; 48.14%
0.1037 г вещества дали 0.0846 г AgCl + AgBr
0.1086 г » » 0.0883 г AgCl + AgBr
Найдено: Cl + Br — 28.44%; 28.35%
Вычислено для [PyNH ₃ ClBrPt]: Pt — 48.01%; Cl + Br — 28.38%

Второй из впервые осуществленных путей синтеза заключается во взаимодействии транс-диаминдибромоплатины [PyNH₃Br₂Pt] с хлористым калием по уравнению



При проведении этой реакции, так же как и предыдущей, для получения [PyNH₃ClBr₂Pt] в чистом виде необходимо добиваться установления химического равновесия, т. е. нагревать реагирующие растворы на водяной бане в течение 4—5 час.

Кроме того, в последнем случае чистый продукт получается только при пятикратном избытке хлористого калия по сравнению с рассчитанным количеством.

При соблюдении этих условий реакция протекает гладко и приводит к образованию индивидуального химического соединения без примеси дихлор- и дигромпроизводных.

Транс-диаминдибромоплатина для этой реакции получалась следующим образом: к 5.75 г соли Пейроне прибавляют 11.5 мл пиридина 5.5 мл — избыток) и разбавляют до 100 мл водой.

Раствор нагревают до полного растворения, затем фильтруют и к фильтрату прибавляют 20 мл бромистоводородной кислоты, после чего раствор нагревают минут 10—15 в атмосфере CO₂. В результате выпадает кристаллический ярко желтый осадок, который отфильтровывают и тщательно промывают водой. К фильтрату прибавляют еще 20 мл HBr. После непрерывного кипячения снова выпадает осадок, который также отфильтровывают и промывают. После перекристаллизации из горячей воды вещество высушивают и анализируют.

0.0811 г вещества дали 0.0350 г Pt
0.0839 г » » 0.0358 г Pt
Найдено: Pt — 43.16%; 43.03%
Вычислено для [PyNH ₃ Br ₂ Pt]: Pt — 43.20%

0.5080 г полученного транс-пиридинамминдибромоплатины растворяют в 400 мл горячей воды. К раствору прибавляют 0.4198 г хлористого калия (из расчета 5 молекул KCl на 1 молекулу дигромида). Нагревание при 80—90° продолжают около 4 час.

При медленном охлаждении (~2 часа) из раствора выделяются красивые желтые кристаллы в виде игл, совершенно такие же, как полученные предыдущими способами.

Анализ сухого вещества дал следующие цифры:

0.0869 г вещества дали 0.0415 г Pt

0.0718 г » 0.0343 г Pt

0.0850 г » 0.0408 г Pt

Найдено: Pt — 47.76%; 47.77%; 48.00%

0.0892 г вещества дали 0.0736 г $\text{AgCl} + \text{AgBr}$

Найдено: Cl + Br — 28.76%

Вычислено для $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$: Pt — 48.01%; Cl + Br — 28.38%

Растворимость определялась при температуре 20.1—20.2°. Растворы фильтровались через вату и выпаривались в сушильном шкафу при 80—90°. Пробы брались через 3 часа после погружения сосуда в термостат.

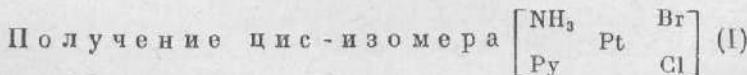
Растворимость полученного транс-изомера при 20° равна 0.0192 г сухого вещества в 100 г раствора.

Определена также электропроводность транс-пиридинамминхлоробромплатины. Благодаря малой растворимости вещества удалось измерить электропроводность при разведении 5000 л/моль и только через 3 часа после начала растворения. Вещество подвергается довольно значительной гидратации с течением времени.

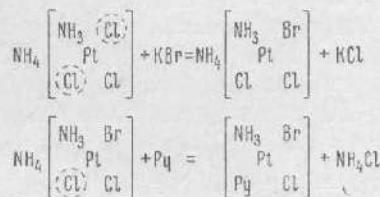
Электропроводность при 25°

v	5000	10 000	20 000 л/моль
μ	89.65	140.4	288.4 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Получение цис-изомеров



Для получения цис-изомера (I) мы исходили из аммиачной соли Косса. Синтез проводили в соответствии с теоретически предсказанным методом:



В моноаммине Косса хлор, расположенный в транс-положении к аммиаку, закреплен наиболее прочно, и легко замещаться на бром способны только транс-хлоры. После замещения одного из них бромом при действии KBr связь второго хлора с платиной становится еще более лабильной, и он уступает свое место пиридину, что приводит к образованию $[\text{PyBrNH}_3\text{ClPt}]$ — первого цис-изомера.

Исходный продукт — аммиачная соль Косса — готовилась в точном соответствии с методикой, ранее предложенной А. Д. Гельман [3].

К 20 г соли Пейроне $[(\text{NH}_3)_2\text{ClPt}]$ прибавлялось 200 мл концентрированной соляной кислоты и 400 мл воды, и раствор кипятился в колбе с обратным холодильником в течение 5—6 час. до тех пор, пока не прекратится выделение соли Пейроне при охлаждении раствора.

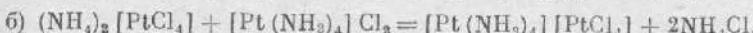
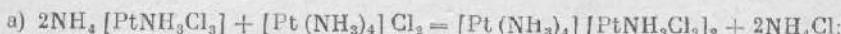
Охлажденный и профильтрованный в случае надобности раствор соли Косса переносился в фарфоровую чашку и выпаривался на водяной бане досуха до полного удаления HCl. После этого сухой остаток растворялся в возможно меньшем объеме горячей воды, слегка подкисленной HCl, и фильтровался. Фильтрат по охлаждении выделял красивые темнооранже-

вые кристаллы аммиачной соли Косса. Кристаллы отсасывались на буюхнеровской воронке и промывались эфиром.

Однако не всегда так гладко происходило получение соли Косса, синтез которой мы повторяли много раз.

Часто соль Косса получалась с примесью хлороплатинита аммония. В таких случаях выделение чистого продукта проводилось или перекристаллизацией из спирта или действием хлорида первого основания Рейзе на загрязненную хлороплатинитом соль Косса. Перекристаллизацию из спирта проводят следующим образом: в стаканчик с небольшой порцией соли Косса приливают немного кипящего спирта, раствор быстро отфильтровывают и охлаждают на льду. К остатку приливают новую порцию кипящего спирта, тоже отфильтровывают и приливают к охлажденному фильтрату. Экстрагирование спиртом продолжают до тех пор, пока спиртовой раствор не перестает окрашиваться. Из фильтрата, охлаждаемого льдом, выпадают красивые желтые кристаллы в виде пластинок (под микроскопом). При перекристаллизации таким способом ни в коем случае нельзя длительно нагревать спиртовой раствор во избежание потемнения.

Соль Косса следует сушить в течение дня на воздухе, а затем не менее недели в эксикаторе над хлористым кальцием, так как она очень медленно теряет всю кристаллизационную воду. Для отделения соли Косса от примеси хлороплатинита мы проводили следующие реакции: на раствор загрязненной соли Косса мы действовали хлоридом первого основания Рейзе и получали смесь двух солей: $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ и зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, которые получаются вследствие следующих реакций:



При растворении в горячей воде смеси этих солей соль Магнуса остается в осадке, а соль $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ переходит в раствор. Фильтрованием соль Магнуса отделяют, а фильтрат упаривают и из него получают оранжевые кристаллы соли $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$.

При действии на горячий раствор этой соли рассчитанного количества хлороплатинита калия осаждается соль Магнуса, а калиевая соль Косса находится в растворе



Соль Магнуса отфильтровывают, а из упаренного фильтрата выделяют соль Косса. После перекристаллизации из горячей воды соль сушат в эксикаторе и анализируют.

При восстановлении хлороплатината аммония щавелевокислым аммиаком до хлороплатинита аммония при добавлении аммиака нам удалось несколько раз выделить соль Косса.

Обычно это получалось, когда аммиак прибавляли в избытке. Нам не удалось, правда, найти строго определенных условий, необходимых для получения соли Косса в чистом виде, но, повидимому, в дальнейшем это можно будет осуществить. Этот путь намного облегчил бы получение такой труднодоступной соли, как соль Косса.

Данные анализа соли Косса:

0.1015 г вещества дали 0.0575 г Pt

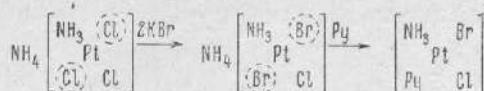
0.0959 г » » 0.0543 г Pt

0.0765 г » » 0.0433 г Pt

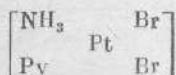
Найдено: Pt — 56.65%; 56.62%; 56.60%

Вычислено для $NH_4[PtNH_3Cl_3] \cdot 1/2 H_2O$: Pt — 56.65%

Вначале мы намерены были осуществить синтез первого цис-изомера действием двух молекул KBr на соль Косса, а затем действием пиридина на полученный дигромид.



Но анализы полученного продукта давали в этом случае результаты, заниженные на 2—2.5 %. Видимо, в этом случае помимо цис-изомера получается примесь дигромпроизводного



При действии же одной молекулы KBr, наоборот, результаты анализов были завышены на 1.1—1.2 %. При прибавлении 1 молекулы KBr + 5 % избытка получалось расхождение в 0.8—0.9 % (ниже теоретического). Чистый продукт получался только при действии 1 мол. + 1 % избытка KBr на 1 молекулу соли Косса (при расчетах учитывалось содержание воды в соли Косса).

Синтез проводился следующим образом: 2.0017 г аммонийной соли Косса растворялись в минимальном количестве воды, слабо подкисленной соляной кислотой (раствор в случае необходимости фильтруют). К раствору соли Косса было прибавлено 0.6962 г KBr (1 мол. + 1 % избыток). После прибавления KBr раствор нагревался и одновременно упаривался на водяной бане 45—50 мин. Цвет раствора при этом становился более темным. Упаривание приводит к уменьшению объема, что в дальнейшем способствует лучшему выделению осадка.

Более длительное нагревание не рекомендуется во избежание получения примеси дигромида.

По охлаждении раствора до комнатной температуры было прибавлено по каплям при перемешивании рассчитанное количество пиридина, причем вскоре выпадает осадок. По истечении 2—2.5 часа осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой, подкисленной HCl.

Фильтрат обычно бывает окрашен в желтый цвет, что указывает на неполноту осаждения. Поэтому к фильтрату добавляют еще 2—3 капли пиридиана и через 1—1½ часа отфильтровывают вновь выпавший осадок. Иногда к этому фильтрату приходится добавлять пиридин, и при этом опять выпадает осадок.

Полученные осадки каждый в отдельности перекристаллизовывают из горячей воды и сушат вначале на воздухе, а затем в экскаторе.

При анализе третьей порции осадка были получены заниженные результаты. Видимо, в этой порции изомера имеется примесь дипиридинового производного.

При анализе сухого вещества получены следующие результаты:

0.0899 г вещества дали 0.0427 г Pt
0.0849 г » » 0.0408 г Pt
0.0860 г » » 0.0414 г Pt
0.0952 г » » 0.0455 г Pt

Найдено: Pt — 48.03%; 48.06%; 48.14%; 47.91%

0.1004 г вещества дали 0.0829 г AgCl + AgBr

0.0928 г » » 0.0753 г AgCl + AgBr

Найдено: Cl + Br — 28.79%; 28.29%

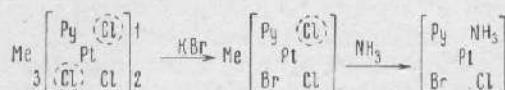
Вычислено для [PyBrNH₃ClPt]: Pt — 48.01%; Cl + Br — 28.38%

Определение растворимости полученного продукта проводилось так же, как и для транс-изомера. Средняя растворимость его в воде при 20° равна 0.184 г сухого вещества в 100 г раствора. Определение молекулярной электропроводности изомера при 25° показало, что соединение является типичным неэлектролитом цис-конфигурации.

ν	1000	2000	4000 л/моль
μ	29.41	31.6	51.36 ом ⁻¹ ·см ²

Получение цис-изомера $\left[\begin{smallmatrix} \text{Py} & & \text{Br} \\ & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right]$ (II)

Теоретически нам представлялось возможным получить цис-изомер (II), исходя из пиридиновой соли Косса



В пиридиновой соли Косса хлор (2) закреплен прочно вследствие малой транс-направляющей способности пиридина. Поэтому при действии бромистого калия только хлор-1 или хлор-3 способны заместиться на бром, а затем хлор, стоящий против брома, замещается пиридином.

В результате этих последовательных замещений должна получиться хлоропиридинобромоаммиоплатина цис-конфигурации, т. е. цис-изомер (II).

Намечая пути синтеза, мы не учли влияния, которое может оказывать на проведение реакции ион, находящийся во внешней сфере молекулы соли Косса.

В качестве исходного вещества для первого опыта мы взяли соль Косса с ионом пиридония во внешней сфере — $\text{PyH}[\text{PtPyCl}_3]$.

Пиридоневую соль Косса $\text{PyH}[\text{PtPyCl}_3]$ получают кипячением водного раствора хлороплатинита калия с солянокислым пиридином (10 г K_2PtCl_4 + 6—7 мл PyHCl), согласно методике А. Д. Гельман.

При кипячении раствора хлороплатинита с нейтральным PyHCl через короткое время образуется значительное количество желтого осадка дипиридинового производного $[\text{Pt}(\text{PyCl})_2]$. Для увеличения выхода соли Косса взят не нейтральный солянокислый пиридин, а слегка подкисленный, так как пиридоневая соль Косса $\text{PyH}[\text{PtPyCl}_3]$ меньше гидролизуется в кислой среде, и образующийся при гидролизе $[\text{Pt}(\text{PyCl})_2]$ выделяется в незначительном количестве. $[\text{Pt}(\text{PyCl})_2]$ отделяют фильтрованием охлажденного раствора, а фильтрат упаривают почти досуха на водяной бане. Затем этот остаток обрабатывают спиртом. При охлаждении спиртового раствора льдом выделяется оранжевый осадок соли Косса, который отфильтровывают и высушивают.

Для проведения синтеза пиридиновая соль Косса была растворена в минимальном количестве воды, подкисленной HCl . Выпадающий при этом осадок дипиридинихлорида отфильтровывают. К прозрачному раствору желтого цвета прибавляют рассчитанное количество KBr . После этого раствор нагревают на водяной бане 45 мин. Цвет его остается желтым. По охлаждении до комнатной температуры прибавляют аммиак (25%-ный раствор) на 2 капли больше рассчитанного количества. Выпавший осадок бледно-желтого цвета отфильтровывают, промывают, высушивают и анализируют.

0.0813 вещества дали 0.0343 г Pt, т. е. 42.19% вместо 48.01%

В данном случае выделилось дипиридиновое производное, которое, повидимому, выпало при прибавлении аммиака (подщелачивание раствора вызвало гидролиз РуH⁺-иона; пиридин из внешней сферы перешел во внутреннюю и встал вместо аммиака).

Таким образом, из пиридиновой соли Косса РуH[PtPyCl₃] не удалось получить цис-изомер. В качестве исходного вещества необходимо было взять пиридиновую соль Косса, имеющую во внешней сфере K⁺, а не РуH⁺.

Получение калиевой соли Косса K[PtPyCl₃]. К раствору пиридиновой соли Косса РуH[PtPyCl₃], полученной вышеописанным способом, приливают раствор хлорида первого основания Рейзе. Протекающая при этом реакция может быть выражена следующим уравнением:



Соль [Pt(NH₃)₄][PtPyCl₃]₂ в холодной воде трудно растворима и выпадает в осадок, который отфильтровывают и сушат. Затем осадок растворяют в горячей воде и к раствору прибавляют точно рассчитанное количество хлороплатината калия.

В результате реакции выпадает осадок зеленой соли Магнуса, а калиевая соль Косса остается в растворе.

Соль Магнуса отфильтровывают, а фильтрат упаривают, и из него выделяется калиевая соль Косса. Перекристаллизованную из горячей воды соль сушат и анализируют.

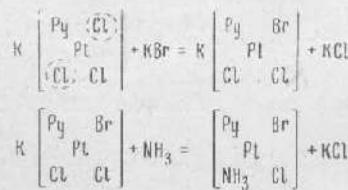
0.0697 г вещества дали 0.0397 г Pt + K₂SO₄

0.0830 г » » 0.0543 г Pt + K₂SO₄

Найдено: Pt + K₂SO₄ — 65.40%; 65.42%

Вычислено для K[PtPyCl₃]₂·1/2 H₂O: Pt + K₂SO₄ — 65.35%

Получение цис-изомера. Аналогично получению первого цис-изомера мы и в данном случае вначале проводили реакцию взаимодействия пиридиновой соли Косса с бромистым калием из расчета на 1 мол. K[PtPyCl₃] 1 мол. + 1% избыток KBr. Но анализ полученного продукта дал завышенные по сравнению с теорией цифры (Pt : 49.5%; 49.2% вместе 48.01%). Чистый продукт получился только при строгом соблюдении соотношения: на 1 мол. соли Косса 1 мол. KBr.



0.7347 г пиридиновой соли Косса были растворены в пебольшом объеме слегка подкисленной воды. Раствор был профильтрован и к нему добавлено рассчитанное количество (0.2039 г) бромистого калия. Раствор нагревался на водяной бане в течение 45 мин., причем желтая окраска раствора приняла красноватый оттенок.

По охлаждении раствора до комнатной температуры был добавлен по каплям при размешивании аммиак (20%-ный раствор) на 2—3 капли больше рассчитанного объема.

Осадок появился через некоторое время после прибавления аммиака. После того как появился осадок, раствор был оставлен при комнатной температуре на 2 часа и время от времени помешивался. По охлаждении льдом

осадок был отфильтрован, а фильтрат упарен. Из фильтрата выделилось еще некоторое количество осадка.

Полученный продукт два раза был перекристаллизован из горячей воды и высушен.

Многократная перекристаллизация необходима для того, чтобы отмыть ионы K^+ , которые адсорбируются осадком и мешают при анализе.

0.0557 г вещества дали 0.0268 г Pt
0.0582 г » 0.0282 г Pt
0.0850 г » 0.0407 г Pt

Найдено: Pt — 48.41%; 48.37%; 47.88%

Вычислено для [PyC₁NH₃BrPt]: Pt — 48.01%

0.0913 г вещества дали 0.0256 г AgCl + AgBr

0.0893 г » 0.0734 г AgCl + AgBr

Найдено: Cl + Br — 28.87%; 28.50%

Вычислено для [PyC₁NH₃BrPt]: Cl + Br — 28.38%

Растворимость полученного вещества при 20° равна 0.1450 г сухого вещества в 100 г раствора.

Измерение электропроводности при 25° показало, что соединение является типичным неэлектролитом цис-конфигурации.

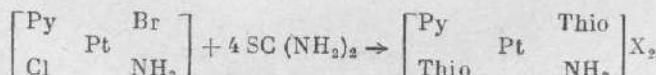
ν	1000	2000	4000 л/моль
μ	23.83	33.52	55.97 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Для доказательства строения трех изомеров мы воспользовались закономерностью Н. С. Курнакова [4].

Реакцию с тиомочевиной проводят согласно указаниям А. А. Гринберга [5].

При действии тиомочевины на осадок транс-изомера в воде, чуть подкисленной уксусной кислотой, при очень слабом нагревании и постоянном размешивании осадок переходит в бесцветный раствор. Прибавление к охлажденному раствору крепкой соляной кислоты вызывает выпадение дитиомочевинного производного белого цвета, что подтверждает транс-конфигурацию изомера.

Тиомочевина для проведения этой реакции берется из расчета: на 1 мол. изомера 4 мол. тиомочевины.

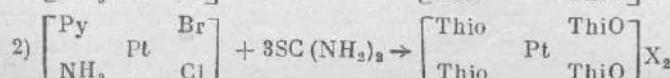
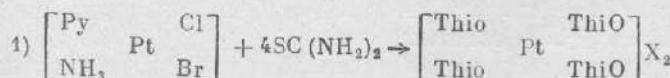


Анализ полученного вещества дает содержание платины 34.97%.

Вычислено для [PtPyNH₃(Thio)₂]ClBr: Pt — 34.94%.

При действии тиомочевины на осадок цис-изомера в воде, подкисленной CH₃COOH, при слабом нагревании и помешивании в обоих случаях осадок легко переходит в светло-желтый раствор.

Прибавление к охлажденному раствору крепкой соляной кислоты вызывает немедленное выделение характерного осадка тетратиомочевинного соединения платины в виде зеленовато-желтых блестящих иголочек



При анализе продукта, полученного из цис-изомера (I), найдено: Pt — 34.55%.

При анализе продукта, полученного из цис-изомера (II), найдено: Pt — 34.73%.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$: Pt — 34.23%.

Обе эти реакции подтверждают цис-конфигурацию изомеров.

Наиболее характерные свойства изомеров представлены в таблице.

Состав Свойства	$[\text{Py} \quad \text{Pt} \quad \text{Br}]$ Cl NH ₃	$[\text{Py} \quad \text{Pt} \quad \text{Cl}]$ NH ₃ Br	$[\text{Py} \quad \text{Pt} \quad \text{Br}]$ NH ₃ Cl
Внешний вид	Кристаллы призматической формы лимонно-желтого цвета	Кристаллы ромбической формы бледно-желтого цвета	Мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета
Оптические константы	$N_g > 1.776$ $N_m \approx 1.776$ $N_p = 1.557$	$N_g > 1.776$ $N_m = 1.730$ $N_p = 1.635$	$N_g > 1.776$ $N_m = 1.762$ $N_p = 1.638$
Растворимость в воде при 20°C	0.019 г в 100 г раствора	0.184 г в 100 г раствора	0.145 г в 100 г раствора
Электропроводность при 25°C	$v = 5000 \mu = 89.65$ $\sim 10000 \quad 140.4$ $20000 \quad 288.4$	$v = 1000 \mu = 29.11$ $2000 \quad 31.6$ $4000 \quad 51.36$	$v = 1000 \mu = 23.89$ $2000 \quad 33.52$ $4000 \quad 55.96$
Отношение к кипению в кипиляре на воздухе	Разлагается ок. 224°	Разлагается ок. 200°	Разлагается ок. 165°
Отношение к тиомочевине	Образуется $[\text{Py} \quad \text{Thio}]_{X_2}$ Thio NH ₃	Образуется $[\text{Thio} \quad \text{Thio}]_{X_2}$ Pt Thio	Образуется $[\text{Thio} \quad \text{Thio}]_{X_2}$ Pt Thio

ВЫВОДЫ

1. Впервые получена хлоробромопиридинаммионплатина в трех изомерных формах.

2. Исследованы свойства полученных изомеров.

Поступило в редакцию
31 декабря 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Гельман. ДАН СССР 38, 9 (1943).
2. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 5, 118 (1927).
3. А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. М.—Л., 1945.
4. Н. С. Курнаков. ЖРХО 25, 505 (1893).
5. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины, вып. 6, 132 (1928).