

А. В. БАБАЕВА и М. А. МОЯГИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ  
С АЦЕТОКСИМОМ

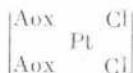
Первые сведения о комплексных соединениях металлов с монооксимами относятся к 1897 г., когда были выделены соединения одновалентной меди с ацетоксисом, бензофенонооксисом и бензальдоксисом [1]. Позднее были синтезированы соединения марганца, железа, никеля, меди с формальдоксисом [2], палладия, никеля и платины с салицилальдоксисом [3], кобальта, никеля, меди с рядом других альдоксисов [4]. Л. А. Чугаев [5], получивший и исследовавший соединения кобальта, никеля, палладия и платины с диоксисами, имеющие применение в аналитической практике, синтезировал также и комплексные соединения платины и палладия с ароматическими монооксисами с третичным азотом, образующими циклы с центральным атомом. Относительно комплексных соединений с монооксисами алифатического ряда Л. А. Чугаев [6] писал, что они мало устойчивы как по отношению к термическим воздействиям, так и по отношению к различным химическим реагентам и особенно к воде. Чрезвычайно неустойчивы в присутствии воды кетоксисные соединения. При попытках синтезировать кетоксисные соединения кобальта, никеля и двухвалентной меди удалось выделить только два ацетоксисных соединения. Именно:



(Aox — ацетоксим  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C} \end{array}$  CNOH). Эти соединения разлагались уже от ничтожных следов влаги.

Также, повидимому, считали неустойчивыми и монооксисные соединения платиновых металлов, так как несмотря на то, что для платины получено большое количество разнообразных комплексных соединений, монооксисные соединения этих металлов получены не были.

В одной из наших предыдущих работ [7], направленной на получение до того времени невыделенного цис-дихлородигидроксиламина платины, пришлось вести реакцию в ацетоновом растворе. Мы выделили  $[(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl})_2\text{Pt}]$  и доказали его цис-конфигурацию. В процессе работы было наблюдано образование нового соединения, которое оказалось цис-дихлородиацетоксиплатиной



Получение этого соединения в виде хорошо оформленных кристаллов из водного раствора указывало на возможность синтеза комплексных соединений двухвалентной платины с монооксимами жирного ряда, и мы решили заняться изучением этих соединений, надеясь обнаружить какие-либо особенности в их поведении, интересные для теории комплексных соединений и для их практического применения.

Оказалось, что аналогично хорошо изученным соединениям двухвалентной платины с различными аминами типа диаминов ацетоксис образует два ряда геометрически изомерных диацетоксисных соединений двухвалентной платины, довольно устойчивых в обычных условиях, растворимых в воде, ацетоне и в водоацетоновых смесях. Так, были получены изомерные дихлородиацетоксисы, дигромодиацетоксисы и динитро-диацетоксисы двухвалентной платины\*.

Цис-дихлородиацетоксисплатина  $\left[ \begin{array}{cc} \text{Aox} & \text{Cl} \\ & \text{Pt} \\ \text{Aox} & \text{Cl} \end{array} \right]$  выделяется в виде желтого кристаллического осадка при нагревании на водяной бане в течение нескольких минут смеси растворов хлороплатинита калия и ацетоксиса, взятых в стехиометрических количествах. Выход сырого продукта 96% от теории. Кристаллы дихлородиацетоксисплатины растворимы в воде, ацетоне и в водоацетоновых смесях, из которых их и перекристаллизовывают. На воздухе кристаллы постепенно мутнеют. Температура разложения 170—175° С.

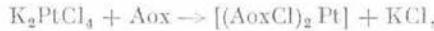
Анализ вещества:

0,1042 г вещества дали 0,0491 г Pt, что составляет 47,12%
0,0986 г      »      0,0465 г Pt      »      47,16%
0,1078 г      »      0,0508 г Pt      »      47,12%
0,1159 г      »      0,0547 г Pt      »      47,19%
0,1211 г      »      0,0825 г AgCl »      »      17,29% Cl
0,1932 г      »      0,1307 г AgCl »      »      16,72% Cl

Вычислено для  $[(\text{Aox Cl})_2 \text{ Pt}]$ : Pt — 47,36%; Cl — 16,84%

Кристаллы  $[(\text{Aox Cl})_2 \text{ Pt}]$  (фиг. 1) относятся к ромбической сингонии. Показатели преломления:  $\text{Ng} = 1,676$ ,  $\text{Np} = 1,606$  \*\*. Магнитная восприимчивость  $\chi = -0,374 \cdot 10^{-6}$ \*\*\*.

Так как соединение получается по реакции:



то оно должно иметь, согласно известной закономерности Пейроне, цис-конфигурацию, которая и подтверждена тиомочевинной реакцией Н. С. Куриакова. Тиомочевина вытесняет все четыре заместителя из внутренней сферы комплекса, переводя его в тетратиомочевинаплатохлорид  $[\text{Pt 4 Thio}] \text{ Cl}_2$ .

Анализ этого соединения:

0,0679 г вещества дали 0,0233 г Pt, что составляет 34,29%
0,0555 г      »      0,0189 г Pt      »      34,05%

Для  $[\text{Pt 4 Thio}] \text{ Cl}_2$  вычислено Pt — 34,24%

\* В синтезе этих соединений принимала участие студентка химического факультета МГУ С. С. Дюдина.

\*\* Эти определения, как и все последующие, произведены Э. Е. Буровой.

\*\*\* Определено В. И. Беловой.

Цис-дихлородиацетоксиплатина растворима в растворе едкого калия с образованием  $[Aox\ Cl\ (CH_3)_2\ CNO\ Cl\ Pt]K$ . Это соединение было выделено в виде платотетрамминовой соли  $[Aox\ Cl\ (CH_3)_2\ CNO\ Cl\ Pt]_2\ [Pt\ 4\ NH_3]$ , нерастворимой в спирте и ацетоне, но растворимой в воде. Кристаллы последнего соединения имеют светло-желтую окраску и форму объемистых иглок.

Анализ соединения:

0,0783 г вещества дали 0,0425 г Pt, что составляет 54,28%
0,0900 г      »      » 0,0482 г Pt      »      » 53,55%
3,0671 г      »      » 0,0362 г Pt      »      » 53,92%
0,4375 г      »      » 0,0731 г AgCl      »      » 43,14% Cl
0,4287 г      »      » 0,0693 г AgCl      »      » 43,30% Cl

Вычислено для  $[Aox\ Cl\ (CH_3)_2\ CNO\ Cl\ Pt]_2\ [Pt\ 4\ NH_3]$ : Pt — 53,91%; Cl — 43,06%

Избыток водного раствора аммиака при нагревании на водяной бане переводит цис-дихлородиацетоксиплатину в



Это соединение выпадает в виде белого мелкокристаллического осадка. Оно нерастворимо в воде, но растворимо в ацетоне. Кристаллы имеют форму октаэдров.

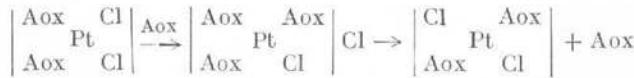
0,0643 г вещества дали 0,0320 г Pt, что составляет 49,77%
0,0454 г      »      » 0,0226 г Pt      »      » 49,78%
0,0765 г      »      » 0,0282 г AgCl      »      » 9,47% Cl
0,1035 г      »      » 0,0383 г AgCl      »      » 9,15% Cl

Вычислено для  $[Aox\ Cl\ (CH_3)_2\ CNO\ NH_3\ Pt]$ : Pt — 49,72%; Cl — 9,03%

При действии соляной кислоты на это соединение имеет место обратное присоединение протона к ацетоксимальному остатку с образованием  $[Aox\ Cl\ Aox\ NH_3\ Pt]Cl$ , водно-ацетоновый раствор которого с хлорплатином калия дает желтоватый осадок  $[Aox\ Cl\ Aox\ NH_3\ Pt]_2\ [PtCl_4]$ , в виде сросшихся призм.

Очень часто, при синтезе дихлородиацетоксиплатины указанным выше способом образуется смесь цис- и транс-изомеров; эта смесь разделяется перекристаллизацией из водно-ацетонового раствора.

Появление транс-изомера может быть объяснено следующими реакциями, протекающими в растворе:



Обычно при обработке комплексных диаминов двухвалентных платины или палладия избытком амина трудно получить триамины, так как реакция замещения кислых групп идет дальше и получаются тетрамины. Иная картина наблюдается при действии на цис-дихлородиацетоксиплатины избытком ацетоксимида в ацетоновом растворе. Реакция практически заканчивается на образовании хлоротриацетоксиплатохлорида  $[3Aox\ Cl\ Pt]Cl$ , постепенно выпадающего в виде призм (фиг. 2) белого цвета при слиянии теплых растворов реагентов

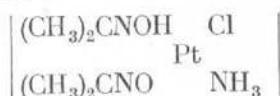
0,0876 г вещества дали 0,0354 г Pt, что составляет 40,41%	
0,1209 г » » 0,0484 г Pt » » 40,03%	
0,0910 г » » 0,0527 г AgCl » » 14,72% Cl	
0,0738 г » » 0,0419 г AgCl » » 14,04% Cl	
Вычислено для $[3\text{AoxClPt}] \text{Cl}$ : Pt — 40,44%; Cl — 14,50%	

С хлороплатинитом хлоротриацетоксиплатохлорид дает соединение кирпичного цвета, растворимое в воде и, повидимому, являющееся  $[3\text{AoxClPt}]_2 [\text{PtCl}_4]$

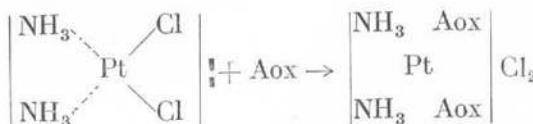
Образование тетраацетоксиплатохлорида  $[4\text{Aox Pt}] \text{Cl}_2$  даже при внесении  $[3\text{AoxClPt}] \text{Cl}$  в расплавленный ацетоксим не происходит.



Как уже выше говорилось, при действии раствора аммиака на цисдихлородиацетоксиплатину один из атомов хлора замещается на аммиак и от одной молекулы ацетоксиса отщепляется водород, в результате чего получается неэлектролит:



Хлор в этой молекуле не замещается даже при длительном нагревании с аммиаком на водяной бане. Однако диамминдиацетоксиплатохлорид был получен нами при действии ацетоксиса на соль Пейроне



Прибавляли небольшими порциями к горячему раствору 2,5 г ацетоксиса в 20 мл воды 2,5 г  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]$ . Образавшийся бесцветный раствор упаривали до густосиропообразного состояния, по охлаждении к нему добавляли ацетон и смесь растирали стеклянной палочкой. Белый, рыхлый осадок отфильтровывали и промывали ацетоном.

Результаты анализа:

0,1027 г вещества дали 0,0452 г Pt, что составляет 44,01%	
0,0677 г » » 0,0298 г Pt » » 44,01%	
0,0540 г » » 0,0237 г Pt » » 43,88%	
0,1038 г » » 0,0673 г AgCl » » 16,07% Cl	
0,1117 г » » 0,0724 г AgCl » » 16,02% Cl	
Вычислено для $[(\text{AoxNH}_3)_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$ : Pt — 43,78%; Cl — 15,89%	

Соединение кристаллизуется в виде бесцветных длинных пластинок (фиг. 3), очень хорошо растворимых в воде и спирте и плохо в ацетоне. При нагревании выше 70°C оно желтеет. Водный раствор образует с раствором хлороплатинита розовые тонкие длинные иглы  $[(\text{AoxNH}_3)_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$  (фиг. 4). Для этого вещества получены следующие результаты анализа:

0,0559 г вещества дали 0,0308 г Pt, что составляет 55,09%	
0,0668 г » » 0,0367 г Pt » » 54,94%	
Вычислено: Pt — 54,81%	

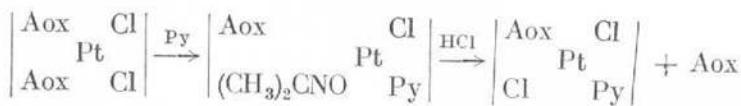
При действии концентрированной соляной кислоты на  $[(\text{AoxNH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$  имеет место замещение ацетоксиминых молекул на атомы хлора, в результате чего образуется исходная цис-дихлородиамминплатина. Образование цис-диамина из тетрамина является исключением из известного в химии комплексных соединений правила Иергенсена, гласящего, что при действии кислот на тетрамины должны получаться диамины транс-конфигурации.

Получение цис-дихлородиаммина из цис-диацетоксимиаминаллохлорида говорит о том, что связь  $\text{Pt}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  значительно менее прочна, чем связь  $\text{Pt}-\text{NH}_3$ .

При нагревании на водяной бане ацетонового раствора цис-дихлородиацетоксимиалини с пиридином образуется по удалении растворителя — «замазка». Эта «замазка» при растирании со смесью спирта и ацетона выделяет очень мелкие светло-желтые кристаллы, при действии на которые соляной кислотой получается дихлороацетоксимилиниплатина  $[\text{AoxPyCl}_2\text{Pt}]$ , что установлено анализом:

Найдено: Pt — 46,77%; Cl — 16,93%  
Вычислено: Pt — 46,71%; Cl — 16,96%

Очевидно, при действии пиридина на цис-дихлородиацетоксимиалину образуется хлородиацетоксимилиниплатина  $[\text{AoxPy}(\text{CH}_3)_2\text{CNOClPt}]$ , которая и взаимодействует с соляной кислотой, давая  $[\text{AoxClPyClPt}]$ , согласно уравнению:



При нагревании хлоротриацетоксимиалихлорида  $[(\text{Aox})_3\text{ClPt}] \text{Cl}$  с соляной кислотой выпадает транс-дихлородиацетоксимиалина  $\left[ \begin{array}{c} \text{Aox} \\ | \\ \text{Pt} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right. \text{Cl} \quad \left. \begin{array}{c} \text{Aox} \\ | \\ \text{Pt} \\ | \\ \text{Aox} \end{array} \right]$  в виде мелких желтых призм (фиг. 5) с показателями преломления:  $\text{Ng} = 1,678$ ,  $\text{Nr} = 1,598$ .

Соединение менее растворимо в воде, чем цис-изомер, хорошо растворяется в ацетоне и в водно-ацитоновых смесях.

Анализ вещества ниже следующий:

0,4306 г вещества дали	0,0617 г Pt	что составляет 47,22%			
0,0683 г	»	0,0322 г Pt	»	»	47,10%
0,0661 г	»	0,0313 г Pt	»	»	47,35%
0,1777 г	»	0,1236 г AgCl	»	»	17,41% Cl
Для $[(\text{Aox})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ вычислено: Pt — 47,36%; Cl — 16,84%					

Для подтверждения конфигурации этого соединения была проведена реакция с тиомочевиной, в результате которой образовалось плохо растворимое в воде мелкокристаллическое вещество, моментально растворяющееся в разбавленных кислотах.

Анализ этого соединения дал следующие результаты:

0,0646 г вещества дали 0,0240 г Pt,	что составляет 37,22%
0,0451 г      »      » 0,0168 г Pt      »      » 37,14%	
0,0277 г      »      » 0,0103 г Pt      »      » 37,18%	
0,0454 г      »      » 0,0128 г AgCl      »      » 6,97% Cl	
0,0631 г      »      » 0,0189 г AgCl      »      » 7,46% Cl	
0,005403 г      »      » 0,78 мл N <sub>2</sub> (при p = 762 мм и t = 22° C), что со- ставляет 16,72% N	
0,005692 г      »      » 0,83 мл N <sub>2</sub> (при p = 743 мм и t = 24° C), что со- ставляет 15,76% N	
0,1059 г      »      » 0,0954 г BaSO <sub>4</sub> , что составляет 12,37% S,	

Так как результаты подсчетов показали, что молекула тиомочевинного соединения содержала только одну кислую группу, именно хлор, то, следовательно, другой кислой группой мог явиться только ацетоксимный радикал (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNO, т. е. произошло отщепление протона от одной молекулы ацетоксима с образованием [(Thio)<sub>2</sub>Aox(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNO]PtCl, для которого вычислено: Pt — 36,99%; Cl — 6,73%; N — 15,91%; S — 12,19%.

При действии кислот пропон присоединяется к ацетоксимному остатку и излучается трехионный электролит [(Thio)<sub>2</sub>(Aox)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>X<sub>2</sub>, дающий с ионом (PtCl<sub>4</sub>) кирпично-красного цвета осадок.



Транс-дихлородиамминплатина реагирует с ацетоксимом, образуя [2Aox<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Pt]Cl<sub>2</sub>.

Реакцию проводят при нагревании на водяной бане до растворения [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt]. По упариванию раствора выделяется белоснежный кристаллический осадок.

0,1486 г вещества дали 0,0649 г Pt,	что составляет 43,67%
0,0887 г      »      » 0,0383 г Pt      »      » 43,74%	
0,0593 г      »      » 0,0259 г Pt      »      » 43,67%	
0,0953 г      »      » 0,0623 г AgCl      »      » 16,15% Cl	
0,0960 г      »      » 0,0623 г AgCl      »      » 16,04% Cl	

Вычислено для [2Aox<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Pt]Cl<sub>2</sub>: Pt — 43,78%; Cl — 15,89%

Транс-диацетоксимдиамминплатохлорид кристаллизуется в виде ромбов (фиг. 6), очень хорошо растворимых в воде, несколько хуже в спирте и плохо в ацетоне. С раствором хлороплатинита калия образует растворимое в воде кирпично-красного цвета соединение [2Aox<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>] [PtCl<sub>4</sub>] (фиг. 7).

При действии на [2Aox<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Pt]Cl<sub>2</sub> соляной кислотой идет замещение молекул ацетоксима на хлор с образованием исходной транс-дихлородиамминплатины.

Совершенно аналогичным образом протекает реакция между транс-дихлородигидроксиламинплатиной [2NH<sub>2</sub>OHCl<sub>2</sub>Pt] и ацетоксимом. Смесь гидроксиламинового соединения и избытка ацетоксима нагревают с водой на водяной бане до растворения кристаллов [2NH<sub>2</sub>OHCl<sub>2</sub>Pt]. Из бесцветного раствора по упариванию выпадает белый кристаллический осадок (фиг. 8), не растворимый в ацетоне, представляющий [2Aox<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>OH]Pt]Cl<sub>2</sub>.

0,0820 г вещества дали 0,0333 г Pt, что составляет 40,61%
0,0966 г      »      » 0,0392 г Pt      »      » 40,58%
Вычислено для [2Aox <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OH]Pt]Cl <sub>2</sub> : Pt — 40,82%

Соляная кислота расщепляет это соединение, давая смесь



что свидетельствует о том, что прочность связи Pt—Aox и Pt—NH<sub>2</sub>OH примерно одного порядка.



Соединение получают при нагревании стехиометрических количеств растворенных в воде бромоплатината калия и ацетоксиса в виде желтых призматических кристаллов (фиг. 9) с показателями преломления Ng = 1,702 и Np = 1,626 и углом погасания до 45°. Соединение растворимо в воде, ацетоне и водно-ацитоновых смесях. Температура разложения его 160—163°C.

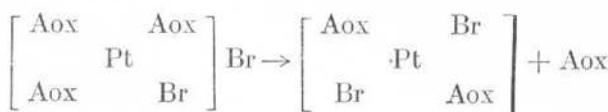
0,0906 г вещества дали 0,0354 г Pt, что составляет 39,07%
0,0815 г      »      0,0316 г Pt      »      38,74%
0,1288 г      »      0,0949 г AgBr      »      31,54% Br
0,1086 г      »      0,0797 г AgBr      »      31,68% Br

Вычислено для [(AoxBr)<sub>2</sub>Pt]: Pt — 38,94%; Br — 31,92%

При нагревании с серной кислотой бромид взрывается, что следует иметь в виду при анализах.

Конфигурация цис-дибромодиацетоксиплатины обоснована тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова.

Часто при проведении синтеза цис-бромодиацетоксиплатины получается смесь цис- и транс-изомеров. Образование транс-изомера может быть объяснено тем, что цис-изомер растворим в воде и поэтому реакция частично направляется в сторону образования бромотриацетоксиплатобромида [3Aox BrPt]Br; последний же при нагревании превращается в транс-дибромодиацетоксиплатину



Смесь изомеров разделяют перекристаллизацией из водно-ацитонового раствора.



Кристаллизуется в виде бледно-желтых крупных призматических кристаллов (фиг. 10) при действии дибромодиацетоксиплатины на расплавленный ацетоксим.

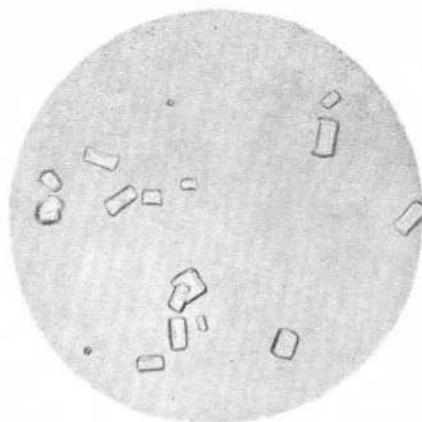
Анализ кристаллов дал следующие результаты:

0,0770 г вещества дали 0,0262 г Pt, что составляет 34,05%.
0,0978 г      »      0,0334 г Pt      »      34,14%
0,1017 г      »      0,0670 г AgBr      »      28,02% Br
0,0953 г      »      0,0668 г AgBr      »      27,60% Br

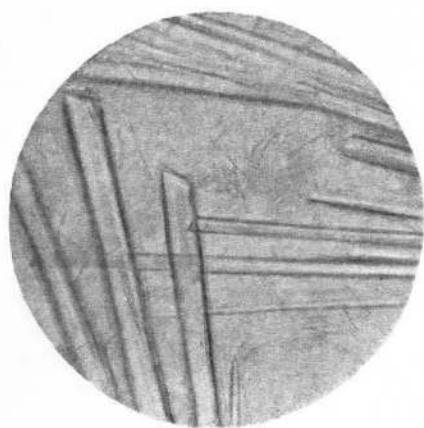
Вычислено для [3AoxBrPt] Br: Pt — 34,00%; Br — 27,87%.



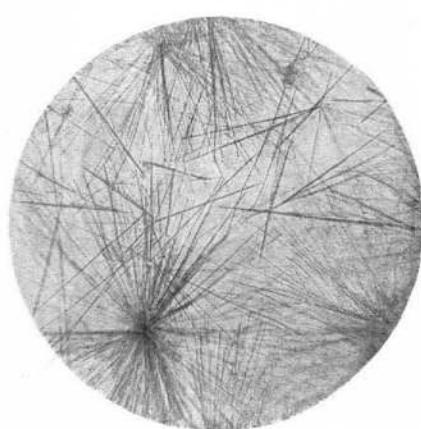
1



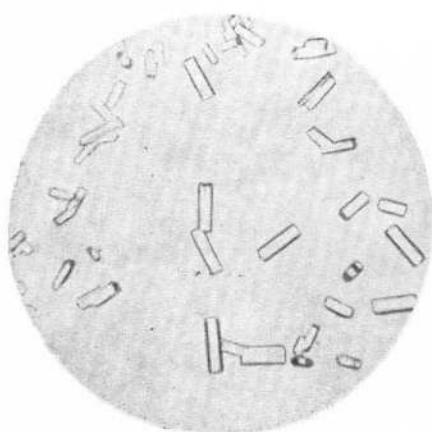
2



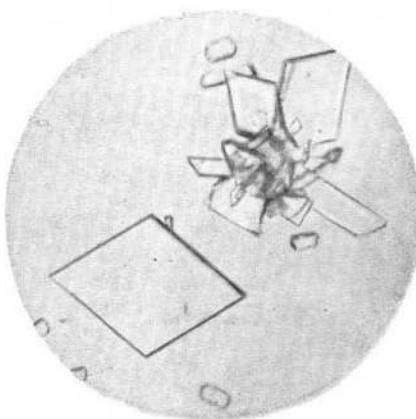
3



4



5



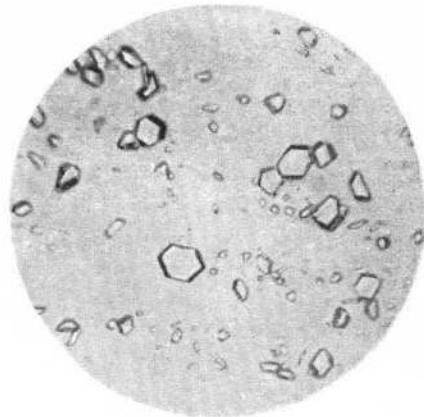
6

Фиг. 1.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{Aox} & & \text{Cl} \end{matrix} \right]$  Фиг. 2.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{Aox} \\ \text{Aox} & & \text{Cl} \end{matrix} \right] \text{Cl}$  Фиг. 3.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{Aox} & & \text{NH}_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$

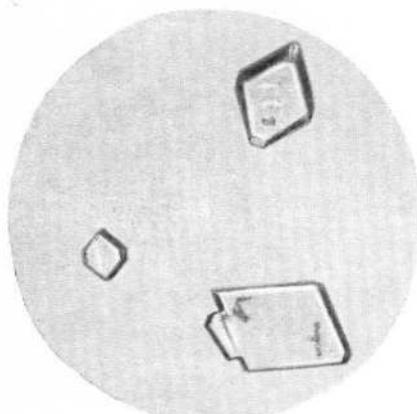
Фиг. 4.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{Aox} & & \text{NH}_3 \end{matrix} \right] [\text{PtCl}_4]$  Фиг. 5.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{Aox} \end{matrix} \right]$  Фиг. 6.  $\left[ \begin{matrix} \text{Aox} & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & & \text{Aox} \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$



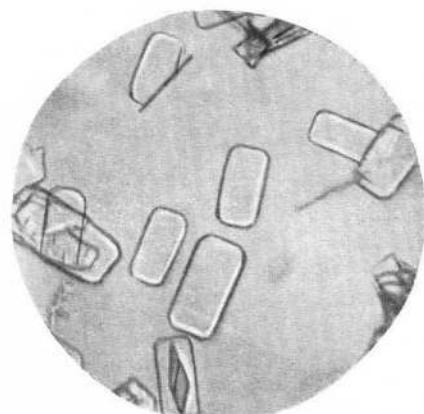
7



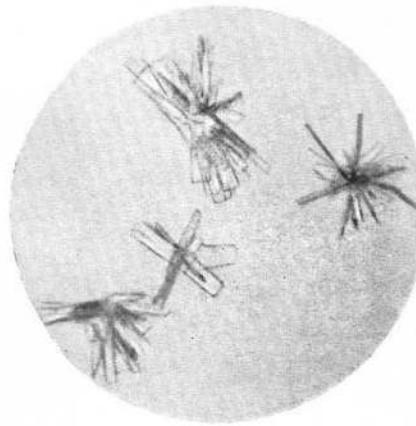
8



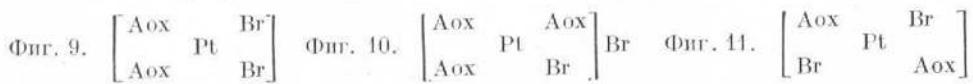
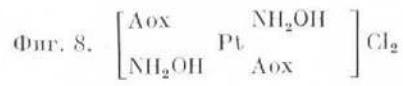
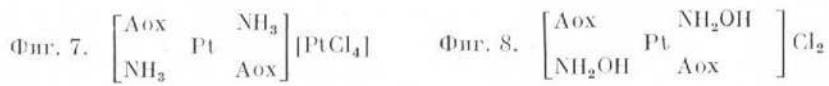
9



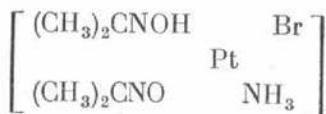
10



11



Цис- $[(\text{Aox Br})_2 \text{Pt}]$  растворяется в водном растворе аммиака. По упаривании раствора кристаллизуется светло-желтое, плохо растворимое в воде и ацетоне соединение, анализ которого соответствует соединению:



0,0857 г вещества дали 0,0382 г Pt,	что составляет 44,52%
0,0692 г      »      0,0309 г Pt      »      »	44,65%
0,0757 г      »      0,0332 г AgBr      »      »	18,66% Br
0,0977 г      »      0,0977 г AgBr      »      »	18,35% Br

Вычислено: Pt — 44,66%; Br — 18,28%.

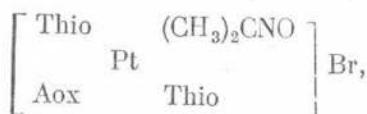


Дибромодиацетоксисплатина транс-конфигурации образуется, как уже было указано выше, при нагревании цис-изомера с избытком ацетоксиса в водной среде. Соединение выделяется из раствора в виде желтых, блестящих пластинок (фиг. 11), плохо растворимых в воде и хорошо в ацетоне, в водно-ацетоновых смесях и растворах щелочей.

0,0677 г вещества дали 0,0265 г Pt,	что составляет 38,74%
0,0752 г      »      0,0294 г Pt      »      »	39,09%
0,0727 г      »      0,0282 г Pt      »      »	38,72%
0,0932 г      »      0,0680 г AgBr      »      »	31,22% Br
0,1048 г      »      0,0758 г AgBr      »      »	31,59% Br

Вычислено: Pt — 38,94%; Br — 31,92%.

Показатели преломления кристаллов: Ng = 1,710, Np = 1,607. Тиомочевина, реагируя с этим изомером, переводит его в



что служит доказательством транс-конфигурации. Анализ тиомочевинного соединения:

0,0674 г вещества дали 0,0230 г Pt,	что составляет 34,12%
0,0389 г      »      0,0132 г Pt      »      »	33,93%
0,0732 г      »      0,0238 г AgBr      »      »	12,63% Br
0,0863 г      »      0,0265 г AgBr      »      »	13,05% Br

Вычислено: Pt — 34,11%; Br — 12,90%.

При проведении реакции с тиомочевиной в кислой среде выкристаллизовывается диацетоксисдитиомочевинаплатобромид.



В качестве исходного вещества естественно надо было взять платинитрит калия  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  и действовать на него ацетоксисом. Однако вещество, полученное в результате взаимодействия этих соединений, по составу не соответствует ни одной из возможных формул.

Цис-динитрит может быть получен в весьма чистом состоянии при взаимодействии соли Везе и ацетоксами по уравнению:



К горячему раствору цис-динитрооксалатоплатоата калия (3,7 г) прибавляют 1,5 г ацетоксами. Через несколько минут раствор обесцвечивается и по охлаждении из него выкристаллизовываются крупные бесцветные кристаллы  $[(\text{AoxNO}_2)_2\text{Pt}]$ .

0,1054 г вещества дали	0,0476 г Pt,	что составляет 45,16%
0,0949 г » »	0,0428 г Pt » »	45,10%
0,00835 г » »	0,96 мл $\text{N}_2$ (при $p = 751$ мм и $t = 23^\circ\text{C}$ ),	что составляет 12,61% N
0,0796 г » »	8,2 мл $\text{N}_2$ из $\text{NO}_2$ (при $p = 756$ мм и $t = 20^\circ\text{C}$ ),	что составляет 7,41% N
0,0817 г » »	7,7 мл $\text{N}_2$ (при тех же условиях),	что составляет 6,81% N

Вычислено для  $[(\text{AoxNO}_2)_2\text{Pt}]$ : Pt — 45,04%; N общий — 12,92%; N нитрогруппы — 6,46%.

Кристаллы  $[(\text{AoxNO}_2)_2\text{Pt}]$  имеют призматическую форму. Растворимость в воде лучше, чем у соответствующих хлоро- и бромосоединений. Показатели преломления  $\text{Ng} = 1,656$ ,  $\text{Nr} = 1,603$ .

Цис-конфигурация диацетоксимдинитроплатины обосновывалась реакцией с этилендиамином. Известно, что этилендиамин образует с центральным атомом в комплексном соединении пятичленный цикл, замещая две внутрисферных группы в цис-положении. Состав этилендиаминового комплекса позволяет судить о том, как расположены компоненты внутренней сферы исходного соединения.

Ацетоновый раствор цис-динитродиацетоксиплатины в течение часа нагревали с этилендиамином (1 мол. комплекса на 1 мол. этилендиамина); кристаллы образовавшегося этилендиаминового комплекса перекристаллизовывали и анализировали:

0,0349 г вещества дали	0,0196 г Pt,	что составляет 56,03%
0,0344 г » »	0,0194 г Pt » »	56,17%
Вычислено для $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ : Pt — 56,22%.		

Следовательно, этилендиамин заменил две молекулы ацетоксами. Если бы заменены были одна нитрогруппа и один ацетоксим, то соединение содержало бы 46,45% платины. Большая координационная цепкость  $\text{NO}_2$ -группы, ее большое трансвлияние являются предпосылкой для замещения именно двух ацетоксимальных групп.

Транс-динитродиацетоксиплатина  $\left[ \begin{array}{cc} \text{Aox} & \text{NO}_2 \\ \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & \text{Aox} \end{array} \right]$

Изомерная динитродиацетоксиплатина транс-конфигурации была нами получена обменной реакцией между транс-дихлородиацетоксиплатиной и азотистокислым натрием: 1,3 г  $[2 \text{ AoxCl}_2\text{Pt}]$  и 0,5 г  $\text{NaNO}_2$  с 20 мл воды растирали в течение получаса в фарфоровой ступке и оставляли стоять в течение 2 часов. Затем смесь переносили в стакан, куда добавляли еще 0,2 г азотистокислого натрия, разбавляли водой и нагревали на водяной бане при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Образовавшийся кристалли-

ческий осадок растворяли затем в едком кали и переосаждали соляной кислотой. Выход 66 % от теории.

Транс-динитродиацетоксиплатина представляет бесцветные мелкие, неопределенной формы кристаллы с показателями преломления  $N_g = 1,690$  и  $N_p = 1,603$ . Соединение плохо растворимо в ацетоне и воде. Водный раствор имеет  $\text{pH} = 5,6$ .

0,0557 г вещества дали 0,0251 г Pt, что составляет 45,06%
0,0602 г      »      0,0270 г Pt      »      45,01%
0,0977 г      »      1,06 мл $\text{N}_2$ (при $p = 744,5$ мм и $t = 17^\circ\text{C}$ ), что составляет 12,11% N
0,0768 г      »      7,6 мл $\text{N}_2$ из $\text{NO}_2$ (при $p = 756$ мм и $t = 20^\circ\text{C}$ ), что составляет 6,83% N

Вычислено: Pt — 45,04%; N общий — 12,92%; N нитрогруппы — 6,46%.

Реакция с этилендиамином констатировала наличие транс-конфигурации в полученном соединении.

Смесь транс-динитродиацетоксиплатины и этилендиамина (1 мол.: 1 мол.) кипятили в водном растворе в течение 2 часов.

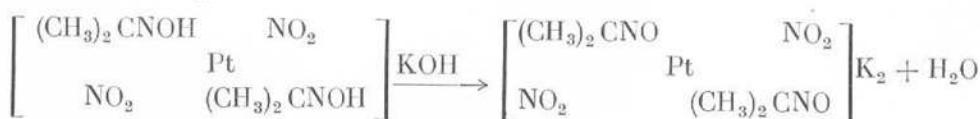
Из полученного раствора хлороплатинит калия выделили соединение  $[\text{EnAoxNO}_2\text{Pt}]_2[\text{PtCl}_4]$ .

0,0221 г вещества дали 0,0118 г Pt, что составляет 53,39%
0,0246 г      »      0,0132 г Pt      »      53,66%

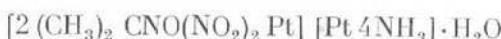
По теории соединение содержит Pt — 53,97%.

Замещение одной нитрогруппы и одного ацетоксиса в молекуле динитродиацетоксиплатины могло произойти только в случае транс-конфигурации последней.

Транс-[2Aox( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub>Pt] растворим в щелочах с отщеплением протонов от двух ацетоксисов и превращением исходного неэлектролита в трехионный электролит:



Соединение, потерявшее два протона, выделяли из раствора в виде платотетрамминовой соли, кристаллизующейся с молекулой воды:



Таким образом, наши исследования показывают, что двухвалентная платаина дает определенные и довольно устойчивые, по отношению к воде, соединения с ацетоксисом. Диацетоксисные соединения существуют в двух геометрически изомерных формах.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что ацетоксим образует с двухвалентной платиной устойчивые в водных растворах комплексные соединения, из которых многие растворимы в ацетоне и в водно-ацитоновых смесях.

2. Синтезированы геометрически изомерные дихлоро-, дибromo- и динитродиацетоксисные соединения двухвалентной платины и доказана их конфигурация.

3. Установлено, что при действии щелочи на эти неэлектролиты имеет место отщепление протона от ацетоксима.

4. Выделен хлоротриацетоксимплатохлорид и бромотриацетоксимплатобромид.

5. Синтезированы цис- и транс-диамминдиацетоксимплатохлориды.

Показано, что при расщеплении цис-[ $2\text{Aox } 2\text{NH}_3\text{Pt}\text{Cl}_2$ ] кислотой имеет место отступление от закономерности Иергенсена.

6. Синтезирован дигидроксиламииндиацетоксимплатохлорид транс-конфигурации.

Поступило в редакцию 4 декабря 1952 г.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. J. Comstock. Am. Chem. Journ., 1897, 19, 488.
2. K. A. Hofmann, U. Erdard. Ber., 1913, 46, 1459.
3. E. J. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw, K. C. Webster. J. Am. Chem. Soc., 1935, 459.
4. W. Nieber, F. Leutert. Ber., 1927, 60, 2297.
5. Л. А. Чугаев. Z. anorg. Chem., 1905, 46, 144.
6. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений М., 1906.
7. А. В. Бабаева, М. А. Мосягина. ДАН СССР, 1950, 34, № 2, 255.
8. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 102.