

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И. И. ЧЕРНЯЕВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 31

РАБОТЫ
ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

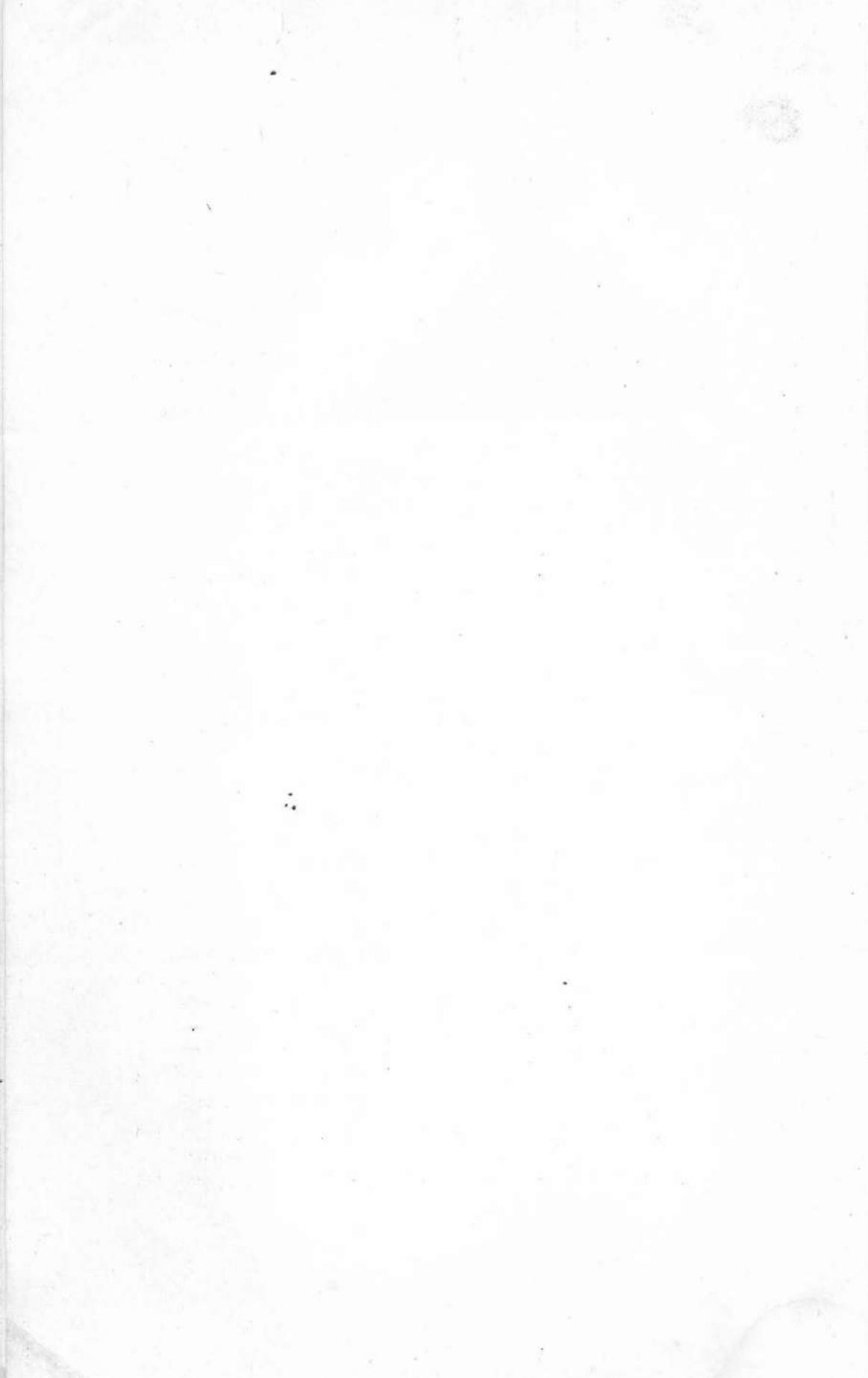


ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1955

卷之三

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. О геометрической изомерии диамминдинитросоединений четырехвалентной платины. <i>Сообщение II</i>	5
И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. О геометрической изомерии триамина $[EnMePtClBrNO_2]X$. <i>Сообщение I</i>	26
И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. О геометрической изомерии триамина состава $[EnNH_3PtClBrNO_2]X$. <i>Сообщение III</i>	34
В. И. Белова. Сравнительное изучение магнитной восприимчивости соединений палладия и платины	39
М. М. Якшин и В. М. Езучевская. Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов хлористых плато- и палладотетрамминов от содержания в них воды	44
Х. И. Гильденгершель. О составе соли Л. А. Чугаева	47
В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. О комплексных нитроаммиачных соединениях родия. <i>Сообщение II</i>	53
А. В. Бабаева и М. А. Карепина. О комплексных соединениях двухвалентной платины с ацетоксимом. <i>Сообщение II</i>	56
А. В. Бабаева и И. Е. Буколов. Комплексные соединения никеля с гидроксиламином	67
М. Якшин и И. П. Староверова. Физико-химические константы некоторых двухядерных соединений кобальта и хрома	71
О. Е. Звягинцев и Б. Н. Судариков. Комплексные салицилаты некоторых металлов. <i>Статья I</i>	78
А. В. Аблов и Н. И. Лобанов. О различии в поведении геометрических изомеров кобальтиаминов. <i>Сообщение I</i> . Взаимодействие солей цис- и транс-динитродиэтилендиаминкобальта с галогеноводородными кислотами	95
Л. М. Волштейн. Процессы замыкания хромогликоколевых циклов. <i>Сообщение I</i>	101
Л. М. Волштейн. Процессы замыкания хромогликоколевых циклов. <i>Сообщение II</i>	107
Л. М. Волштейн и М. Ф. Могилевкина. О действии щелочей на оксалатоглицинодиглицинхром	113
<u>А. М. Рубинштейн</u> и Г. В. Дербишер. Некоторые вопросы циклообразования в комплексных соединениях	120
Резолюция совещания по применению комплексных соединений в аналитической химии	145

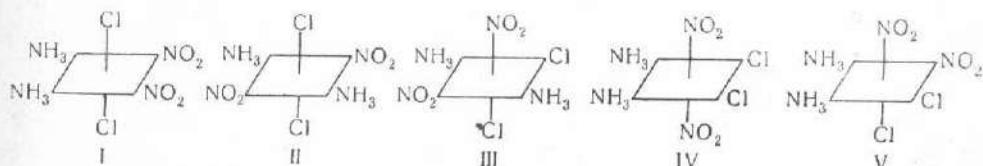


И. И. ЧЕРНЯЕВ и Г. С. МУРАВЕЙСКАЯ

О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ДИАММИНИДИНАТРОСОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Сообщение II

Для соединения состава $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ координационная теория предвидит пять геометрических изомеров



и для несимметричного изомера V существование, кроме того, двух энантиоморфных форм.

На основе принципа трансвлияния мы осуществили синтез всех теоретически возможных геометрических изомеров $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$ и изучили характер внутрисферных реакций в зависимости от геометрической конфигурации соединения. Существование в молекуле двух нитрогрупп и двух галогенов позволяло проследить влияние различных комбинаций этих заместителей в изомерных молекулах на проявление трансвлияния в соединениях четырехвалентной платины.

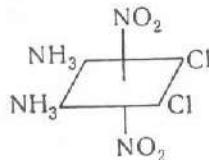
В предыдущих сообщениях [1, 2, 3] были описаны пути синтеза и свойства трех первых изомеров (I, II, III). В настоящем сообщении публикуются данные по синтезу изомеров IV и V и обсуждаются результаты исследования всех изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

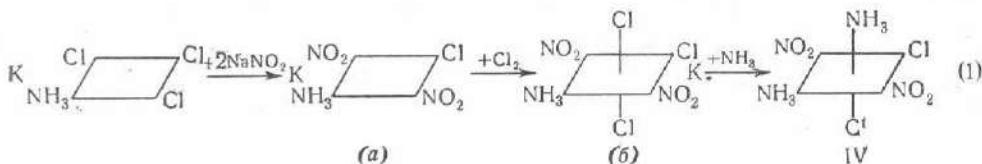
1. Диаммидинитросоединения $Pt(IV)$ состава и строения $(NH_3X)_2(NO_2)_2Pt(IV)$

Из теоретически возможных геометрических изомеров динитросоединений четырехвалентной платины обычно не удается осуществить на практике синтез изомера, содержащего координату $NO_2-Pt-NO_2$, если эта координата не существует в соединении двухвалентной платины.

Синтез изомера IV изучаемого нами соединения



после ряда неудачных экспериментальных попыток был осуществлен только путем введения группы NO_2 в транс-положение к группе NO_2 в соединении Pt(II):



При взаимодействии амминхлородинитродихлороплатеата калия (б) с аммиаком возможно образование, по крайней мере, трех продуктов: диаммина IV, динитроамминхлороамидохлороплатеата калия $(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClCINH}_2\text{PtK}$ и динитроамминхлорохлороаидроксоплатеата калия $(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClCIOH}\text{PtK}$. Состав твердой фазы в значительной степени зависит от условий растворимости образующихся соединений и концентрации аммиака. При действии концентрированного аммиака на $(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{PtK}$ (б) последнее обычно переходит в раствор, очевидно, с образованием, в основном, чрезвычайно растворимого гидроксосоединения и частично диаммина IV. Иногда образуется осадок амминоамида $(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClCINH}_2\text{PtK}$ (реакция среды щелочная), который при испарении раствора, когда концентрация аммиака достигнет определенного значения, переходит в раствор с образованием диаммина IV. При дальнейшем уменьшении объема раствора при удачном направлении реакции диаммин IV выделяется в виде бледно-желтых кристаллов. Подобрать условия, при которых основным продуктом этой реакции явился бы диаммин IV, нам не удалось. В связи с тем, что, судя по выходу, диаммин IV получается как побочный продукт реакции, данный метод не может быть рекомендован как препаративный.

Успех синтеза изомера IV в значительной степени зависит от чистоты промежуточных продуктов реакции.

Амминхлородихлороплатоат калия (соль Косса) $\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{PtK}$ получен по ацетатному методу, предложенному В. В. Лебединским и В. А. Головней [4]. Чистую соль удалось получить только после ее очистки, способ которой, к сожалению, не вошел в статью авторов метода и любезно был сообщен нам В. А. Головней. Согласно этим сведениям был изменен способ выделения тетраммина соли Косса из смеси солей, полученных в результате обработки ацетатного раствора избытком хлорида первого основания Рейзе. Разделение солей основано на различной растворимости тетрамминов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, а также примесей $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$. Смесь солей всыпают в кипящую воду. Горячий раствор отфильтровывают от нерастворимой соли Магнуса. Из маточного раствора выпадают золотистые кристаллы тетраммина соли Косса. Для получения свободной соли Косса мы поступали, как рекомендовано [4], причем после растирания смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ с K_2PtCl_4 соль Магнуса отделяли по методу, описанному выше.

Динитроамминхлороплатоат калия $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ получается с хорошим выходом, если калийную соль Косса NH_3Cl_3PtK , смоченную небольшим количеством воды, растирать в агатовой ступке с KNO_2 , взятым из расчета 2 молей на 1 моль соли Косса.

Соль $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ очень хорошо растворима в воде. Очищается от примесей KCl и $NH_3(NO_2)_3PtK$ перекристаллизацией из небольшого объема воды. Под микроскопом имеют вид крупных, прозрачных, почти бесцветных многогранников.

1,1693 г вещества дали	0,0866 г Pt
0,1312 г » »	0,0720 г Pt
0,0859 г » »	0,0445 г Pt
0,1195 г » »	0,0482 г AgCl
0,0877 г » »	0,0350 г AgCl
0,00490 г » »	0,59 мл N_2 ($t = 26^\circ$; $p = 751$ мм рт. ст.)
0,00824 г » »	1,01 мл N_2 ($t = 23^\circ$; $p = 751$ мм рт. ст.)

Найдено: Pt — 51,15; 51,22; 51,80%; Cl — 10,00; 9,89%; N — 13,08; 13,45%

Вычислено для $NH_3Cl(NO_2)_2PtK$: Pt — 51,54%; Cl — 9,38%; N — 11,09%

Показатели преломления $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ (определенны М. Н. Ляшенко):

$$\begin{aligned}N_g &= 1,752 \\N_m &= 1,638 \\N_p &= 1,630\end{aligned}$$

Интересно отметить, что тенденция вхождения в молекулу сильно трансвлияющих заместителей $(NO_2)J$, парами не позволяет получить мононитрит при взаимодействии соли Косса с 1 молем KNO_2 . Вместо мононитротрисоли NH_3ClNO_2ClPtK образуется динитросоединение $NH_3Cl(NO_2)_2PtK$. В растворе остается часть непрореагировавшей соли Косса.

Транс-динитроконфигурация $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ доказана реакцией с этилендиамином, в результате которой образуется триамин $[PtEnNO_2NH_3]Cl$, имеющий строение



К раствору $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ добавляется навеска сухого $En \cdot 2HCl$ и по каплям 10%-ный раствор KOH до слабощелочной реакции. Выделившийся белый осадок отфильтровывается и промывается на воронке водой и спиртом.

0,0730 г вещества дали	0,0277 г AgCl	общий анализ галогенов
0,0665 г » »	0,0260 г AgCl	
0,0737 г » »	0,0284 г AgCl	анализ внешнесферного галогена
0,0509 г » »	0,0208 г AgCl	
0,0975 г » »	0,0535 г Pt	
0,0665 г » »	0,0362 г Pt	

Найдено: Cl — 9,38; 9,66; 9,53; 10,18%; Pt — 54,87; 54,43%

Вычислено для $EnNO_2NH_3PtCl$: Cl — 10,03%; Pt — 55,19%

Если бы исходное динитросоединение Pt (II) имело цис-строение, то при взаимодействии с En следовало ожидать образования диамина строения



так как, согласно наблюдениям Черняева И. И. [5], при действии аминов в первую очередь замещается хлор, а затем аммиак.

Динитроамминхлородихлороплатоат калия $(NO_2)_2NH_3Cl \cdot Cl_2PtK$ получен окислением динитрозамещенного соли Косса $(NO_2)_2 \cdot NH_3ClPtK$. К навеске $(NO_2)_2NH_3ClPtK$ прибавляют небольшое количество воды и пропускают хлор до появления легкого неисчезающего ма-линового окрашивания раствора и растворения осадка. Раствор быстро упаривают на водяной бане. Выделяются желтые пластинки трихлоросоединения $(NO_2)_2NH_3ClCl_2PtK$, очень хорошо растворимые в воде.

0,0685 г вещества дали	0,0656 г AgCl	0,0302 г Pt
0,0807 г	»	0,0791 г AgCl и 0,0356 г Pt
0,0711 г	»	0,0688 г AgCl и 0,0308 г Pt
0,0697 г	»	0,0668 г AgCl и 0,0303 г Pt

Найдено: Cl — 23,68; 24,23; 23,93; 23,70%; Pt — 44,08; 44,11; 43,31;
43,47%

Вычислено для $(NO_2)_2NH_3ClCl_2Pt$: Pt — 43,40%; Cl — 23,67%

Хлор и платина определялись из одной навески, разложение которой производилось спеканием с содой.

Хлороамминхлороамминдинитроплатина (изомер IV) $(NH_3Cl)_2(NO_2)_2Pt$ получается замещением в $(NO_2)_2NH_3ClCl_2PtK$ одного хлора на аммиак. Навеску $(NO_2)_2NH_3ClCl_2PtK$ растирают с избытком концентрированного аммиака, пока соль не перейдет в раствор.

По мере испарения аммиака раствор постепенно светлеет и через 1—2 дня из небольшого объема раствора выделяется светло-желтый мелкокристаллический однородный осадок состава $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$.

0,0462 г вещества дали	0,0336 г AgCl
0,0372 г	» 0,0233 г AgCl
0,0742 г	» 0,0524 г AgCl
0,0209 г	» 0,0151 г AgCl
0,0742 г	» 0,0370 г Pt
0,0409 г	» 0,0202 г Pt

Найдено: Cl — 17,98; 18,47; 17,46; 18,34%; Pt — 49,86; 49,38%.

Вычислено для $(NH_3Cl)_2(NO_2)_2Pt$: Cl — 18,10%; Pt — 49,74%

Показатели преломления для $(NH_3Cl)_2(NO_2)_2Pt$:

$$N_g > 1,780$$

$$N_p = 1,682$$

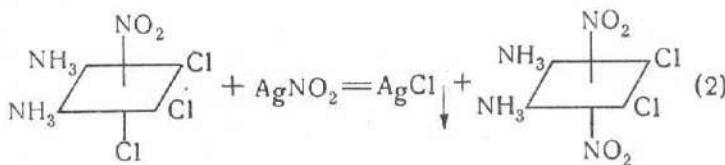
Химические и физические свойства изомера IV не могли быть изучены, так как выделенные количества соли были незначительны: 0,05—0,1 г вещества из 2—3 г $(NO_2)_2NH_3ClCl_2PtK$.

Реакция восстановления $NH_3Cl(NO_2)_2NH_3ClPt$ щавелевой кислотой или гидразином также не могла быть с полным основанием использована для доказательства конфигурации изомера IV, так как при длительном нагревании образующийся в процессе восстановления транс-динитроамминхлороплатоат калия $NH_3Cl(NO_2)_2PtK$ изомеризуется частично в соединение цис-строения $NH_3NO_2ClNO_2PtK$. Поэтому продукт восстановления соединения $NH_3Cl(NO_2)_2Cl_2Pt$, которое мы брали для этой цели вместо $NH_3Cl(NO_2)_2ClNH_3Pt$, не был однородным. Показатели преломления отдельных кристаллов совпали с значениями показателей преломления соединения, полученного из соли Косса действием на нее KNO_2 . Кон-

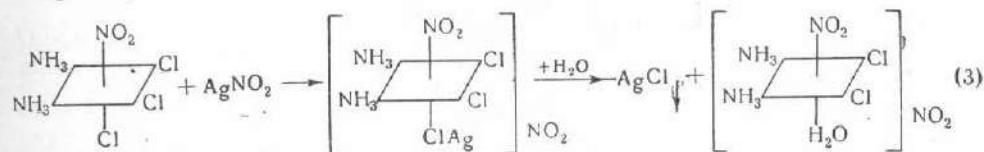
фигурация последнего была доказана как транс-динитроконфигурация $(\text{NH}_3\text{Cl})(\text{NO}_2)_2\text{PtK}$ (см. выше).

Другой путь синтеза $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ заключался в исследовании возможности введения группы NO_2 в транс-положение к группе NO_2 в соединении Pt (IV): $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPt}$. Этот путь не дал положительных результатов, однако привел к выделению оригинального соединения с серебром.

Азотокислое серебро не осаждает (при обычной температуре) хлора из нитрохлоросоединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPt}$ [6]. Мы предполагали, что осаждение хлора из $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPt}$ с одновременным внедрением группы NO_2 станет возможным, если исключить влияние гидролиза нитратогруппы на направление реакции, заменив AgNO_3 на AgNO_2 :



Однако на опыте мы пришли к несколько иным результатам. Сдвигу равновесия (2) способствовало образование малорастворимого соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPt} \cdot \text{AgNO}_2$, между тем, выделение AgCl явилось следствием гидролиза этого неустойчивого промежуточного продукта реакции, приводящего, очевидно, к образованию чрезвычайно растворимых нитро-гидроксо(или нитро-акво)-соединений:



$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPtNO}_2$ получается при растирании навесок $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPt}$ и AgNO_2 на холду в агатовой ступке с последующим добавлением к растертыму порошку небольшого количества воды. При этом образуются яркооранжевые кристаллы, которые сейчас же отфильтровываются и промываются спиртом, эфиром или ацетоном, в которых они не растворимы.

0,1067 г вещества дали 0,0391 г Pt; 0,0203 г Ag и 0,0873 г AgCl
0,1085 г " 0,0839 г AgCl; 0,0607 г Pt + Ag

Найдено: Pt — 36,64%; Ag — 19,11%; Cl — 20,23; 19,12% и Pt + Ag — 56,49%.

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPtNO}_2$: Pt — 36,45%; Ag — 20,14%; Cl — 19,88%; Pt + Ag — 56,59%

Показатели преломления $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPtNO}_2$:

$$\begin{aligned} N_1 &= 1,78 \\ N_2 &> 1,78 \end{aligned}$$

Оранжевая соль растворяется в воде при нагревании с образованием бесцветного раствора. Это позволило изучить ее отношение к некоторым химическим реагентам.

Серебро в соединении $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{CIPtNO}_2$ связано недостаточноочноочно и постепенно в растворе выделяется в виде AgCl в результате

обычных гидратационных процессов. Определить электропроводность соединения поэтому было невозможно.

Нитрат серебра не дает осадка AgCl с растворами соли. При действии разбавленной HCl наблюдается значительное выделение окислов азота. В результате наблюдаемой устойчивости нитрогруппы, расположенной в транс-положении к хлору (см. ниже), в соединении $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPtNO}_2$, повидимому, под действием разбавленной HCl разрушается только внешнесферная группа NO_2 .

Для установления строения соли $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPtNO}_2$ были получены ее производные, в которых комплексная молекула играла роль катиона. Анионы тяжелых металлов $\text{CrO}_4^{\cdot-}$, $\text{PtCl}_4^{\cdot-}$ и другие, а также HCl не могли быть использованы в качестве реагентов, так как с ионом Ag^+ они образуют соответствующие нерастворимые осадки. Поэтому для реакции была взята никриновая кислота, серебряная соль которой растворима в воде. С избытком пикрата натрия $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa}$ раствор платиносеребряной соли выделяет труднорастворимый лимонно-желтый осадок пикрата $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAg}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$.

0,0491 г вещества дали 0,0225 г $\text{Pt} + \text{Ag}$ и 0,0286 г AgCl
 0,0513 г » » 0,0225 г $\text{Pt} + \text{Ag}$; 0,0147 г Pt ; 0,00849 г Ag ,
 0,0317 г AgCl

Найдено: $\text{Pt} + \text{Ag} = 45,41; 43,35\%$;

$\text{Pt} = 27,93\%$; вычислено из разности $(\text{Pt} + \text{Ag}) - \text{Ag} = 26,98\%$

$\text{Ag} = 16,37\%$;

$\text{Cl} = 14,40; 15,28\%$;

$\text{Cl} : [\text{Pt} + \text{Ag}] = 2,7 : 1; \text{Cl} : \text{Pt} : \text{Ag} = 3 : 1 : 1,05$;

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAg}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$: $\text{Pt} + \text{Ag} = 42,23\%$;
 $\text{Pt} = 27,20\%$; $\text{Ag} = 15,03\%$; $\text{Cl} = 14,84\%$; $\text{Cl} : \text{Pt} : \text{Ag} = 3 : 1 : 1$

Показатель преломления для $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPt}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$ N_p равен 1,624. Два других показателя (N_m и N_g) лежат выше предела иммерсионного набора.

Из раствора пикрата AgCl не выделяется.

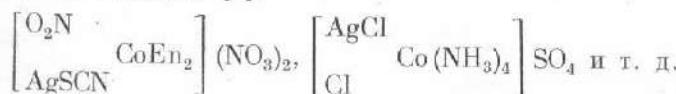
Определение молекулярной электропроводности комплексной платиносеребряной соли никриновой кислоты в водном растворе при 25° дало величины, отвечающие бинарному электролиту $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAg}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]$.

Молекулярная электропроводность $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPt}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$

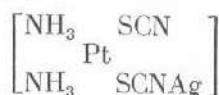
v , л/моль	при 25°			
	1000	2000	4000	8000
μ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$	80,6	81,6	85,7	93,1

Результаты анализов, изучение свойств и молекулярной электропроводности производного никриновой кислоты $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPt}] \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$ показывают, что исходная платиносеребряная соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAg}] \text{NO}_2$, по всей вероятности, является комплексным соединением с серебром во внутренней сфере, а не молекулярным соединением $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClPt}] \text{AgNO}_2$. В последнем случае исключается возможность образования двухионного электролита с пикрат-ионом.

Способность AgCl , AgSCN занимать координационное место во внутренней сфере комплексного соединения была обнаружена Вернером на ряде соединений кобальта [7]:



Для двухвалентной платины аналогичное соединение было получено впервые А. А. Гринбергом [8]:



Образование подобных соединений объяснялось сохранением координированными заместителями в известной мере свойств свободных ионов.

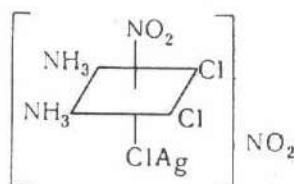
Для четырехвалентной платины такие соединения в литературе не описаны. Между тем они представляют интерес с теоретической точки зрения. Факт существования $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAgPt}] \text{NO}_2$ говорит о том, что кислотные остатки внутренней сферы комплексного соединения Pt (IV) также сохраняют в известной мере способность к дальнейшему насыщению.

Возникает вопрос — с каким атомом хлора внутренней сферы связан Ag-ион?

В соединении Pt (II): $\text{NH}_3\text{SCNNH}_3\text{SCN} \text{AgPt}$ ион серебра связан с кислотным остатком, расположенным в транс-положении к амину, причем на два равноценных заместителя, присутствующих в молекуле, приходится один атом серебра.

Для двухвалентной платины соединения с серебром очевидно могут давать только те соединения, у которых отсутствует координата NO_2 — Pt — Cl. Молекула AgX не смогла бы удержаться во внутренней сфере комплекса в транс-положении к группе NO_2 т. к. в силу большого трансвлияния группы NO_2 хлор в $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ приобретает подвижность свободного иона [9].

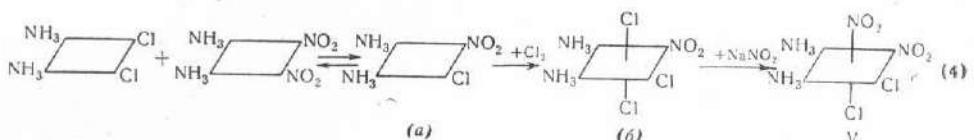
В рассматриваемом нами случае соединения Pt (IV), в котором прочность связи хлора повышается, оказывается уже возможным образование подобного соединения из соединения, в молекуле которого имеется координата NO_2 — Pt — Cl. Мы предполагаем, что именно с этим хлором связано серебро, так как оно должно реагировать с наиболее подвижным атомом хлора внутренней сферы. Несмотря на указания о малой подвижности хлора против нитрогруппы (см. ниже — реакция с AgNO_3) в соединениях Pt (IV), она все же должна быть больше, чем подвижность хлора против NH_3 . Таким образом, полученному соединению мы склонны приписать строение:



Однако на таком положении иона серебра во внутренней сфере мы не можем до конца настаивать, пока не сделаны рентгенографические исследования и не проведено изучение механизма внутрисферных превращений.

2. Диамминдинитротросоединения Pt (IV) состава и строения $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{XNO}_2\text{XPt}$ (V)

Синтез изомера V конфигурации $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ был осуществлен следующим путем:



Результат синтеза изомера V в основном зависит от чистоты промежуточных продуктов $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}(\alpha)$ и $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Pt}(\beta)$, которые очень трудно получить без малейших примесей $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ и, соответственно, продуктов их окисления $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, присутствие которых в приблизительно равных количествах в синтезируемом продукте не отражается на результатах анализов. Поэтому промежуточные продукты синтеза обязательно проверяли кристаллооптически на однородность.

Было обнаружено, что в результате обычной неоднократной перекристаллизации $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$, не содержащего примесей соли Пейроне и $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, по кристаллооптическим данным, происходило обогащение твердой фазы динитродиаммином, а раствора — солью Пейроне.

Результаты анализа на галогены твердой фазы:

Первая перекристаллизация: 0,1162 г вещества дали 0,0488 г AgCl
 Вторая » : 0,0885 г » » 0,0301 г AgCl
 Третья » : 0,1164 г » » 0,0378 г AgCl

Найдено: Cl — 10,38; 8,41; 8,03%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClP}$: Cl = 11.42%

В окисленном хлором перекристаллизованном продукте кристалло-оптически обнаружены две фазы, одна из которых представляет собой кристаллы соли Бломстранда.

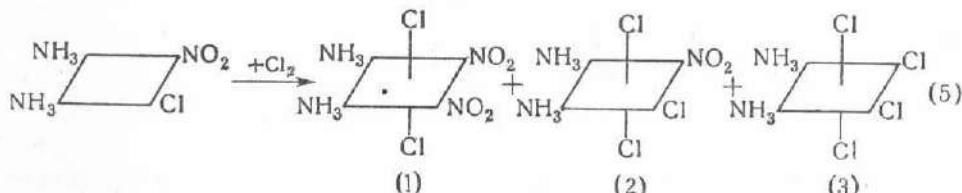
При пропускании хлора через маточный раствор после перекристаллизации $\text{NH}_3\text{CINH}_3\text{NO}_2\text{Pt}$ из него выделяются кристаллы тетрахлоросоединения.

0,0763 г вещества	дали	0,0398 г Pt
0,0906 г	»	0,0476 г Pt
0,0779 г	»	0,1182 г AgCl
0,0909 г	»	0,1388 г AgCl

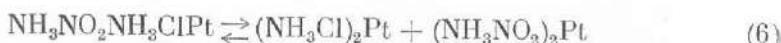
Найдено: Pt — 52,16; 52,53%; Cl — 37,52; 37,76%

Вычислено для $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$: Pt = 52,59%; Cl = 38,25%

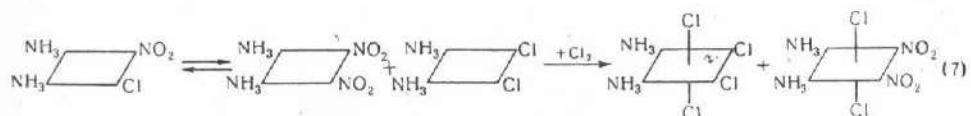
Таким образом, при хлорировании цис-диамминитрохлороплатины из раствора было выделено три продукта:



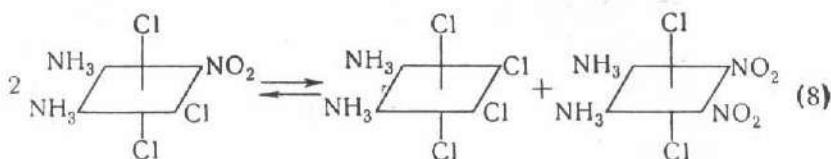
Есть основание предполагать, что примеси дихлоро-(1)- и тетрахлоро-(3) соединений при хлорировании $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ образуются скорее в результате своеобразной «деполимеризации» исходного соединения Pt (II) (a) по реакции:



при хлорировании которого и образуются дихлоро(1)- и тетрахлоро(3)- соединения:



чем за счет миграции нитро- и хлор-ионов в растворе продукта окисления (6):



Амминитроамминхлороплатина $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ получена совместной кристаллизацией рассчитанных количеств $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ согласно методике [11]. Выпавшие кристаллы растворяли при нагревании на другой день в том же растворе. Если на дне стакана оставался непрореагировавший $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, нагревание продолжали дальше 2—4 часа. Под конец нагревания раствор упаривали наполовину. Образование примеси красных кристаллов в осадке нитрохлоросоединения служило признаком практического окончания реакции. Для отделения от $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ примеси красных кристаллов раствор с осадком осторожно нагревали на водяной бане. Красные кристаллы при этом очень легко растворялись. Нитрохлоросоединение отфильтровывали. При перекристаллизации нитрохлоросоединение до конца не растворяли, возможная примесь нерастворимого $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ оставалась в осадке, а $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ — в растворе.

0,1134 г вещества	дали	0,0567 г AgCl
0,1191 г	»	0,0525 г AgCl
0,1311 г	»	0,0592 г AgCl
0,0771 г	»	0,0482 г Pt
0,0855 г	»	0,0537 г Pt
0,0966 г	»	0,0606 г Pt
0,0742 г	»	0,0464 г Pt

Найдено: Cl — 12,36; 10,92; 11,46%; Pt — 62,52; 62,83; 62,73; 62,66%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$: Cl — 11,42%; Pt — 62,83%

Амминитроамминхлородихлороплатина $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{Cl}\cdot\text{Cl}_2\text{Pt}$ получается окислением хлором $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ [11]. К растертой навеске $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ прибавляют небольшое количество воды и на холода пропускают газообразный хлор до появления слабого окрашивания раствора и перехода соли в раствор. Раствор упаривают на водяной бане до момента начала кристаллизации. Соль перекристаллизовывают аналогично $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$ в случае примеси $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. От примеси соли Бломстрауда $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ соединение очищается кипячением со спиртом, в котором $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ растворима значительно лучше, чем $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Pt}$.

0,0767 г вещества дали 0,0391 г Pt
0,0897 г » » 0,0458 г Pt
0,0909 г » » 0,0467 г Pt
0,0875 г » » 0,0982 г AgCl
0,0993 г » » 0,1126 г AgCl
0,0825 г » » 0,0918 г AgCl
0,0808 г » » 0,0923 г AgCl

Найдено: Pt — 50,97; 51,05; 51,37%; Cl — 27,75; 28,04; 27,52; 28,24%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$: Pt — 51,11%; Cl — 27,89%

Аминнитроамминхлоронитрохлороплатина (изомер V) $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ получена действием NaNO_2 из расчета 1 или 2 моля на 1 моль $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Pt}$. При растирании смеси в агатовой ступке в присутствии небольшого количества воды желтый осадок $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Pt}$ медленно (1—2 дня) переходит в бледнозеленоватый осадок $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$.

0,0950 г вещества дали 0,0471 г Pt
0,0670 г » » 0,0334 г Pt
0,1332 г » » 0,0668 г Pt
0,1204 г » » 0,0938 г AgCl
0,0708 г » » 0,0527 г AgCl
0,008332 г » » 1,070 мл N_2 ($t = 16^\circ$; $p = 735,8$ мм рт. ст.)
0,005445 г » » 0,706 мл N_2 ($t = 21^\circ$; $p = 735,8$ мм рт. ст.)

Найдено: Pt — 49,58; 49,85; 50,15%; Cl — 19,12; 18,40%; N — 14,52; 14,32%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$: Pt — 49,74%; Cl — 18,10%; N — 14,27%

При перекристаллизации состав соединения не меняется.

0,0907 г вещества дали 0,0450 г Pt
0,0960 г » » 0,0734 г AgCl
Найдено: Pt — 49,61%; Cl — 18,90%

При медленном нагревании на водяной бане раствор зеленеет и из него выделяются зеленые тонкие иголочки (состав не определялся). Аналогичные изменения происходят и при длительном соприкосновении осадка изомера V с раствором при обычной температуре. Раствор $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ по индикатору показывает кислую реакцию.

Получить монокристалл изомера V с целью изучения его кристаллографических свойств не удалось.

Определение растворимости при 20°

4,0395 г раствора дали 0,1253 г сухой соли
3,2329 г » » 0,1005 г » »
Растворимость: 3,10; 3,10%.

Состав соединения при этом не изменился:

0,0716 г вещества, выделенного при высушивании раствора, дали 0,0355 г Pt
0,0907 г » » » » » 0,0667 г AgCl
Найдено: Pt — 49,58%; Cl — 18,18%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$: Pt — 49,74%; Cl — 18,10%

Показатели преломления $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$:

$$\begin{aligned} N_g &> 1,766 \\ N_p &> 1,766 \end{aligned}$$

Изучение взаимодействия $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ с AgNO_3 и NH_3

1) Действие AgNO_3

К раствору изомера V добавляют AgNO_3 , соответствующее осаждению одного атома хлора. Выпадает белый осадок AgCl , мало увеличивающийся при нагревании раствора.

0,4000 г вещества при действии 0,1732 г AgNO_3 (1 моль) дали 0,1454 г AgCl
Найдено: Cl — 8,98%

Вычислено содержание одного атома хлора в $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$: Cl — 9,05%

При добавлении к маточному раствору второй порции AgNO_3 (1 моль) для осаждения второго атома хлора раствор остается в течение длительного времени совершенно прозрачным.

Осаждение AgCl нельзя объяснить изомеризацией изомера V в цис-форму, так как в маточном растворе после отделения AgCl мы не обнаружили хлорогидроксоединения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOHPt}$ (I), которое обычно легко выделяется при испарении раствора.

Если трансвлияние NH_3 в соединениях Pt (IV) так же мало, как и гидроксила, то хлор, расположенный против NH_3 , не должен осаждаться при действии AgNO_3 аналогично тому, как не осаждается хлор, расположенный против гидроксила в галогеногидроксоединениях (I). Действительно, AgNO_3 при обычной температуре не осаждает AgCl из соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, полученного окислением концентрированной HNO_3 соли Пейроне, которая содержит два равноценных хлора против аммиаков. Тем не менее непосредственно из реакции $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ с AgNO_3 не вытекает, какой из двух атомов хлора осаждается AgNO_3 .

2) Действие NH_3

Навеску $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ растирают с избытком концентрированного аммиака в течение 30—45 мин. Состав внешне неизменившегося при этом осадка соответствовал исходному соединению.

0,0918 г вещества дали 0,0455 г Pt
0,0956 г » » 0,0724 г AgCl

Найдено: Pt — 49,56%; Cl — 18,72%

Вычислено для $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$: Pt — 49,74%; Cl — 18,10%

При восстановлении $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ для доказательства конфигурации не удалось получить чистого исходного нитрохлоросоединения $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$. Образование вторичных продуктов реакции наблюдалось нами всякий раз при восстановлении соединений, содержащих координату NO_2 — Pt — Cl, так как освобождавшаяся группа NO_2 легко вставала во внутреннюю сферу комплекса Pt (II).

Цис-диаммин V является единственным, из пяти, изомером с асимметричным строением. Расщепление на оптически деятельные формы позволило бы дать абсолютное доказательство его конфигурации.

Для расщепления цис-диаммина V был применен физический метод Тсухида и Кобуяши [12]. Измерения не дали убедительных результатов, так как найденные углы вращения плоскости поляризации не выходили за пределы ошибок опыта при точности измерения в 0,03—0,04°. Полученные Тсухида и др. углы вращения для $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{Cl}]$ также чрезвычайно малы и составляют всего $\alpha_c = -0,03^\circ$ (*d*- SiO_2), $\alpha_c = +0,02^\circ$ (*l*- SiO_2) при точности измерения 0,01°.

Как и в случае остальных изомеров, нам не удалось замкнуть этилендиаминовый цикл во внутренней сфере комплекса V и, таким образом, доказать его строение теми методами, которые обычно применяются для выяснения конфигурации изомерных соединений.

Однако сравнение химических реакций (табл. 1, 2) и физических констант пяти изомерных соединений $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ позволяет нам методом исключения принять для соединения $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{CINO}_2\text{ClPt}$ конфигурацию, приписанную ему логически на основе метода получения.

Обсуждение результатов

Изучение реакций внутрисферных замещений в зависимости от геометрической конфигурации соединения $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ показало, что (см. табл. 1):

1. Реакция с AgNO_3 для всех изомеров протекает различно. Избыток AgNO_3 , достаточный для осаждения обоих галогенов, практически осаждает половину весового количества хлора в изомерах I, II и V. Изомер III, содержащий две координаты $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$, практически не реагирует с AgNO_3 . Стабилизация второго галогена в изомерах I, II и V является следствием пониженного трансвлияния гидроксила в изомерах I, II и амиака в изомере V.

2. Стабилизация второго галогена в соединениях I и II не сопровождается уменьшением химической активности гидроксила, и реакция отщепления первого галогена является вполне обратимой: при действии кислот на гидроксосоединения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{HalOH}\text{Pt}$ получаются исходные дигалогеносоединения.

Сравнительное изучение химических реакций и рН растворов хлорогидроксо- и дигидроксосоединений I $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{HalOH}\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, показало изменение устойчивости гидроксила внутренней сферы в зависимости от его транс-партнера [2].

Полученные данные по изучению кислотно-основных свойств гидроксокомплексов Pt (IV) находятся в соответствии с исследованиями А. А. Гринберга и Д. И. Рябчикова [13], устанавливающими связь между трансвлиянием и кислотно-основными свойствами групп типа RH.

Следствием пониженного трансвлияния гидроксила явилось резкое падение его активности при переходе от галогеногидроксосоединений к дигидроксосоединениям. Гидроксилы, сохранившиеся в дигидроксосоединении свои основные свойства (реакция с кислотой), не показывают в то же время характерной для них химической подвижности (отсутствие обмена гидрокислов на галогены при совместной кристаллизации дигидроксо- и дигалогеносоединений). Кажущееся противоречие в поведении гидрокислов дигидроксосоединения легко устраняется, если принять во внимание трансвлияние и теорию Вернера — Бренстеда, по которой проявление основных свойств обусловлено не разрывом связи Pt — OH, а протонным равновесием в растворе:



3. Диамминдинитродихлоро- и дигромосоединения $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2$ (I, II) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), а также дигромо- и диодосоединения (I) ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) легко обменивают галогены при совместной кристаллизации веществ в силу того, что они обладают координатами различных, но сильно транс-активных заместителей.

Образующиеся соединения с координатой $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Br}$ или $\text{J} - \text{Pt} - \text{Br}$ не могут дать обратно смесь исходных соединений, так как единственno

Таблица 4

Реакции изомеров диамминдинитродихлороплатины

Реагенты	Продукты реакции с изомерами				
	I	II	III	IV	V
1 AgNO_3	$\text{AgCl}; (\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}(\text{OH})\text{Pt}$	$\text{AgCl}; \text{гидрокосоединение не выделено}$	Не реагирует	—	—
2 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2^*$	Не реагирует	Не реагирует	—	—	—
3 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2^*$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$	—	—	—
4 NaNO_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
5 NH_3	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$	—	—	—
6 KJ	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{J}_2\text{Pt}$	—	—	—
7 En	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует	—	Не реагирует
8 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt};$ $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	—	$\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt};$ примесь других кристаллов

* $\text{R} = (\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ имеет строение, соответствующее строению изомера, с которым производится реакция.

подвижной группой у них будет хлор в первом и бром во втором соединениях.

Образование при этом химических соединений $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBr}$ (I, II), $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrJ}\text{Pt}$ (I), а не изоморфной смеси исходных веществ доказано: а) прямыми химическими реакциями с AgNO_3 и NH_3 , при которых в результате большого трансвлияния брома или иода выделяются бромогидроксо- и соответственно иодогидроксосоединения, или при реакции с NH_3 амидобромо- или иодогидроксодиаммины, а не смесь замещенных исходных продуктов; б) содержанием в продукте реакции второй фазы, состоящей из компонента, взятого в избытке, и другими реакциями.

4. Нитрохлоросоединения $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{Cl}$ (I, II) получены двумя путями: из $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ и из $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3$ (или продукта его гидролиза для соединений I). Реакции протекают согласно трансзакономерности. Идентичность физико-химических свойств обоих нитрохлоросоединений использована для доказательства строения исходных продуктов.

5. Характер реакции с аммиаком в значительной мере зависит от транс-активности кислотной группы, указывающей направление реакции. Реакция дигалогеносоединений $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2$ (I, II) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с аммиаком протекает с образованием триамминов, которые в щелочной среде дают осадки амидодиамминов. Последние при действии кислот образуют соответствующие соли триамминов, т. е. ведут себя как обычные слабые основания.

В случае взаимодействия дииодо- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$ (I) и иодобромо- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrJ}\text{Pt}$ соединений (I) с аммиаком выделяется не растворимое в H_2O и NH_3 иодогидроксосоединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{JOH}\text{Pt}$, которое не переходит далее в амидодиаммин. На основании этой реакции можно предположить, что и взаимодействие дихлоро-, дигидро- и хлоробромосоединений с аммиаком также протекает через образование промежуточных гидроксосоединений, выделить которые, однако, удается действием на дигалогеносоединения Na_2CO_3 или NaHCO_3 .

Попытка заместить хлор против группы NO_2 на аммиак в изомерах III, V не дала положительных результатов (см. ниже).

6. При действии KJ изомеры $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ (I, II) согласно конфигурации образуют различные продукты. Для транс-изомера II, кроме заместителей на координате $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, легко вытесняемых иодом, имеются еще нитрогруппы на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{NO}_2$, способные участвовать в обменных реакциях. При взаимодействии $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ с KJ реакция оканчивается на образовании труднорастворимого трииодозамещенного $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{JJ}_2\text{Pt}$, в результате чего нельзя судить об устойчивости второй группы NO_2 , расположенной теперь в транс-положении к иоду.

Большое трансвлияние иода (по отношению к группе NO_2) проявляется при взаимодействии KJ с нитрохлоросоединением $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{Cl}\text{Pt}$, в котором иод замещает хлор и нитрогруппу с образованием дииодосоединения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$.

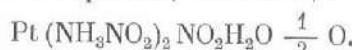
Изучить, наоборот, поведение группы NO_2 в отношении координированного иода не удалось, так как при действии нитрита натрия на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$ образуется малорастворимое иодогидроксосоединение (реакция среды основная) и частично происходит восстановление $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$ до $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$.

Интересно отметить, что для иода в соединениях Pt (IV) сохраняется наблюдаемая на соединениях Pt (II) тенденция к вхождению парами во внутреннюю сферу комплексного соединения заместителей, обладающих большим трансвлиянием.

Наоборот, группа NO_3 в большинстве случаев теряет это свойство в соединениях Pt(IV), скорее даже упорно противостоит этой тенденции.

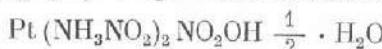
Ранее И. И. Черняевым, совместно с Ф. М. Клячкиной [14] было отмечено своеобразное поведение в соединениях Pt(IV) слабо транс-активных групп (OH, NH_3), расположенных против группы NO_2 . При действии аммиака на триамиин $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{ClPt}$, вместо нормального амидотриамина $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\text{PtCl}$, вышадало соединение эмпирического состава $\text{PtEn}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClOH}$, которому можно приписать строение $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{PtClOH}$ или $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\text{PtClH}_2\text{O}$. Однако свойства соединения до конца не отвечали ни одной из предложенных формул. Соединение, с одной стороны, не обнаруживало реакций на гидроксил, с другой — свойств амидосоединения, что указывало на то, что аммиак, расположенный против группы NO_2 , не переходил в амидогруппу. Казалось интересным проследить поведение гидроксила против группы NO_2 на исследуемом нами типе соединений.

В результате гидролиза $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3$ для соединений строения I выделен продукт, которому на основании анализов и свойств можно приписать состав и строение, отвечающее окиси



Изучение магнитных свойств этого соединения не дает прямого указания на существование кислородного мостика. Измерение магнитной восприимчивости В. И. Беловой (ИОНХ) показало, что оно, как и все соединения платины, диамагнитно.

Значения электропроводности для соединения отвечают неэлектролиту и никаких основных свойств обычных гидроксосоединений оно не обнаруживает. Принять формулу с кристаллизационной водой



было нельзя из-за чрезвычайно большой прочности связи воды, входящей в состав соединения. Строение нитроаквогидроксо-(или оксо)соединения остается до конца неясным и мы сознательно не предлагаем для него пока конкретной формулы строения.

Однако изучение реакций замещения показало, что направление реакций в таких соединениях $(\text{aNO}_2)_2\text{NO}_2\text{OHxH}_2\text{O}$ ($\text{a} = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2$) в общем не зависит от природы амина и определяется кислотной частью молекулы, т. е. согласно с транс-закономерностью. Вода и гидроксо-(или оксо)группа одновременно замещаются кислотными остатками X только при значительной концентрации кислот, т. е. не по типу ионной реакции с образованием замещенных $(\text{aNO}_2)_2\text{NO}_2\text{XPt}$, не содержащих аномально присоединенную воду. С чрезвычайно слабо выраженными основными свойствами гидроксила связана также химическая инертность моноциклического тетрамина $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtOHCl}$ [14], который не обменивает гидроксил на галоген при взаимодействии на холоду с разбавленными кислотами как и полученная нами соль состава $\text{Pt}(\text{aNO}_2)_2\text{NO}_2\text{xH}_2\text{OON}$.

Было отмечено, что аномальная прочность воды и гидроксила наблюдается у аквогидроксосоединений Pt(IV), во внутренней сфере которых из кислотных заместителей имеются только нитрогруппы.

Из сопоставления реакций изомеров и нитрозамещенных изомеров (I, II) (см. табл. 1, 2) с AgNO_3 , NH_3 и NaNO_2 видно, что при наличии в соединении координаты NO_2 — Pt — X во всех случаях отсутствует реакция с NH_3 , NaNO_2 и, за исключением изомера V, реакция с AgNO_3 .

Таким образом, в большинстве случаев наблюдается уменьшение лабильности связи хлора с центральным атомом, расположенного против нитрогруппы.

Таблица 2

Реакции нитро- и хлорзамещенных изомеров динитродиамминихлороплатины

Reagent	Продукт реакции с соединением		
NaNO ₂	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
NH ₃	»	»	»
AgNO ₃	»	»	С AgNO ₂ образует которое не реагирует с AgNO ₃

В соответствии с представлениями, высказанными ранее И. И. Черняевым и А. Н. Федоровой [15], это явление можно объяснить не повышенной прочностью связи галогенов, расположенных против группы NO₂, как кажется на первый взгляд, а повышенным трансвлиянием группы NO₂ в соединениях Pt(IV), благодаря чему некоторые реакции замещения начинают приобретать характер, свойственный ионным соединениям, для которых состав твердой фазы зависит от растворимости образующихся соединений.

С этой точки зрения, при действии NH₃ на нитрогалогеносоединения Pt(NH₃)₂(NO₂)₂X (Ia; IIa), Pt(NH₃)₂(NO₂)₂Cl₂ (III, V) и Pt(NH₃NO₂)₂NO₂H₂O $\frac{1}{2}$ О триаммины не выделяются, так как реакция направлена в сторону менее растворимых диамминов. В то же время известен вполне нормальный ход реакций с аммиаком следующих соединений: EnNO₂CINO₂ClPt, EnCH₃NH₂NO₂NO₂ClPtCl с аммиаком, приводящий к выделению EnNO₂CINO₂NH₃PtCl и EnCH₃NH₂NO₂NO₂NH₃PtCl₂ [14, 15]. В случае вступления аммиака в местоположение против нитрогруппы не наблюдается перехода NH₃ в амидогруппу и выделения амидосоединения в твердую fazу.

Отрицательная реакция с NaNO₂ может быть объяснена тем, что группа NO₂ настолько активизирует транс-положение, что вторая

группа NO_2 на этой координате удержаться не может, и равновесие направлено в сторону более устойчивой координаты $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$.

Изучение физико-химических свойств (pH , μ) соединений, содержащих координату $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$, позволило в соответствии с данной точкой зрения высказать следующее предположение о причине отсутствия взаимодействия их с AgNO_3 .

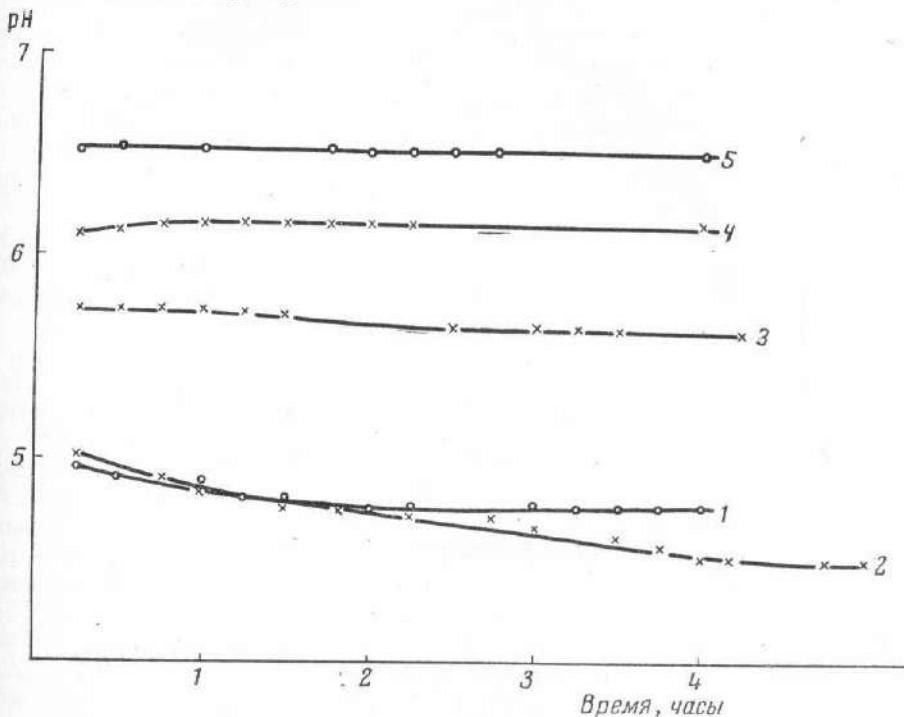


Рис. 1. Изменение pH со временем в 0,001М растворах соединений типа $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$.

1 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$; 3 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$; 4 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrNO}_2\text{Pt}$; 5 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$.

Почти нейтральная реакция растворов $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{XPt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) указывает, что при гидратации этих соединений не происходит перехода аквогруппы в гидроксогруппу:



Если бы трансвлияние группы NO_2 было мало, то нитрогалогено-соединение гидратировалось бы обычным образом, т. е. до образования гидроксосоединений, как это имеет место для транс-дигалогено-изомеров I, II. В этом случае следовало ожидать значительного понижения pH нитрогалогено-соединений вследствие увеличения концентрации водородных ионов в растворе. Из рис. 1 и 2 видно, что pH растворов соединений 4, 5, обладающих координатой $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{X}$, в отличие от соединений с координатой $\text{Hal} - \text{Pt} - \text{Hal}$ (1, 2) во времени не меняется.

С другой стороны данные молекулярной электропроводности показывают, что полученные нами транс-нитрогалогено-соединения Pt (IV) в отличие от транс-нитрогалогено-соединений Pt (II) ведут себя как неэлектролиты.

Аквонитросоединения Pt(IV) обычного состава не удается выделить в твердом виде.

При небольшой координационной способности H_2O по сравнению с хлором в нитроаквокомплексах Pt(IV) в случае значительного трансвлияния

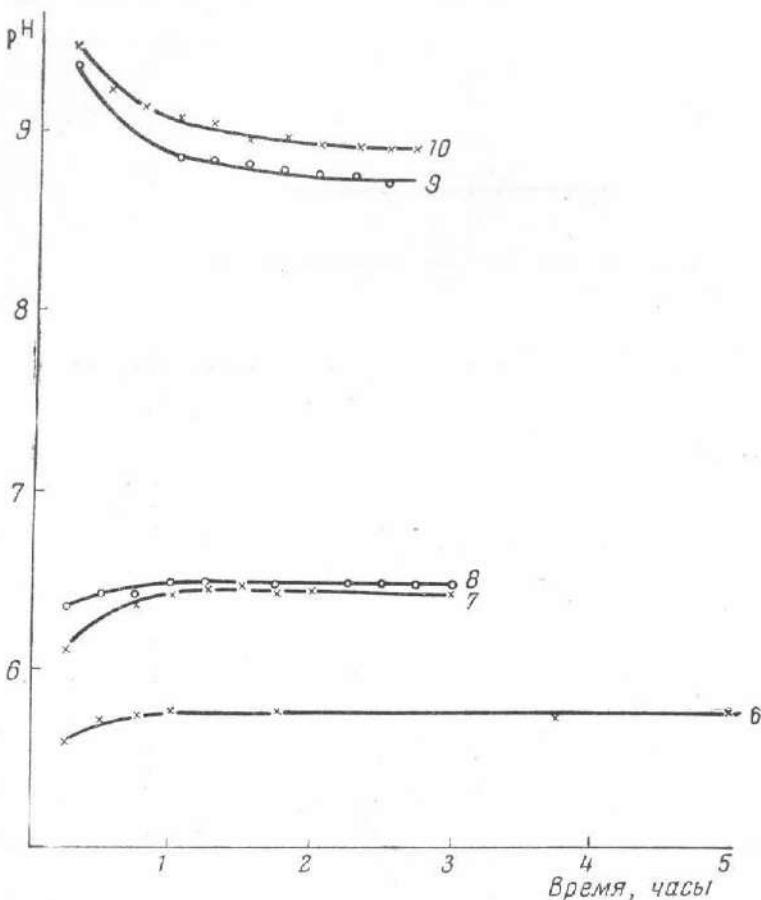


Рис. 2. Изменение pH со временем в 0,001 М растворах соединений типа $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{XPt}$.

6 — $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{OH}_2\text{O}$; 7 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{BrOH}\text{Pt}$; 8 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{ClOH}\text{Pt}$; 9 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NH}_3\text{Cl}\text{Pt}$;
10 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NH}_3\text{Br}\text{Pt}$.

группы NO_2 прочность связи воды с центральным атомом сильно уменьшается, и равновесие (10) сдвигается в сторону менее растворимого димера. В результате концентрация ионов хлора в растворах изученных нами комплексных нитрогалогеносоединений Pt(IV) (за исключением изомера строения V) оказывается недостаточной для осаждения AgCl .

При взаимодействии нитрогалогеносоединений с аммиаком наблюдается примерно то же явление, что и при взаимодействии их с водой, так как мы не наблюдали, как уже сказано выше, случаев перехода NH_3 , вступающего в транс-положение к группе NO_2 , в амидогруппу и выделения нитроамидосоединения в твердую фазу.

В то же время H_2O и NH_3 при взаимодействии с дигалогеносоединениями $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2$ (I, II) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) легко отщепляют ион водорода

и дигалогеносоединения образуют нормальные галогеноамидо- и гидроксосоединения.

К этому типу реакций не следует относить реакцию гидролиза нитронитратосоединений Pt (IV), приводящую к образованию нитрогидроксосоединений, так как нитрогруппа в комплексных соединениях обычно присоединена ионной связью.

Однако представления о значительном (повышенном) трансвлиянии группы NO_2 в соединениях Pt (IV) не находят подтверждения в ряде последних исследований по количественной характеристике трансвлияния, а именно в работах М. М. Якшина с В. М. Езучевской и Г. Б. Бокия с С. С. Бацановым [16].

Сделанное ими предположение о более значительном трансвлиянии хлора, по сравнению с нитрогруппой в соединениях Pt (IV), пока еще не имеет достаточно убедительного химического подтверждения, так как не удалось показать, что более значительное по сравнению с группой NO_2 трансвлияние хлора проявляется в повышенной реакционной способности группы NO_2 , расположенной в транс-положении к хлору.

Так, нам ни разу не удалось заменить группу NO_2 в трансположении к хлору на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ на аммиак, гидроксогруппу или хлор, тогда как в дигалогеносоединениях $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) реакция отщепления одного галогена является вполне обратимой.

Вряд ли это явление можно объяснить большой координационной цепкостью нитрогруппы, так как, например, при взаимодействии $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ с концентрированной HCl одна из двух нитрогрупп молекулы на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{NO}_2$ легко замещается на хлор с образованием изомера III с двумя устойчивыми заместителями на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$, не дающими реакций обмена.

Изучение иодных и бромных замещенных $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$ позволяет предположить, что трансвлияние иода больше трансвлияния группы NO_2 , если, конечно, тенденция к вхождению иода во внутреннюю сферу комплексного соединения не обусловлена большой координационной цепкостью последнего.

Как было указано выше, при взаимодействии $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ с KJ образуется $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$, т. е. иод замещает не только хлор, но и нитрогруппу. Та же реакция с KBr протекает иначе. В отличие от иода бром не замещает группу NO_2 в $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$.

При взаимодействии $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ с KBr образуются смешанные кристаллы $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{X}\text{Pt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Возможность равновесного замещения галогенов в $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{X}\text{Pt}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{X}$, согласно объяснению на стр. 20, вытекает из предположения большего трансвлияния группы NO_2 по сравнению с хлором и бромом.

Если бы трансвлияние брома было много больше трансвлияния группы NO_2 , то при действии HCl на $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$ следовало ожидать образования $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$, а не образующегося в этом случае $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$.

С другой стороны, если вместо $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ взять соединение $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, то, несмотря на значительную химическую устойчивость группировки $\text{OH} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ее можно заместить на галогены.

Однако при нагревании $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ с HCl образуется нитрохлоросоединение $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, тогда как с KBr и KJ (в присут-

ствии H_2SO_4) образуются дигалогеносоединения $(NH_3NO_2)_2X_2Pt$ ($X = Br, J$), т. е. происходит замещение иодом и бромом не только группировки $OH \frac{1}{2} H_2O$, но и группы NO_2 .

В то же время, как уже было указано, нитрогруппу в транс-положении к хлору не удается заместить на хлор даже в очень жестких условиях: при кипячении $(NH_3)_2(NO_2Cl)_2Pt$ с огромным избытком концентрированной HCl . Напротив, реакция $(NH_3)_2(NO_2)_2NO_2NO_3Pt$ с HBr приводит к образованию тетрабромосоединения $(NH_3)_2Br_4Pt$. Однако к подобным реакциям нужно отнестись с большой осторожностью, так как возможно, что вытеснение нитрогруппы бромом происходит не по причине большого трансвлияния брома, а в результате разрушения их бромистоводородной кислотой.

Таким образом, во всех рассмотренных реакциях диамминдинитро соединений Pt (IV) место реакции замещения во внутренней сфере так же, как и для соединений Pt (II), определяется принципом трансвлияния. Весьма своеобразное протекание реакций обмена заместителей, расположенных против группы NO_2 , показывает, что «особое» состояние нитрогруппы в соединениях Pt (IV) определяет наряду с другими факторами направление реакций равновесия.

Вопрос о том, является ли такое своеобразное протекание реакций замещения следствием повышенного или просто небольшого трансвлияния группы NO_2 в соединениях Pt (IV) в результате «особого» состояния ее в этих соединениях, может быть решен только дальнейшими исследованиями, которые продолжаются.

ВЫВОДЫ

1. Принцип трансвлияния использован для синтеза всех пяти возможных по координационной теории геометрических изомеров состава $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$: $(NH_3NO_2)_2Cl_2Pt$ (I); $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$ (II); $(NH_3)_2(NO_2Cl)_2Pt$ (III); $(NH_3Cl)_2(NO_2)_2Pt$ (IV); $NH_3NO_2NH_3ClNO_2ClPt$ (V).

2. Исследование свойств четырех (I, II, III, IV) изомерных диамминов подтвердило справедливость конфигураций каждого из изомеров, приписываемых им на основании пути синтеза. Показано отсутствие явлений изомеризации для этих диамминов.

3. Выделены следующие изомерные пары соединений и доказано их строение (I и II): $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$; $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2$; $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2ClBr$; $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2NO_2Cl$; $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2NH_2BrPt$; $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2NH_2Br]NO_3$; $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2NO_2NO_3$.

4. На основании превращений, наблюдавшихся при синтезе изомерных диамминов Pt (IV) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$ и изучения реакций внутрисферных замещений изомеров показано, что реакции замещения в основном протекают в согласии с принципом трансвлияния, и заместители H_2O , NH_3 , OH , Cl , Br , J по относительной величине трансвлияния располагаются в ряд, совпадающий с рядом транс-активностей, выведенным для соединений Pt (II).

5. Установлено, что реакции замещения в транс-положении к группе NO_2 в соединениях Pt (IV) и Pt (II) в большинстве случаев протекают различно.

У соединений Pt (IV), содержащих координату $NO_2 - Pt - X$, отмечено отсутствие взаимодействия с NH_3 и $NaNO_2$, а также реакций с $AgNO_3$, за исключением асимметричного изомера V $NH_3NO_2NH_3ClNO_2ClPt$. Это указывает на различную величину трансвлияния группы NO_2 в рядах

транс-активностей заместителей соединений двух- и четырехвалентной платины. Причина различного поведения группы NO_2 в соединениях Pt (II) и Pt (IV) пока не ясна.

6. Изучение химических и физико-химических свойств (pH , μ) подтвердило обратимый характер реакций, протекающих в транс-положении к NO_2 -группе в соединениях Pt (IV).

7. Получено соединение состава $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O} \frac{1}{2}\text{O}$ (или $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), в котором вода и оксо-(или гидроксо)группа одновременно замещаются на кислотный остаток только при значительной концентрации кислот, т. е. не по типу ионной реакции.

8. Получено соединение состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClAg}]\text{NO}_2$, строение которого до конца не установлено.

9. Измерение концентрации водородных ионов в растворах соединений $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$ показало, что pH до известной степени характеризует тип соединений.

Поступило в редакцию
15 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 3, 203.
2. И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 23, 39.
3. И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 35.
4. В. В. Лебединский и В. А. Головая. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 95.
5. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 243.
6. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 55.
7. A. Wergel. Ann., 1912, 386, 49, 65.
8. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 158.
9. И. И. Черняев и С. И. Хорунженков. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 98.
10. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 23.
11. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 55.
12. R. Tsuchioda, M. Kobayashi a. A. Nakomura. J. Chem. Soc. Japan, 1935, 56, 1335.
13. А. А. Гринберг и Д. И. Рябчиков. Acta Physicochimica, 1935, III; ДАН СССР, 1935, 4(IX), № 6, 75—76.
14. И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 83.
15. И. И. Черняев и А. Н. Федорова. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 73.
16. Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов. Вестник МГУ, 1954, 12, 75; ДАН СССР, 1954, 95, № 6, 1205.