

И. И. ЧЕРНЯЕВ, член-корреспондент Академии Наук СССР,
и В. И. ГОРЕМЬКИН

I

ГИДРОКСИЛАМИН-ПИРИДИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВА-
ЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

К самым ранним исследованиям над комплексными гидроксиламиновыми соединениями платины относятся работы Лоссена (1), Александра (2) и др. Лоссен, изучая реакцию взаимодействия гидроксилamina с хлороплатинитом калия, установил, что гидроксилamin способен занять координационные места во внутренней сфере, образуя соединение тетраминового ряда состава $|\text{Pt}4\text{N}x|\text{Cl}_2^*$. Реакция протекает по уравнению:



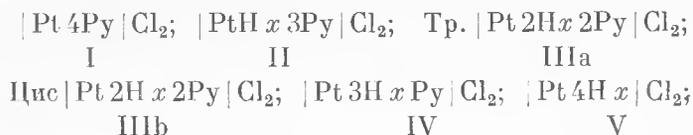
Повидимому реакция проходит в две стадии: сначала образуется неэлектролит $|\text{Pt}2\text{N}x\text{Cl}_2|$, который, кстати сказать, до сих пор не выделен, а затем это вещество вступает в реакцию с гидроксиламином и получается тетрамин Лоссена. В химическом отношении гидроксилamin в комплексных соединениях ведет себя чаще всего, как нейтральный амин, и занимает лишь одно координационное место и связан с центральным атомом платины через азот (3). Александру удалось осуществить синтез многих соединений. Наибольший научный интерес представляло полученное им основание $|\text{Pt}4\text{N}x|(\text{OH})_2$, которому приписывалось координационное число (4) 6, подобно ацетонатрильным соединениям платины (5), и которое отнесено к разряду соединений, не укладывающихся в общепринятые положения для комплексных соединений двухвалентной платины.

Попытки синтезировать комплексные гидроксиламиновые соединения платины в сочетании с другими аминами производились многими авторами, но эту задачу успешно решили Л. А. Чугаев и И. И. Черняев (6).

Проведенные ими опыты в этом направлении показали возможность синтеза новых комплексных соединений платины, содержащих в своем составе одновременно гидроксилamin в различном сочетании с аммиаком и отчасти с пиридином. На этих комплексах ими были наблюдаемы явления изомерии, доказана равноценность координационных мест в комплексной молекуле с координационным числом 4, а также был указан способ перехода от цис- к транс-соединениям. В данной работе мы поставили перед

* Nx—гидроксилamin NH_2OH .

собой задачу синтезировать смешанные гидроксилламин-пиридиновые комплексные соединения двухвалентной платины. Нам казалось, что подробное изучение этих соединений могло бы дать новые факты, относящиеся к устойчивости комплексов в зависимости от различного количественного соотношения пиридина и гидроксилламина во внутренней сфере соединения, так как этим аминами по своему строению, природе и химической активности к комплексообразованию принадлежат совершенно к различным классам. Изучение отношения смешанных гидроксилламин-пиридиновых соединений платины к соляной кислоте могло бы указать на степень прочности химической связи пиридина и гидроксилламина с центральным атомом—платиной. Нас также интересовал вопрос, как влияет состав тетрамина на физические и химические свойства производных, т. е. хлороплатинитов. Если бы нам удалось осуществить ступенчатое замещение пиридина в соединении $|\text{Pt}4\text{Py}| \text{Cl}_2$ гидроксилламином, мы пришли бы к одному и тому же координационному типу $|\text{Pt}4\text{A}| \text{Cl}_2$, но пиридин уже полностью замещен гидроксилламином. Смешанные гидроксилламин-пиридиновые комплексные соединения могут быть представлены следующим рядом:



Из всех представленных соединений в этом ряду соединение I известно со времени классических исследований Иергенсена (?), IIIa было получено Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым. О комплексном соединении V уже упоминалось. Оно было получено впервые Лоссеном. Что же касается соединений II, III b, IV и их хлороплатинитов, то они синтезированы и изучены нами впервые.

Хлориды $|\text{Pt}n\ x\ 3\text{Py}| \text{Cl}_2$, цис- $|\text{Pt}2\text{H}\ x\ 2\text{Py}| \text{Cl}_2$ и $|\text{Pt}3\text{H}\ x\ \text{Py}| \text{Cl}_2$ представляют бесцветные кристаллические вещества, сильно растворимые в воде, разбавленном спирте, меньше в абсолютном. Хлориды не могут быть так же высажены из раствора и обычной смесью спирта с эфиром или с каким-либо другим растворителем: ацетоном, метил-этил-кетонем и т. д. Действие соляной кислоты, а равно и нагревание этих соединений вызывает отщепление двух молекул аминов с образованием соответствующих диаминов, причем эта реакция протекает в полном согласии с правилом Иергенсена. Растворы хлоридов, подкисленные несколькими каплями соляной кислоты, с хлороплатинитом калия образуют кристаллические осадки соответствующих хлороплатинитов:



Произведенные анализы хлоридов и хлороплатинитов на платину, хлор и азот, а также сделанные определения молекулярной электропроводности, согласуются с формулами. Строение этих комплексных соединений устанавливается по способу их получения и подтверждается продуктами расщепления соляной кислоты.

1. Установлено, что устойчивость гидроксилламин-пиридиновых соединений платины зависит от их состава и увеличивается по направлению к хлориду Лоссена $|\text{Pt}4\text{H}\ x| \text{Cl}_2$.

2. Состав тетраминов влияет на свойства хлороплатинитов (цвет, форму кристаллов, растворимость, устойчивость при нагревании и т. д.).

3. Действие соляной кислоты на тетрамины этого ряда находится в полном соответствии с закономерностью Иергенсена.

4. Впервые получены хлориды $|\text{PtHx3Py}| \text{Cl}_2$, цис- $|\text{Pt2Hx2Py}| \text{Cl}_2$, $|\text{Pt3HxPy}| \text{Cl}_2$ и хлороплатиниты $||\text{PtHx3Py}|| \text{PtCl}_4$, $|\text{Pt2Hx2Py}|| \text{PtCl}_4$ и $|\text{Pt3HxPy}|| \text{PtCl}_4$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

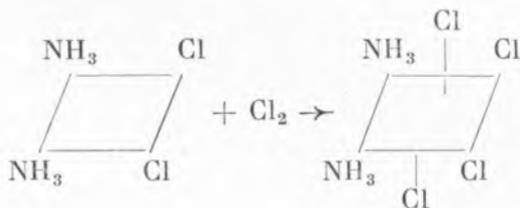
¹ Lossen, Lieb. Ann., 160, 242 (1871). ² Alexander, Lieb. Ann., 246, 239 (1888). ³ И. И. Черняев, Изв. Плат. ин-та, 7, 52 (1929). ⁴ A. Werner, Neuere Aufsuch. auf dem Gebiete d. anorg. Chem. (1923). ⁵ А. Тschugaeff, W. Lebedinski, С. R., 161, 563 (1915). ⁶ А. Чугаев и И. И. Черняев, Изв. Плат. ин-та, 1, 29 (1920). J ö r g e n s e n, Journ. f. prakt. Chem., 33, 489 (1886).

II

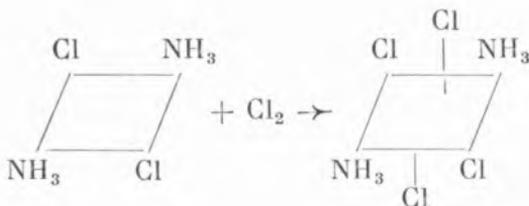
ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Вопрос об окислении гидроксиламиновых соединений не подвергался систематическому исследованию вероятно потому, что трудно было ожидать при этом каких-либо исключений из общих правил. По аналогии с прочими комплексными соединениями платины можно было ожидать при процессе окисления следующего: сохранения всех остальных заместителей во внутренней сфере, появления новой координаты и окисления гидроксилamina до азота с его последующим замещением.

Классическим примером могут служить следующие реакции: окисление соли Пейроне в соль Клеве:



и окисление соли II Рейзе в соль Жерара:



Можно видеть на этих примерах, что при окислении двухвалентной платины сохраняются не только все заместители, находившиеся в двухвалентной платине, но и относительное геометрическое положение их остается неизменным. То же самое происходит с комплексами гораздо более сложного состава. Если взять другие окислители: перекись водорода, бром, разбавленную азотную кислоту, перманганат, то и эти окислители не вызывают отщепления аминов и перемены ими места. Настоящая работа была предпринята нами с целью использования легкой окисляемости гидроксилamina для замещения его хлором в четырехвалентной платине. Мы надеялись почти с полной уверенностью получить из сравнительно

доступного тетрамина $[Pt3NH_3Nx]Cl_2$ * трудно доступный триамин Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl_3$ по реакции



Но сразу же выяснилось, что процесс окисления гидроксиламиновых соединений имеет свои особенности. Прежде всего при окислении гидроксиламиновых комплексов платина окисляется позже гидроксилamina, что явствует из способности гидроксилamina восстанавливать комплексные соединения четырехвалентной платины до двухвалентной, а также из невозможности получить комплекс четырехвалентной платины, содержащий гидроксилamin в внутренней сфере. Только от этой особенности и должна зависеть другая совершенно поразительная черта окисления гидроксиламиновых соединений—разрушение при процессе окисления внутренней сферы, вернее отход некоторых совершенно определенных заместителей из внутренней во внешнюю сферу. Для объяснения этой закономерной миграции транс-групп мы допускаем, что окислитель—молекула хлора или хлорноватистой кислоты—сначала присоединяется к гидроксилмину, образуя соединение $NH_2OH \cdot Cl_2$ или $NH_2OH \cdot ClOH$. Это нестойкое соединение переходит в соляную кислоту, газообразный азот и воду. Дальнейший избыток окислителя действует затем на атом платины, переводя ее в четырехвалентную. Но все-таки некоторое время комплексная молекула с гидроксилaminом, присоединившим хлор, может существовать, и пока она существует, гидроксилamin в ней обладает большим транс-влиянием и может настолько повысить подвижность транс-заместителя, что последний может замещаться водой, гидроксилем или хлором в зависимости от случая. Подобное явление наблюдалось ранее И. И. Черняевым и А. М. Рубинштейном при окислении триamina Стромгольма $[Pt3NH_3SO_3]$, но в виду того, что исследовано было всего только одно соединение, мы воздержались тогда от каких-либо предположений. В настоящее время нами исследовано окисление цис- и транс-тетраминов $[Pt2NH_32Nx]Cl_3$. Цис-тетрамин при окислении хлором на холоду вместо диамина дает с большим выходом хлороплатинат аммония. Образование хлороплатината аммония с несомненностью доказывает, что миграция аммиаков произошла в момент окисления гидроксилamina, ибо ни двухвалентный ни четырехвалентный цис-диамин не могут дать хлороплатината. Транс-тетрамин дал нормальный продукт окисления—четыревалентный диамин, так как лабильности аммиаков при процессе окисления гидроксилamina в нем не должно было наблюдаться. Транс-диамин $[PtNH_3NxCl_2]$ при окислении дал также хлороплатинат аммония. Тетрамин транс- $[PtNxNH_32Py]Cl_2$ при окислении дал дипиридинтетрахлороплатинат транс- $[Pt2PyCl_2]$.

Следовательно процесс миграции аммиака происходит именно в транс-положении к гидроксилмину независимо от числа молекул гидроксилamina во внутренней сфере и от типа комплекса.

Триамин $PtNxNH_3PyCl]Cl$ (транс-пиридин-хлор) наряду с нормальным продуктом окисления пиридин-амин-тетрахлоридом платины дал также и соль типа Косса, строения $NH_4[PyCl_5Pt]$.

Наконец триамин $[PtNxNO_2PyNH_3]Cl$ (транс-гидроксилamin-нитро-группа) при окислении перешел в $[PtPyNH_3Cl]$, т. е. из внутренней сферы ушла нитрогруппа. Спыты окисления хлором транс-диамина

* Nx—гидроксилamin NH_2OH .

$[\text{PtPyNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}]$ показали, что нитрогруппа в этом соединении не окисляется и получается диамин $[\text{PtPyNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]$.

Таким образом миграция транс-заместителей происходит и в том случае, если транс-заместитель несет заряд, а следовательно процесс миграции не зависит от природы заместителя. Любопытно отметить, что вопреки обычным представлениям окисление молекулы может идти не в том месте, где идет сопровождающее окисление разрушение молекулы. Оба эти процесса могут протекать одновременно, но происходят в пространстве раздельно. Мы полагаем, что это явление миграции транс-заместителей будет наблюдаться во всех тех случаях, когда внутрисферный заместитель будет окисляться раньше центрального атома платины, т. е. в соединениях платины с молекулами, подобными гидроксиламину, гидразину, сернистому ангидриду, щавелевой кислоте и пр.

Исследование продолжается.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
25 III 1937.