

В. И. ГОРЕМЫКИН и К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

ОКСАЛАТЫ АМНАЧКО-ПИРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

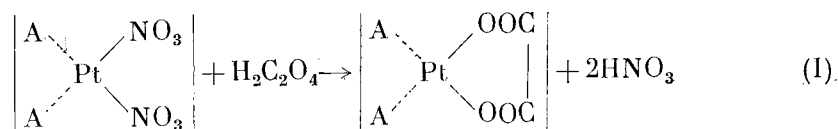
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 27 II 1939)

Еще Л. А. Чугаев обратил внимание на необходимость синтеза самых разнообразных классов комплексных соединений платиновых металлов. Это пожелание могло бы быть выполнено, если бы удалось заместить во внутренней сфере комплекса, например $K_2[PtCl_4]$, хлор на амины в различных соотношениях и отличающиеся друг от друга по своему составу и строению.

Кроме того очевидно потребовалось бы состав комплексного соединения разнообразить кислотными остатками, разными по своей природе и характеру как во внутренней, так и во внешней сфере. Результаты такого изучения соединений высшего порядка расширили бы наши сведения о влиянии нейтральных и кислотных заместителей на поведение и свойства комплексной молекулы в зависимости от ее состава и координационной структуры.

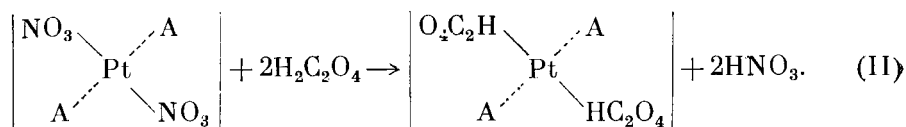
В этом отношении весьма поучительны исследования Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича (1), которые, как известно, ответили на ряд спорных вопросов, установили характерные свойства, присущие нитрогруппе нитритов, и послужили основанием для более расширенных исследований И. И. Черняева (2), приведших к открытию новой закономерности, названной им «транс-влияние». Вопросу изучения влияния кислотных остатков на физико-химические свойства комплексных соединений платины посвящено много работ в разное время, поэтому мы назовем только некоторые из них: Клеве (3)—оксалаты, А. А. Гринберг (4)—оксалаты и родонаты, И. И. Черняев (5)—нитрохлориды, Д. И. Рябчиков (6)—гипосульфиты.

А. А. Гринберг повторил опыты Клеве, предложил новую методику получения оксалатов и дал новую трактовку строению оксалатов, относящихся к типу $[Pt_2AX_2]$. В нашей работе мы воспользовались методикой А. А. Гринберга для получения оксалатов диаминового ряда $[Pt_2AX_2]$, несколько изменив условия реакции и концентрации исходных веществ. Водные растворы нитратов состава $[Pt_2A(NO_3)_2]$ вступают в реакцию с щавелевой кислотой в зависимости от строения комплекса по схеме:

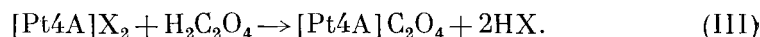


с образованием прочного цикла, который все же разрушается кислотами (HCl, H₂SO₄ и др.). Щавелевая кислота у диаминов транс-конфигурации

замещает оба кислотных остатка азотной кислоты с образованием биоксалата:



Следовательно строение комплекса влияет на ход реакции между $[\text{Pt}2\text{A}(\text{NO}_3)_2]$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, причем в последнем случае [уравнение (II)] щавелевая кислота проявляет себя как остаток вторичной диссоциации— $\text{HC}_2\text{O}_4'$, а конечные продукты реакции, как правило, содержат кристаллизационную воду. Прямым путем осуществить обменную реакцию между тетраминами— $[\text{Pt}4\text{A}]\text{X}_2$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ удается лишь в редких случаях:



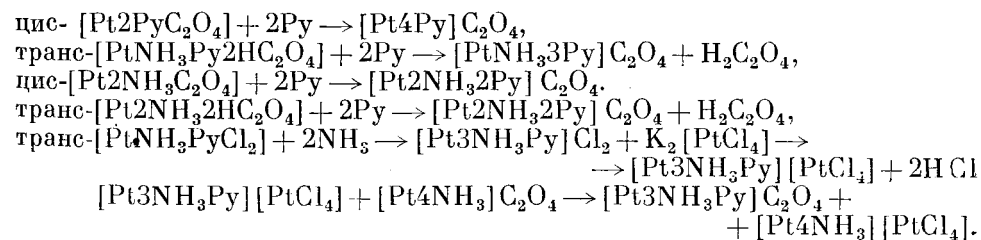
Для выполнения этой реакции лучше всего применять ее щелочные соли, а не свободную щавелевую кислоту. Нам удалось осуществить реакции согласно уравнениям (I, II) и выделить в чистом виде цис- $[\text{Pt}2\text{PyC}_2\text{O}_4]$ и транс- $[\text{PtNH}_3\text{Py}2\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Транс- $[\text{Pt}2\text{Py}2\text{HC}_2\text{O}_4]$ мы получили в таком малом количестве, что не смогли изучить и получить его производные. Эти бесцветные кристаллические вещества, плохо растворимые в воде, относительно легко перекристаллизуются из воды. Очищенные оксалаты являются исходным материалом для получения более сложных комплексных соединений тетраминов оксалатов.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучить влияние изменения соотношения между аммиаком и пиридином во внутренней сфере комплексного катиона при одном и том же анионе, скажем, щавелевой

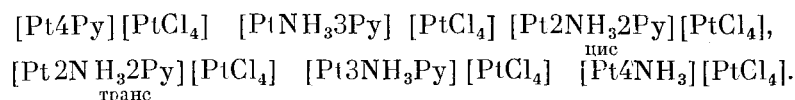
кислоте, которая способна чаще всего давать устойчивый цикл $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array}$ или

при наличии комплексного аниона $[\text{PtCl}_4]$, или $[\text{PdCl}_4]$, отличающиеся друг от друга лишь центральным атомом, на физические и химические свойства аммиачно-пиридиновых комплексных соединений. Для этого нам потребовалось специально синтезировать до сих пор неизвестные комплексы: $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{PtNH}_33\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4$; цис- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; транс- $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Py}]\text{C}_2\text{O}_4$.

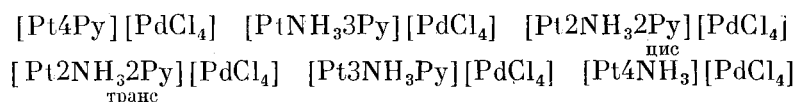
Оксалаты тетраминов—бесцветные кристаллические вещества, не все одинаково хорошо растворимы в воде и разбавленном спирту, хуже в крепком спирту. Выделение их в чистом виде сопряжено с большими трудностями. Они не высаживаются из водных растворов ни спиртом, ни смесью спирта с эфиром. Растворы их, выпаренные в вакууме над серной кислотой, почти всегда дают клейкие массы, которые можно перевести в кристаллическое состояние лишь после долгого истирания и многократной обработки крепким спиртом. Произведенные анализы находятся в полном соответствии с приписанной им формулой. Строение устанавливается по методу их получения:



Последний тетрамин получается не совсем чистый. Измерения молекулярной электропроводности при 25° показывают для оксалатов повышенные результаты. Растворы оксалатов, подкисленные уксусной кислотой с $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PdCl_4]$, образуют преимущественно трудно растворимые хлорплатиниты и хлорпалладиты. Небезынтересно отметить наблюдающуюся правильность в окраске кристаллов хлорплатинитов от катиона $[Pt_4Py]^{++}$ к катиону $[PdCl_4]^{++}$ в зависимости от количественного замещения пиридина на аммиак в катионе $[Pt_4Py]^{++}$.



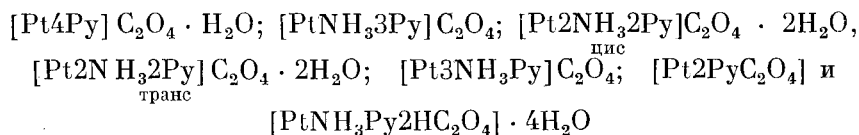
Эту правильность повторяют и хлорпалладиты:



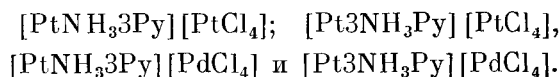
В ы в о д ы

1. Пиридин и аммиак способны замещать оксалатный и биоксалатный остаток в комплексах диаминового ряда $[PtA_1A_2X_2]$ и $[Pt_2AX_2]$ с образованием тетраминов оксалатов.

2. Получены оксалаты тетраминового и диаминового ряда:



и хлорплатиниты и хлорпалладиты:



Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
28 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович, Известия платин, **1**, 70 (1921).
² И. И. Черняев, Известия платин, **4**, 243 (1926); **5**, 102 (1927); **6**, 23 (1928).
³ Moissan, Traité de chimie minérale, V. ⁴ А. А. Гринберг, Известия платин, **8**, 93 (1931). ⁵ И. И. Черняев, Известия платин, **5**, 118 (1927). ⁶ Д. И. Рябчиков, ДАН, XVIII, № 1 (1938).