

В. И. ГОРЕМЫКИН и К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

О СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИЛАМИНОВЫХ ТЕТРАМИНАХ ПЛАТИНЫ

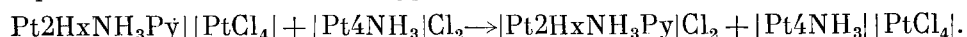
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 III 1939)

В предыдущих статьях^(1,2) одним из нас было показано, как влияет количественное соотношение аммиака и пиридина, гидроксилamina и пиридина в комплексном катионе на свойства комплексного соединения. В данной работе мы попытались синтезировать такие соединения, в состав которых входили бы одновременно три различных амина: гидроксилamin, аммиак и пиридин, разные по своему составу и строению.

Полученные нами экспериментальные данные указывают на возможность осуществления синтеза тетраминов с 4 различными нейтральными молекулами типа $[\text{PtA}_1\text{A}_2\text{A}_3\text{A}_4]x_2$.

Транс-дигидроксиламин-аммиак-пиридин-платина-хлорид $[\text{Pt}2\text{HxNH}_3\text{Py}]\text{Cl}_2$

Заглавный тетрамин получается при внедрении гидроксилamina в транс-неэлектролит- $[\text{PtNH}_3\text{PyCl}_2]$, ранее полученный Иергенсеном⁽³⁾, но выделить его в чистом виде долго не удавалось. Тогда мы воспользовались обменной реакцией хлороплатинита $[\text{Pt}2\text{HxNH}_3\text{Py}][\text{PtCl}_4]^*$ и хлорида первого основания Рейзе по уравнению:



Реакция выполняется на холоду таким образом: тонко измельченный хлороплатинит вносится в фарфоровую чашечку и обрабатывается раствором $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, взятого на 20% меньше теории, растворенного в 5 мл воды, и тщательно перемешивается. Реакция идет довольно быстро и заканчивается в 5—10 минут. Осадок отфильтровывается на воронке Гирша, раствор упаривается в вакуумном эксикаторе до 2—3 мл, затем обрабатывается крепким, лучше абсолютным, спиртом, который моментально высаживает бесцветное кристаллическое вещество в виде тонких, а иногда толстых игл, хорошо растворимых в воде и разбавленном спирту. Вещество, высушенное в эксикаторе над фосфорным ангидридом или серной кислотой, подвергалось анализу. Результаты анализа приводятся:

0.0880 г вещества дали	0.0400 г Pt
0.0840 » » »	0.0384 » Pt
0.1032 » » »	0.0698 » AgCl
0.1086 » » »	0.0736 » AgCl

Вычислено для $[\text{Pt}2\text{HxNH}_3\text{Py}]\text{Cl}_2$:	Найдено:
% Pt 45.58	45.45; 45.71
% Cl 16.56	16.73; 16.76

* Hx означает гидроксилamin NH_2OH , Py означает пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Измеренная молекулярная электропроводность при температуре 25° находится в полном соответствии с данными Вернера—Миолати для такого типа комплексов:

V . . .	500	1 000	2 000	4 000	8 000	16 000
μV . . .	240	248	254	258	259	264

Т р а н с - х л о р о п л а т и н и т $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}][\text{PtCl}_4]$

Раствор тетрамина $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}]\text{Cl}_2$, подкисленный слабой соляной кислотой, при сливании с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ через 20—30 минут в зависимости от концентрации взятого раствора вызывает обильный осадок розового кристаллического вещества в форме тонких игл. Хлороплатинит может быть перекристаллизован из воды при осторожном нагревании и частом встряхивании. Хлороплатинит, промытый несколько раз холодной водой и разбавленным спиртом, высушенный при температуре 110°, дал удовлетворительные результаты анализа:

0.1087 г вещества дали	0.0578	г Pt
0.1196 » »	» 0.0672	» Pt
0.1350 » »	» 0.01106	» AgCl
0.1213 » »	» 0.0986	» AgCl

Вычислено для $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}][\text{PtCl}_4]$:	Найдено:
% Pt 56.24	56.28; 56.19
% Cl 20.43	20.27; 20.11

Т р а н с - х л о р о п а л л а д и т $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}][\text{PdCl}_4]$

Тот же самый раствор тетрамина $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}]\text{Cl}_2$, обработанный свежеприготовленным крепким раствором $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, вызывает светлолиловый кристаллический осадок в виде тонких игл, который оказался неоднородным веществом. После удаления этого осадка путем фильтрования из раствора выпал второй осадок красно-бурого цвета в виде длинных пластинок.

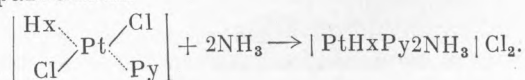
Осадок, отмытый крепким спиртом, высушенный в эксикаторе над серной кислотой, анализировался. Данные анализа дали следующие результаты:

0.1342 г вещества дали	0.0674	г Pt + Pd
0.1434 » »	» 0.1356	» AgCl

Вычислено для $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Py}][\text{PdCl}_4]$:	Найдено:
% Pt + Pd 49.83	49.86
% Cl 23.41	23.41

Т р а н с - г и д р о к с и л а м и н - п и р и д и н - д и а м м и а к - п л а т и н а - х л о р и д $[\text{PtH}_x\text{Py}_2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$

1 г тонкоизмельченного неэлектролита транс- $[\text{PtH}_x\text{Py}_2\text{Cl}_2]$ помещается в фарфоровую чашечку, обливается 5 мл воды и обрабатывается на холоду небольшим избытком от теории 18% аммиаком при непрерывном истирании стеклянной палочкой или пестиком. При этих условиях неэлектролит заметно начинает растворяться, окрашивая раствор в слабозеленоватый цвет. Реакция идет очень медленно и заканчивается лишь через 1.5—2 часа. Внедрение аммиака во внутреннюю сферу комплекса может быть представлено уравнением:



Нагревание в данном случае вредно влияет на нормальный ход реакции, так как в качестве побочного продукта образуется $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, что указывает на отщепление пиридина из неэлектролита $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3]$. Усиленное нагревание ведет к появлению бурого аморфного осадка, повидимому продуктов гидролиза.

Водный раствор предполагаемого тетрамина $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ упаривается в вакуумном эксикаторе над серной кислотой до небольшого объема 2—3 мл в течение 2—3 суток, затем обрабатывается смесью спирта с эфиром. Выпавший кристаллический осадок—в виде длинных игл, слегка зеленоватого цвета. Вещество хорошо растворимо в воде, разбавленном спирту, хуже в крепком спирту. Тетрамин, высушенный над серной кислотой или воздушносухой, анализировался и дал следующие результаты:

0.1061 г вещества дали	0.0505 г Pt
0.1056 » » »	0.0502 » Pt
0.1194 » » »	0.0818 » AgCl
0.1018 » » »	0.0697 » AgCl

Вычислено для $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$:	Найдено:
% Pt 47.35	47.60; 47.54
% Cl 17.20	16.95; 16.93

Измеренная молекулярная электропроводность тетрамина при температуре 25° показывает, что тетрамин распадается на один комплексный двухзарядный ион $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3]^{++}$ и два простых иона хлора— 2Cl^- .

V . . .	500	1 000	2 000	4 000
μV . . .	224.0	230.0	237.0	241.0

Т р а н с - х л о р о п л а т и н и т $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3][\text{PtCl}_4]$

Концентрированный, подкисленный слабой соляной кислотой раствор заглавного тетрамина с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ дает длинные, красного цвета иглы искомого хлороплатинита лишь после стояния 10—12 часов. Последний перекристаллизовывается из воды, подкисленной 1—2 каплями 10% HCl без видимого разложения. Вещество, высушенное при 108°, дало приемлемые результаты анализа:

0.1208 г вещества дали	0.0647 г Pt
0.1129 » » »	0.0651 » Pt
0.1313 » » »	0.1110 » AgCl

Вычислено для $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3][\text{PtCl}_4]$:	Найдено:
% Pt 57.55	57.50; 57.66
% Cl 20.91	20.91

Кристаллографическое и оптическое обследование кристаллов было любезно произведено Г. Б. Бокий в кристаллографической лаборатории Института общей и неорганической химии.

Кристаллы транс-хлороплатинита $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3][\text{PtCl}_4]$ относятся к моноклинной сингонии, призматическому виду симметрии.

Наблюдаемые простые формы:



Элементы кристалла— $a : b : c = 1.087; 1 : 1.115$.

$\beta = 90^\circ 00$	Показатели преломления:
$N_g = 1.776$,	$N_m = 1.752$, $N_p = 1.698$, $2V = 65^\circ$

Т р а н с - х л о р о п л а т и н и т $[\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3][\text{PdCl}_4]$

Водный раствор тетрамина, подкисленный уксусной кислотой при вливании в свежеприготовленный крепкий раствор $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, подкисленный той же кислотой, но не наоборот, дает золотисто-коричневый кристал-

пический осадок, под микроскопом широкие, продолговатые пластинки — искомый хлоропалладит. Вещество хорошо растворимо в воде, хуже в спирту (1 : 1) и совсем плохо растворимо в крепком спирту.

Водные растворы хлоропалладита от времени заметно разлагаются до металла. Хлоропалладит, высушенный в эксикаторе над серной кислотой в течение суток, анализировался. Данные анализа дали следующие результаты:

0.0840 г вещества дали	0.0410 г Pt + Pd
0.0846 » » »	0.0432 » Pt + Pd
0.0924 » » »	0.0900 » AgCl
0.1438 » » »	0.1424 » AgCl

Вычислено для $ \text{PtHxPy}_2\text{NH}_3 \text{PdCl}_4 $:	Найдено:
% Pt + Pd 51.19	51.00; 51.06
% Cl 24.06	24.11; 23.98

Т р а н с - х л о р о п л а т и н и т $|\text{PtHxNH}_3\text{Py}||\text{PtCl}_4|$

Получается при действии $\text{K}_2|\text{PtCl}_4|$ на раствор тетрамина, слабо подкисленный 10% HCl на холоду. Выпавший осадок розового цвета, в виде микроскопических кристаллов. Выход почти теоретический. Хлороплатинит разлагается при перекристаллизации из воды; он плохо растворим в воде и разбавленном спирту. Вещество, высушенное при температуре 107° , анализировалось:

0.1052 г вещества дали	0.0554 г Pt
0.1188 » » »	0.0912 » AgCl

Вычислено для $ \text{PtHxNH}_3\text{Py} \text{PtCl}_4 $:	Найдено:
% Pt 52.74	52.66
% Cl 19.15	18.99

Т р а н с - х л о р о п а л л а д и т $|\text{PtHxNH}_3\text{Py}||\text{PdCl}_4|$

Тот же раствор тетрамина, что и в предыдущем случае, обрабатывается свежеприготовленным, подкисленным слабой уксусной кислотой крепким раствором $\text{K}_2|\text{PdCl}_4|$, почти сразу выпадает осадок золотисто-коричневого цвета, под микроскопом длинные иглы. Из солянокислой среды выпадают кристаллы темнокоричневого цвета той же формы. Хлоропалладит хорошо растворяется в воде, хуже в разбавленном спирту и совсем не растворяется в крепком спирту. Водные растворы хлоропалладита заметно разлагаются, особенно на солнечном свете до металла. Данные анализа находятся в полном соответствии с приписанной ему формулой:

0.0878 г вещества дали	0.0410 г Pt + Pd
0.0450 » » »	0.0208 » Pt + Pd
0.0970 » » »	0.0860 » AgCl
0.0600 » » »	0.0538 » AgCl

Вычислено для $ \text{PtHxNH}_3\text{Py} \text{PdCl}_4 $:	Найдено:
% Pt + Pd 46.31	46.70; 46.22
% Cl 21.76	21.95; 22.16

В ы в о д ы. Впервые получены смешанные гидроксиламиновые тетраамины платины и их производные: транс- $|\text{Pt}_2\text{HxNH}_3\text{Py}|\text{Cl}_2$; транс- $|\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3|\text{Cl}_2$; $|\text{Pt}_2\text{HxNH}_3\text{Py}||\text{PtCl}_4|$; $|\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3||\text{PtCl}_4|$; $|\text{PtHxNH}_3\text{Py}||\text{PtCl}_4|$; $|\text{Pt}_2\text{HxNH}_3\text{Py}||\text{PdCl}_4|$; $|\text{PtHxPy}_2\text{NH}_3||\text{PdCl}_4|$; $|\text{PtHxNH}_3\text{Py}||\text{PdCl}_4|$.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
2 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Горемыкин и К. А. Гладышевская, ДАН, XXIII, № 3 (1939). ² И. И. Черняев и В. И. Горемыкин, ДАН, XV, № 6—7 (1937). ³ С. М. Иергенсен, Journ. f. prakt. Chem., 33, 489 (1886).