

А. ГЕЛЬМАН и З. П. МАКСИМОВА

О НИТРОЗИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

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

Предположение, высказанное ранее одной из нас ⁽¹⁾ о повышенной трансактивности окиси азота (NO) во внутренней сфере комплекса, нуждалось в экспериментальном подтверждении.

В настоящей статье мы задались целью получить и исследовать комплексные соединения платины с NO, аналогичные с соединениями Цейзе ⁽²⁾.

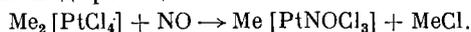
Хотя в литературе никаких указаний на существование подобных соединений мы не нашли, но можно было ожидать, что окись азота, как ненасыщенная молекула, будет вести себя при координационном присоединении так же, как окись углерода или этиленовые углеводороды.

Методика получения нитрозильных соединений платины заключалась в следующем. Насыщенный раствор хлорплатинита калия или аммония помещался в эрленмейеровскую колбу; после вытеснения воздуха током углекислого газа колба присоединялась к газометру с NO, которая в свою очередь вытесняла CO₂. После этого колба закрывалась наглухо и раствор хлорплатинита находился под небольшим давлением окиси азота.

Реакция велась при комнатной температуре. Через 10—12 час. раствор хлорплатинита начинал буреть и при дальнейшем стоянии приобретал зеленоватый оттенок. На поверхности раствора и на дне колбы появлялся коричнево-красный кристаллический осадок.

На основании ряда опытов можно утверждать, что реакция внедрения NO в хлорплатинит полностью заканчивается дня через 3—4.

Предполагаемый ход реакции:

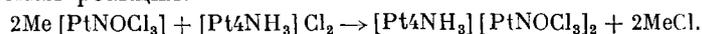


По истечении 3—4 дней доступ NO в реакционную колбу прекращался и она снова заполнялась углекислым газом.

Коричнево-красный осадок, упомянутый выше, отфильтровывался, промывался, сушился и анализировался. Оказалось, что он представляет собой смесь хлорплатинита и какого-то вещества неопределенного состава.

Фильтрат, содержащий, по нашим предположениям, раствор $\text{Me}[\text{PtNOCl}_3]$, был разделен на две части. К одной части прибавлялся водный раствор хлорида первого основания Цейзе, в результате чего немедленно выпадал мелкокристаллический осадок красновато-серого цвета.

Ожидаемая реакция:

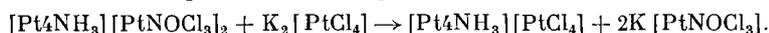


Осадок, промытый многократно водой и спиртом, высушивался в эксикаторе и анализировался. Содержание платины в этом веществе колебалось в разных пробах (всего 8 проб) от 63.67% до 64.4%.

Рассчитано Pt=63.2%.

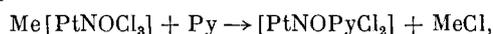
Cl найдено 23.2%, 23.37%, рассчитано Cl=23.72%.

N найдено 9.4%, рассчитано N=9.06%. Данные анализа подтверждают, что мы получили $[Pt_4NH_3][PtNOCl_3]_2$ вещество, аналогичное с тем, которое было получено Иоргенсенем (3) с солью Цейзе. О том же говорит и обменная реакция с хлорплатинитом калия:



K другой части раствора $Me[PtNOCl_3]$ осторожно прибавлялся пиридин, каждая капля которого вызвала немедленное появление светло-зеленого осадка.

По аналогии с этиленовыми и карбонильными соединениями ожидалась следующая реакция:



что и подтвердилось анализом.

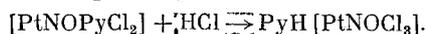
Осадок светлозеленого цвета отфильтровывался, промывался водой, сушился над $CaCl_2$ и анализировался. Неперекристаллизованное вещество содержало Pt от 50 до 51%, перекристаллизованное же из горячего спирта—от 51.5—51.62%. Рассчитано для $[PtNOPyCl_2]$ Pt=52.03%.

Найдено N=7.04%, рассчитано N=7.4%. Любопытно отметить, что при определении хлора в этом соединении наблюдалась та же картина, что и в случае с $[PtCOPyCl_2]$, т. е. после разрушения комплекса $AgNO_3$ осаждал только $\frac{2}{3}$ хлора, имеющегося в анализируемом веществе по расчету. При восстановлении цинком в H_2SO_4 получено Cl=12.26 и 12.6%; при спекании с содой—13.59%; процент хлора повысился до 15.36 при окислении анализируемого вещества перекисью водорода перед восстановлением его цинком и до 15.11 при окислении H_2O_2 перед спеканием с содой. Для $[PtNOPyCl_2]$ рассчитано Cl=18.91%. Треть хлора, повидимому, идет на образование какого-то летучего соединения.

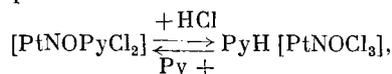
В стремлении получить более точные цифры при анализе этого вещества мы синтезировали его более десяти раз. Однако несмотря на то, что осаждение пиридином идет очень гладко, вещество почти всегда чем-то немного загрязняется (возможно $PtPy_2Cl_2$) и требует перекристаллизации.

С в о й с т в а $[PtNOPyCl_2]$

По внешнему виду—это мелкокристаллическое вещество светлозеленого цвета. С разбавленной соляной кислотой оно на холоду реагирует слабо, при нагревании же растворяется в течение нескольких минут:



Из охлажденного раствора пиридин снова осаждает исходный дихлорид. Следовательно, как в случае этиленовых и карбонильных соединений, мы имеем дело с равновесием



обусловленным в данном случае повышенной трансактивностью молекулы NO.

Существование этого равновесия уже заставляет предполагать, что $[PtNOPyCl_2]$ имеет трансконфигурацию. Однако это можно доказать и другим путем.

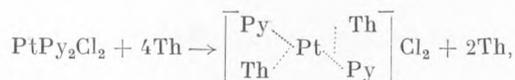
Реакция Н. С. Курнакова для непосредственного определения конфигурации нитрозил-пиридин-дихлорида платины непригодна, так как тиомочевина немедленно вытесняет NO (так же, как этилен и CO) и образует характерный осадок Pt_4ThCl_2 желтого цвета.

При растворении $[PtNOPyCl_2]$ в пиридине выделяются пузырьки газа и выпадает небольшой осадок бледножелтого цвета. Прибавление дистиллированной воды способствует выделению осадка.

Бледножелтый осадок оказался $[PtPy_2Cl_2]$, следовательно реакция прошла по уравнению:



Дипиридиновый дихлорид платины реагирует с тиомочевинной по уравнению



выделяя белоснежное кристаллическое вещество. Значит он имел трансконфигурацию, которую мог получить только по наследству от $[PtNOPyCl_2]$. О трансформе $[PtNOPyCl_2]$ говорит и электропроводность этого соединения, оказавшегося неэлектролитом:

$$\mu_{60 \text{ мин.}}^{10000} = 27.9,$$

$$\mu_{21 \text{ час.}}^{10000} = 87.3.$$

Растворение вещества связано с процессом гидратации.

В горячем спирте $[PtNOPyCl_2]$ хорошо растворяется, чем можно воспользоваться для перекристаллизации; в воде не растворяется и не разлагается даже при кипячении.

Попытки получить $[PtNOClPyCl]$ (дис) не увенчались успехом. При обработке водного раствора пиридиновой соли Косса $Me[PtPyCl_3]$ окисью азота через 2—3 час. на дне колбы появлялся небольшой мелкокристаллический осадок бледнозеленого цвета.

При вытеснении NO углекислым газом осадок всякий раз резко зеленел вследствие изменения состава вещества. Синтез повторялся трижды с тем же результатом.

При анализе разных проб найдено Pt=49.64%, 51.97% и 53.41%; Cl=16.74%; N=6.09%.

При обработке в тех же условиях окисью азота аммиачной соли Косса $Me[PtNH_3Cl_3]$ часа через 3—4 начинали появляться фиолетовые кристаллики в обильном количестве. Опыт повторялся дважды.

Промытое и высушенное до постоянного веса фиолетовое вещество содержало:

	Pt%	Cl%	N%
В первой пробе	68.4	17.59	8.07
Во второй пробе	68.7	17.98	7.85

Хотя результаты анализа двух отдельно синтезированных проб совпадают, мы все-таки не решаемся приписать этому веществу какую-либо определенную формулу. Заслуживает внимания, что при обработке аммиаком $Me[PtNOCl_3]$ тоже выпадает темнофиолетовый осадок, но очень незначительный. Предварительный анализ этого вещества показал, что оно содержит 66% платины. Более подробное исследование фиолетовых веществ намечается в ближайшем будущем.

Получение нитрозильных соединений платины связано с большими трудностями несмотря на то, что они более устойчивы по сравнению

с этиленовыми и карбонильными. Дело в том, что они часто содержат какие-то примеси, не поддающиеся отделению.

Анализировать нитрозильные комплексы приходится с большими предосторожностями, разлагая их вначале аммиаком или окисляя перекисью водорода.

Эти затруднения в работе с нитрозильными соединениями, вероятно, связаны с электронной структурой окиси азота, с нечетным числом электронов на внешней оболочке.

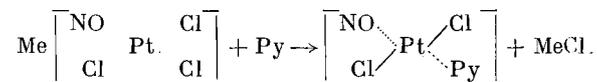
Однако несмотря на всё, полученные нами нитрозильные соединения платины $\text{Me}[\text{PtNOCl}_3]$ и $[\text{PtNOPyCl}_2]$ всем своим поведением напоминают соответствующие этиленовые и карбонильные комплексы.

Закись азота N_2O не реагирует с хлорплатинитом, хотя последний выдерживался под N_2O около 2 недель.

Видимо, N_2O действительно является изостером CO_2 по своей электронной конфигурации и подобно последней не имеет склонности к координационному присоединению.

В ы в о д ы. 1. Получены нитрозильные соединения платины типа солей Цейзе: $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]$, $[\text{PtNOCl}_3]_2$ и $[\text{PtNOPyCl}_2]$.

2. Определена трансконфигурация $[\text{PtNOPyCl}_2]$, полученного по уравнению:



3. Установлено, что NO проявляет во внутренней сфере комплекса повышенную трансактивность.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
2 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Гельман и М. М. Бауман, ДАН, XVIII, № 9, 405 (1938). ² Zeise, Pogg. Ann. 21, 497. ³ Jørgensen, ZS f. an. Chem., 24, 158 (1900).