

А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ СО СЛОЖНЫМИ АМИНАМИ. II

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 XI 1939)

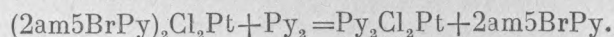
Комплексные соединения платины с $2am5BrPy$, $2am5ClPy$, $Cl-Py$.

Исследования комплексных соединений платины с $2am5JPu$ привели нас к установлению факта, что при действии $2am5JPu$ на хлороплатинит калия происходит образование комплексных соединений не цис-ряда, а транс-. Нами было высказано предположение, объясняющее исключение из закономерностей Пейроне. Мы приняли, что случай образования комплексных соединений с $2am5JPu$ аденд присоединяется к центральному комплексообразователю не через третичный азот, а через галоид.

Представляло интерес исследовать соединения платины с другими галозамещенными аминами с целью выяснить, будет ли это отступление наблюдаться и для других комплексных соединений. Для исследования были взяты комплексные соединения платины с $2am5BrPy$, с $2am5ClPy$ и с $Cl-Py$.

Исследования комплексных соединений платины с $2am5BrPy$. Действие $2am5BrPy$ на раствор хлороплатинита калия велось в спиртово-водной среде, так как $2am5BrPy$ в воде нерастворим, но растворим в спирту. При действии спиртово-водного раствора $2am5BrPy$ (2 молекулы $2am5BrPy$ на 1 молекулу хлороплатинита калия) на раствор K_2PtCl_4 сразу заметной реакции не происходит. Через некоторое время, 2—3 часа, начинает выделяться осадок. Цвет осадка светлозеленый. После отфильтровывания осадка раствор оставляем стоять, и при этом выделяется еще некоторое количество осадка, по анализам подобного первому.

Анализ выделенного вещества показывает, что оно имеет состав $(2am5BrPy)_2Cl_2Pt$. При действии пиридина на эту соль на холоду она сразу растворяется в нем, а раствор приобретает темную окраску. При нагревании на водяной бане через 15—30 мин. (иногда быстрее) начинает выделяться желтый крупнокристаллический осадок. Анализ выделенного вещества показывает, что он имеет следующий состав: Pu_2Cl_2Pt . Образование этого соединения происходит по следующей реакции:



Для установления геометрического строения Pu_2Cl_2Pt и вместе с ним $2am5BrPy$ была использована реакция действия тиомочевины на комплексные соединения двувалентной платины. Количество тиомочевины бралось:

4 молекулы на 1 молекулу $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Соль при слабом нагревании растворяется; раствор пиридином не пахнет. При прибавлении к раствору нескольких капель HCl выделяется снежно-белый кристаллический осадок состава $\text{Pu}_2\text{ThPtCl}_2$. Получение такого соединения может быть объяснено тем, согласно закономерности академика Н. С. Курнакова, что соль $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и вместе с ней $(2\text{am}5\text{BrPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ имеют транс-конфигурацию, ибо в случае цис-соединения мы должны были получить желтую соль состава 4ThPtCl_2 .

Исследования комплексных соединений платины с $2\text{am}5\text{ClPu}$. Исследование действия $2\text{am}5\text{ClPu}$ на хлороплатинит калия проводилось также в спиртово-водной среде. При сливании раствора K_2PtCl_4 с раствором $2\text{am}5\text{ClPu}$ (две молекулы) сразу осадок не выделяется. Через ночь выделяется очень небольшой осадок. После длительного стояния выделяется еще некоторое количество осадка. Цвет осадка светлозеленый. Результат анализа показывает, что при этом также мы имеем вещество следующего состава: $(2\text{am}5\text{ClPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Результаты анализа на платину иногда показывают некоторое повышенное содержание платины. Это объясняется, повидимому, некоторой нечистотой препарата $2\text{am}5\text{ClPu}$.

Изучение реакции действия пиридина на $(2\text{am}5\text{ClPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ показало следующее: соль в пиридине растворяется на холоду, при нагревании на водяной бане выделяется желтый крупнокристаллический осадок. Анализ этого осадка показывает, что он имеет состав $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Определение геометрической конфигурации этого соединения производилось путем изучения реакции с тиомочевинной. Тиомочевины берется 4 молекулы. Соль при нагревании растворяется в растворе тиомочевинной. Раствор пиридином не пахнет. К раствору прибавляется несколько капель HCl , выделяется снежно-белый кристаллический осадок состава: $2\text{Pu}_2\text{ThPtCl}_2$.

Получение такого соединения показывает, что соединение $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(2\text{am}5\text{ClPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ имеет транс-конфигурацию.

Как видно из всего вышеизложенного, при образовании комплексных соединений платины со сложными галоидозамещенными аминами ($2\text{am}5\text{BrPu}$, $2\text{am}5\text{ClPu}$), так же как и в случае образования комплексных соединений с $2\text{am}5\text{JPu}$, вместо цис-соединений образуются транс-соединения, т. е. наблюдается исключение из закономерности Пейроне.

Определение электропроводности комплексных соединений платины со сложными галоидозамещенными аминами в водном растворе оказалось невозможным в связи с их очень малой растворимостью. Определение электропроводности этих соединений производилось в абсолютном этиловом спирту.

Результаты определения электропроводности приводятся в следующей таблице.

Разбавление	Молекулярная электропроводность $(2\text{am}5\text{ClPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	Молекулярная электропроводность $(2\text{am}5\text{BrPu})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	Молекулярная электропроводность $(2\text{am}5\text{JPu})_2\text{Cl}_2$
500	5,27	5,92	—
1 000	6,12	6,40	—
2 000	6,34	6,60	—
4 000	6,60	7,00	—
8 000	8,58	7,36	4,93

Для того чтобы выяснить вопрос—зависит ли образование транс-соединений только от того, что в пиридиновом кольце имеется галоид, или от общего эффекта всей молекулы сложного амина, было предпринято изучение комплексных соединений платины с хлоропиридином.

Хлоропиридин—маслянистая жидкость, не растворимая в воде. Реакцию взаимодействия с K_2PtCl_4 приходится вести следующим образом: к раствору K_2PtCl_4 прибавляется хлоропиридин, а затем—по каплям этиловый спирт, до получения однородного раствора. Реакция взаимодействия хлоропиридина с K_2PtCl_4 идет очень медленно. Были изучены реакции взаимодействия хлороплатинита калия с одной, двумя и четырьмя молекулами хлоропиридина. Реакция взаимодействия с одной молекулой хлоропиридина показывает, что выделяющийся после долгого стояния желто-зеленый осадок содержит некоторые примеси и поэтому дает различное содержание платины, в зависимости от времени стояния раствора.

Изучение взаимодействия с двумя и четырьмя молекулами хлоропиридина показывает, что при этом образуются однородные вещества, вне зависимости от времени стояния раствора. Реакция взаимодействия происходит очень медленно. Взята навеска 2 г K_2PtCl_4 , прибавлено 1,8 г хлоропиридина (2 молекулы). Через 10 час. начинает выделяться крупнокристаллический осадок желтого цвета—под микроскопом вытянутые пирамиды. Вес выделившегося осадка через 3 дня 0,28; через 6 дней 0,15; через 8 дней 0,1; через 16 дней 0,2; через 23 дня 0,19; через 44 дня 0,19. Анализ всех выделившихся осадков показывает полную однородность всех веществ, хотя некоторые вещества и давали очень небольшое повышение на платину, которое, возможно, объясняется недостаточным промыванием осадка.

Анализ выделившегося вещества показывает, что в данном случае мы получаем соединение следующего состава: $(ClPy)_2Cl_2Pt$. Реакция взаимодействия K_2PtCl_4 с четырьмя молекулами хлоропиридина идет также очень медленно. Выделяющийся осадок—желтого цвета, крупнокристаллический. Взята навеска 2 г K_2PtCl_4 , прибавлено 2,16 г хлоропиридина; через 45 час. вес осадка 0,28; через 6 дней 0,36; через 8 дней 0,21; через 11 дней 0,3; через 23 дня 0,28; через 44 дня 0,24.

Анализ полученных осадков показывает полную однородность их. Анализ веществ показывает, что в данном случае, как и в случае действия на хлороплатинит двух молекул хлоропиридина, получается соединение следующего состава: $(Cl—Py)_2Cl_2Pt$. Фильтрат после 44-дневного стояния—светложелтого цвета, пахнет хлоропиридином; с K_2PtCl_4 осадка нет, с $(NH_3)_4PtCl_2$ осадка нет.

Результаты анализа показывают, что при взаимодействии хлоропиридина с K_2PtCl_4 в случае действия двух и четырех молекул хлоропиридина выделяется вещество состава $(Cl—Py)_2Cl_2Pt$. Для того чтобы показать, что наше вещество имеет формулу $(ClPy)_2Cl_2Pt$, а не $[(ClPy)_4Pt][PtCl_4]$, так как анализ димера и полимера одинаков, мы провели следующее. Навеска соли $(ClPy)_2Cl_2Pt$ кипятится с азотнокислым серебром; соль постепенно растворяется; при этом образуется осадок темносерого цвета. Осадок отфильтровываем, растворяем в аммиаке и осаждаем хлористое серебро. Определение веса хлористого серебра показывает, что оно отвечает количеству хлора, имеющемуся в $(Cl—Py)_2Cl_2Pt$. Никакого намека на осадок нерастворимого хлороплатинита серебра при действии $AgNO_3$ на $(Cl—Py)_2Cl_2Pt$ мы не получили.

Измерение электропроводности $(ClPy)_2Cl_2Pt$ не удалось благодаря очень малой растворимости этой соли.

При действии газообразного хлора на взмученный осадок $(ClPy)_2Cl_2Pt$ в воде сразу заметной реакции не происходит. Только после долгого пропускания хлора желтый цвет осадка постепенно начинает переходить в oran-

жевый. При этом происходит окисление с образованием соединения следующего состава: $(\text{Cl}-\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

При действии пиридина на $(\text{Cl}-\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ на холоду соль не растворяется. Отфильтрованный осадок показывает, что состав соли при действии пиридина на холоду не изменился. При нагревании на водяной бане соль постепенно растворяется в водном пиридине. Осадка при нагревании не выделяется. Раствор упаривается до небольшого объема. Раствор—желтого цвета. При действии на этот раствор K_2PtCl_4 выделяется осадок слабозеленоватого цвета следующего состава: $[\text{4PyPt}][\text{PtCl}_4]$. При упаривании раствора в эксикаторе над серной кислотой выделяется белый осадок состава: $4\text{PyPtCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При действии на раствор сначала спиртом, а затем избытком эфира из раствора выделяется белый осадок состава: 4PyPtCl_2 . При просушивании выделившейся соли происходит отщепление двух молекул пиридина с образованием соединения следующего состава: $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Как видно из вышесказанного, при действии пиридина на $(\text{Cl}-\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ происходит одновременное замещение хлоропиридина на пиридин с одновременным образованием тетрамина состава: 4PyPtCl_2 . Такое направление реакции действия пиридина на $(\text{Cl}-\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ может быть объяснено тем, что соль очень плохо растворима в пиридине, и поэтому воздействие пиридина происходит при очень долгом нагревании.

Установить конфигурацию $(\text{Cl}-\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ пока не удалось благодаря тому, что соль очень плохо переходит в раствор при действии на нее тиомочевины.

Реакция вытеснения галоидозамещенных аминов пиридином из их соединений является некоторым подтверждением высказанного нами предположения о связи галоидозамещенного амина с платиной через галоид. У комплексных соединений двувалентной платины с различными аминами, где связь амина осуществляется через вторичный или третичный азот, реакции вытеснений одного амина другим не наблюдается.

В настоящее время ведутся дополнительные опыты по изучению комплексных соединений платины с бромпиридином и иодпиридином и некоторыми другими аминами, которые дадут возможность уже высказать некоторые предположения о природе связи в случае образования комплексных соединений с галоидозамещенными аминами.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР

Поступило
28 XI 1939