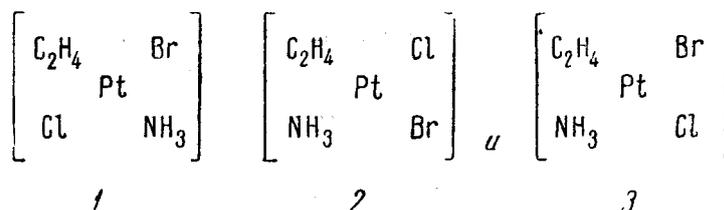


А. ГЕЛЬМАН и Е. ГОРУШКИНА

К ПОЛУЧЕНИЮ ТРЕТЬЕГО ИЗОМЕРА ЭТИЛЕН-АММИАК-ХЛОРИДО-БРОМИДА ПЛАТИНЫ

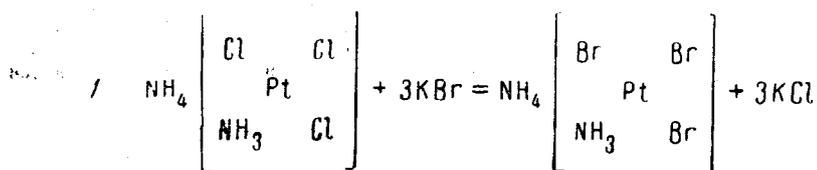
(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 VII 1946)

При наличии 4 различных заместителей во внутренней сфере комплексной молекулы теоретически возможны три пространственных изомера:

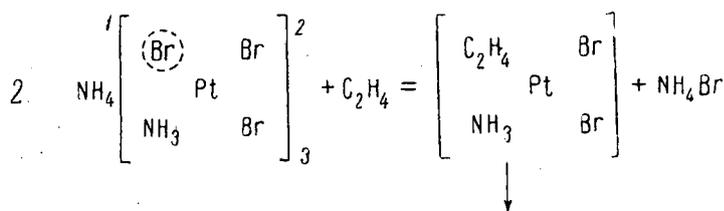


Одним из авторов ранее сообщалось⁽¹⁾ о получении двух первых изомеров. Синтезировать третий изомер нам удалось только после получения комплекса с этиленом в катионе⁽²⁾.

Исходный продукт — трибромид Косса $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Br}_3]$ готовился по уравнению:



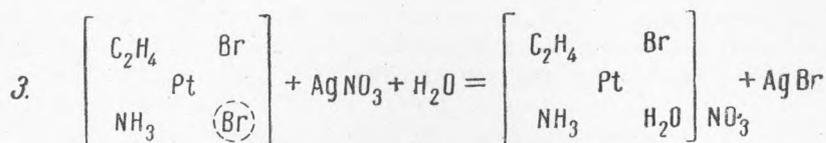
Затем в молекулу трибромида внедрялся этилен, занявший на основании закономерности Черняева⁽³⁾ место Br (1)



Для перехода от дибромида к третьему изомеру один из бромов необходимо удалить из внутренней сферы и на его место ввести хлор.

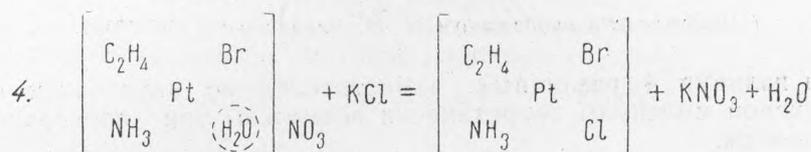
Наиболее лабильно связан с платиной в этом дибромиде бром, находящийся в транс-положении к этилену, и поэтому он в первую

очередь осаждается рассчитанным количеством азотнокислого серебра по уравнению:



Нитратная группа, мало способная к координационному присоединению, легко гидратируется, т. е. уступает свое место во внутренней сфере комплекса молекуле воды, что приводит к образованию комплексного катиона.

Введение в раствор ионов хлора по уравнению



приводит к замещению молекулы воды на хлор и выделению в осадок этилен-аммиак-хлоридо-бромид платины, т. е. третьего изомера.

Свойство	$\left[\begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{Cl} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{Br} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right]$
Внешний вид вещества	Мелкокристаллическое вещество желтого цвета	Красивые кристаллы призматической формы зеленовато-желтого цвета	Кристаллы призматической формы бледнозеленого цвета
Оптические константы *	$N_g = 1,783$ $N_D = 1,708$	$N_g > 1,783$ $N_D = 1,753$	$N_g > 1,783$ $N_D = 1,754$
Отношение к соляной кислоте на холоду	Растворяется с образованием $\text{NH}_4[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClBrCl}]$	Не растворяется	Не растворяется
Отношение к ляпису на холоду	Слабая опалесценция	Выпадает осадок AgBr	Выпадает осадок AgCl
Растворимость в воде при 25° С	0,05 г в 100 г раствора	0,12 г в 100 г раствора	0,032 г в 100 г раствора
Электропроводность водного раствора при 25° С**	$v = 2000$ $\mu = 55,8$ 4000 73,8 10000 75,7	$v = 2000$ $\mu = 72,9$ 4000 99,1 8000 123,6	$v = 2000$ $\mu = 88,5$ 4000 127,21 8000 170
Отношение к нагреванию в капилляре на воздухе	Плавится с разложением около 150° С	Плавится с разложением около 171° С	Плавится с разложением около 163° С

* Определено Э. Е. Буровой.

** Определено В. М. Езучевской.

Следует отметить, что эта последняя реакция — самая капризная. Вещество получается чистым только при условии, что сразу отде-

ляется от фильтрата. Если же его оставить на несколько часов вместе с фильтратом, то содержание платины в нем увеличивается на 2—3% по сравнению с теоретическим. Видимо, второй бром в этилен-аммиак-дигбромиде платины (уравнение 3) также частично осаждается ляписом, а затем на место замещившей его воды или нитратогруппы становится хлор.

Однако эту воду хлор замещает не столь быстро, как на координате $C_2H_4—Pt—Br$. Этим обстоятельством, т. е. разницей в скоростях реакций на координатах $C_2H_4—Pt—H_2O$ и $NH_3—Pt—H_2O$, и удаётся воспользоваться для получения третьего изомера в чистом виде.

При анализе вещества найдено: Pt 54,82%, 54,81%. Вычислено для $[PtC_2H_4ClNH_3Br]$ молекулярный вес 355,60, Pt 54,90%.

В таблице представлены основные свойства трех изомеров.

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
3 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Гельман, ДАН, 38, № 9 (1943). ² А. Гельман и Е. А. Мейлах, ДАН, 51, № 3 (1946). ³ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. плат., № 5, 118 (1927).