

А. М. РУБИНШТЕЙН

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ГЕКСИЛАМИНОМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 27 VIII 1948)

Изучение комплексных соединений платины с различными сложными аминами (α - и β -амино-пиридин, хлор-пиридин, бром-пиридин, фтор-пиридин) привело нас к получению целого ряда новых комплексных соединений платины и установлению характера связи амино-пиридина и галоидо-замещенного пиридина с платиной.

Было указано, что большая устойчивость амино-пиридиновых соединений платины, по сравнению с пиридиновыми соединениями, зависит от наличия в молекуле дополнительной водородной связи амино-пиридина с платиной. Было показано большое значение стерических препятствий при образовании комплексных соединений платины со сложными аминами. Представляло интерес установить возможность образования комплексных соединений платины с некоторыми другими сложными аминами и показать, что и в этом случае комплексные соединения образуются с учетом стерических препятствий.

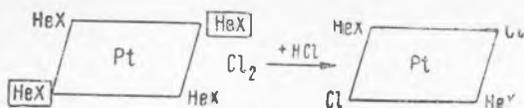
Для исследования в качестве амина нами был избран изо-гексил-амин $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Можно было предположить, что в данном



случае существуют стерические препятствия, которые будут мешать образованию комплексных соединений платины с большим числом молекул гексиламина. Изучение взаимодействия гексиламина с хлороплатинитом калия показало, что при этой реакции образуется соединение состава $(\text{Hex})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. К раствору хлороплатинита калия прибавляется гексил-амин в количестве немного больше, чем требуется по расчету, — на 1 молекулу хлороплатинита калия 2 молекулы гексиламина. Раствор гексиламина с водным раствором хлороплатинита полностью не смешивается, так как гексил-амин плохо растворим в воде. Уже после 1 часа стояния начинает выделяться мелкий кристаллический осадок светло-желтого или кремового цвета. После 48-часового стояния раствора реакция еще полностью не проходит, так как фильтрат после отделения окрашен, что указывает на наличие в растворе хлороплатинита калия. Осадок необходимо очень тщательно промывать водой и этиловым спиртом до исчезновения запаха гексиламина. Выход соли достигает 75%.

Представляло большой интерес исследовать взаимодействие полученного нами соединения $(\text{Hex})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ с избытком гексиламина, для установления возможности получения тетрамина платины, и изучить

возможности его расщепления соляной кислотой, для получения соединения $(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ транс-конфигурации по реакции:



Навеска соли $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ взмучивается с водой и к раствору прибавляется количество гексиламина вдвое больше, чем требуется по расчету. Как только в раствор прибавляется гексиламин, соль $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ начинает смачиваться водой и постепенно растворяется. Через 30 мин. нагревания на водяной бане вся соль полностью растворяется, при этом образуются два слоя: внизу — маслянистая жидкость желтого цвета, а сверху — водный бесцветный раствор. При длительном нагревании на водяной бане маслянистая жидкость закристаллизовывается. Полученный осадок имеет слегка желтую окраску. Осадок подвергается перекристаллизации, в результате чего получается хорошо кристаллизующийся осадок белого цвета. Выход соли хороший. Под микроскопом — двусосные бесформенные кристаллы. Показатели преломления: $N_g = 1,528$; $N_m = 1,515$; $N_p = 1,508$.

Исследование электропроводности полученного нами соединения $(\text{HeX})_4\text{PtCl}_2$ показало, что это соединение в водном растворе диссоциирует на три иона; $V = 4000$, $\mu = 202,8$; $V = 8000$, $\mu = 210,23$.

При действии хлорплатината калия на водный раствор $(\text{HeX})_4\text{PtCl}_2$ выделяется мелкий кристаллический осадок розового цвета, состава $[(\text{HeX})_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.

При действии щавелевокислым калием на раствор $(\text{HeX})_4\text{PtCl}_2$ выделяется белый мелкокристаллический осадок состава $(\text{HeX})_4\text{PtC}_2\text{O}_4$.

Изучение процесса нагревания соли $(\text{HeX})_4\text{PtCl}_2$ показало, что при длительном нагревании при повышенной температуре происходит термическая диссоциация этого соединения с отщеплением двух молекул гексиламина с образованием соединения $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ транс-конфигурации. При нагревании при 100° наблюдается легкое пожелтение осадка.

По аналогии с аммиачными и пиридиновыми тетраминами двухвалентной платины представляло большой интерес исследовать реакцию расщепления полученного нами тетрамина соляной кислотой с получением диамина $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ транс-конфигурации. Однако осуществить эту реакцию нам не удалось, так как при действии соляной кислоты на раствор тетрамина выделяется осадок исходного тетрамина, который не растворим в соляной кислоте. Дальнейшее нагревание этого осадка с соляной кислотой не приводит к образованию диамина $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ транс-конфигурации. Невозможность осуществления реакции расщепления гексиламинового тетрамина двухвалентной платины можно объяснить нерастворимостью в соляной кислоте или устойчивостью связи между гексиламином и платиной. Для выяснения этого вопроса нами были изучены смешанные аммиачно-гексиламиновые соединения двухвалентной платины.

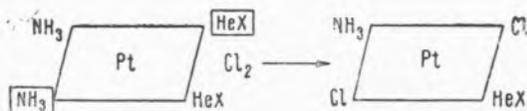
Исследование действия гексиламина на соль Пейроне показало, что при этом образуется соединение $(\text{HeX})_2(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, которое нам удалось изолировать в чистом виде, получить его производные и провести с этим соединением реакцию расщепления его соляной кислотой. Навеска соли Пейроне $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ взмучивается с водой и к раствору прибавляется гексиламин с избытком 25% против требуемого по расчету количества. Через 30 мин. нагревания на водяной бане при перемешивании соль Пейроне полностью растворяется. При упаривании и кристаллизации этого раствора получить чистое веще-

ство не удается. Прибавление к раствору до упаривания соляной кислоты на холоду по каплям вызывает появление белого кристаллического осадка. Осадок хорошо растворим в воде и в этиловом спирте. При действии крепкой соляной кислоты или нагревании, наряду с образованием белого кристаллического осадка, выделяется желтый кристаллический осадок, природа которого будет ясна из дальнейшего изложения.

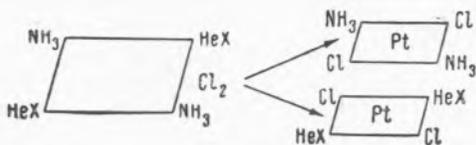
Исследование кристаллографических свойств $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ показало, что это соединение под микроскопом представляет собой мелкие кристаллы, изотропные, собирающиеся в агрегаты; $N = 1,552$. Определение электропроводности соединения дало следующие результаты: $V = 500, \mu = 204,15$; $V = 1000, \mu = 215,04$; $V = 2000, \mu = 220,88$. Величина электропроводности показывает, что в растворе соединение $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ диссоциирует на три иона.

Нами была сделана попытка получить это же соединение $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ действием аммиака на $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Навеска соли $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ обрабатывается водным аммиаком при нагревании на водяной бане. Даже при длительном нагревании $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ с избытком аммиака навеска не растворяется. Однако в растворе можно обнаружить наличие соединения $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$. При действии хлорплатинита калия на раствор $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ выделяется мелкий кристаллический осадок зеленого цвета состава $[(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.

Для определения геометрического строения соединения $[(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ мы изучили реакцию расщепления этого тетрамина соляной кислотой. Если полученный нами тетрамин имеет цис-конфигурацию, то при расщеплении соляной кислотой мы должны получить смешанный аммиачно-гексиламиновый диамин платины $(\text{NH}_3)(\text{HeX})\text{Cl}_2\text{Pt}$ транс-конфигурации по реакции:



Если же наш тетрамин имеет транс-конфигурацию, мы должны получить механическую смесь аммиачного и гексиламинового диамина транс-конфигурации по реакции:



Количество получающегося аммиачного и гексиламинового диамина будет зависеть от концентрации соляной кислоты, применяемой при реакции расщепления нашего тетрамина. Это явление наблюдалось при проведении реакции расщепления аммиачно-пиридинового тетрамина платины. При действии концентрированной соляной кислоты на раствор $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$ выделяется белый осадок смешанного аммиачно-гексиламинового тетрамина, который растворяется в избытке соляной кислоты при нагревании на водяной бане. После некоторого нагревания на водяной бане начинает выделяться желтый кристаллический осадок, количество которого увеличивается по мере нагревания раствора. При охлаждении раствора выделяется еще некоторое количество осадка. Исследование получающегося осадка показало, что, в зависимости от времени нагревания, состав получающегося соединения различен, так как, наряду с получающимся диамином $\text{NH}_3\text{HeXCl}_2\text{Pt}$, при охлаждении выделяется некоторое количество ис-

ходного тетрамина $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$. Это указывает, что расщепление нашего тетрамина идет очень трудно, в то время как реакция расщепления аммиачно-пиридинового тетрамина проходит очень легко. Получающийся при расщеплении нашего тетрамина осадок может быть очищен от исходного тетрамина путем промывания его водой, так как исходный тетрамин хорошо растворим в воде.

Внешний вид полученного соединения — мелкие кристаллы желтого цвета. Под микроскопом — крупные кристаллы, изотропные; $N = 1,615$. Исследование электропроводности показало, что $V = 8000$, вещество полностью не растворяется, $\mu = 5,97$; через 72 часа при комнатной температуре $\mu = 58,64$; через 288 час. $\mu = 134,8$; через 552 часа $\mu = 199$. Изучение электропроводности показывает, что полученное нами соединение является неэлектролитом.

Результат исследования диамина, полученного при расщеплении тетрамина $(\text{NH}_3)_2(\text{HeX})_2\text{PtCl}_2$, показывает, что исходный тетрамин имеет цис-конфигурацию, так как при этом образуется смешанный аммиачно-гексиламиновый диамин $\text{NH}_3\text{HeXCl}_2\text{Pt}$, а не смесь аммиачного и гексиламинового диамина.

Для получения смешанных гексиламиново-пиридиновых соединений двухвалентной платины нами была исследована реакция действия пиридина на $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и гексилamina на $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Навеска $(\text{HeX})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ обрабатывается водным пиридином при нагревании на водяной бане. При нагревании в течение 5—6 час. соль полностью растворяется. Раствор упаривается до малого объема и подкисляется соляной кислотой до прекращения запаха пиридина. При прибавлении к раствору хлороплатинита калия выделяется кристаллический осадок розового цвета $[(\text{HeX})_2\text{Pu}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$. Осадок необходимо промывать только водой, так как при промывании этиловым спиртом происходит частичное разложение вещества. При нагревании до 110° это соединение разлагается с образованием желтой смолообразной жидкости.

Попытка выделить соединение $(\text{HeX})_2\text{Pu}_2\text{PtCl}_2$ не увенчалась успехом, так как при упаривании раствора выделяется смолообразная масса, из которой выкристаллизовать чистое вещество не удастся. При действии гексилamina на $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ на холоду заметной реакции не происходит. При нагревании на водяной бане соль $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ постепенно растворяется. Длительное нагревание с гексиламином ведет к тому, что раствор начинает пахнуть пиридином; это указывает, что молекула гексилamina начинает вытеснять пиридин из соединения $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. При действии серной кислоты и оксалата калия на раствор, получающийся при действии гексилamina на $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, осадка не выделяется. При действии соляной кислоты выделяется белая муль, которая растворяется в избытке соляной кислоты. При действии на раствор хлороплатинитом калия выделяется кристаллический осадок розового цвета, состава $[(\text{HeX})_2\text{Pu}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.

Получение такого хлороплатинита показывает, что в растворе имелось соединение состава $[(\text{HeX})_2\text{Pu}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$. Попытка подвергнуть расщеплению соляной кислотой это соединение окончилась безрезультатно, так как при кипячении этого раствора с соляной кислотой выделяется вещество желтого цвета, всплывающее на поверхность раствора (повидимому, продукты разложения).

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

Поступило
9 VII 1948