

А. В. БАБАЕВА и М. А. МОСЯГИНА

## О ЦИС-ДИГИДРОКСИЛАМИНДИХЛОРИДЕ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 13 V 1950)

Диамины двухвалентной платины, существующие в двух геометрически изомерных формах, являются классическими соединениями, сыгравшими видную роль в утверждении координационной теории строения комплексных соединений. К настоящему времени известно уже много соединений платины этого типа с различными аминами во внутренней сфере. Особенно хорошо известна аммиачная соль или так называемая соль Пейроне  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$ , имеющая цис-конфигурацию.

Ближайшим производным аммиака является гидроксиламин и, странным образом, среди диаминовых неэлектролитов двухвалентной платины цис-ряда до сих пор с достоверностью было известно лишь одно гидроксиламиновое соединение, именно  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$ , полученное И. И. Черняевым в 1926 г. <sup>(1)</sup>. Гидроксиламиновый аналог соли Пейроне выделить не удавалось.

Первые попытки получить цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{Cl}_2]$  принадлежат Гофману <sup>(2)</sup> и Александеру <sup>(3)</sup>. Действуя на хлороплатинит калия стехиометрическим количеством солянокислого гидроксиламина и поташа, авторы получали смесь двуядерного соединения фиолетового цвета и коричневого вещества, и приписали ему формулу  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$ . В 1900 г. Вольфрам <sup>(4)</sup> тем же путем пытался вновь получить интересующий нас хлорид. Он приводит анализы выделенного им коричневого соединения, близкие к анализу  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$ . Однако убедительные данные, подтверждающие действительное получение этого изомера, отсутствуют. Это дало основание Гмелину в справочнике по неорганической химии поставить знак вопроса рядом с формулой цис-дигидроксиламиндихлорида платины. В 1926 г. И. И. Черняев писал, что „все попытки прямого получения цис-изомеров, сделанные ранее нами и другими авторами, не привели к успешному результату“.

Действуя на хлороплатинит калия гидроксиламином, освобожденным поташом, как это делали наши предшественники, мы в первых опытах потерпели неудачу, но тем не менее не оставили попыток получить этот изомер, так как он был нам необходим для спектроскопических исследований.

Задуманное осуществление синтеза  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{Cl}_2]$  было проведено двумя путями. Первый путь — через ацето- и пропионитрильные соединения платины — не привел к желаемым результатам. Второй путь являлся воспроизведением опытов Александра и Вольфрама, но в более „мягких“ условиях.

Мы попытались провести реакцию взаимодействия хлороплатинита калия с гидроксиламином в таких условиях, чтобы, с одной стороны,

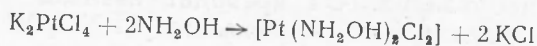
по возможности предотвратить гидролиз, приводящий к образованию  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$ , а с другой, избежать образования двуядерного соединения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ . Для осуществления этих условий следовало исключить как разбавление, так и нагревание растворов и применить более деликатный способ воздействия гидроксилamina, чтобы воспрепятствовать внедрению во внутреннюю сферу комплекса более двух молекул гидроксилamina. Для этой цели вместо солянокислого гидроксилamina и поташа был применен раствор уксуснокислого гидроксилamina. Этот способ был в свое время применен В. В. Лебединским и В. А. Головной<sup>(5)</sup> для синтеза чистой соли Пейроне, без примеси соли магнуса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .

Хлороплатинит калия растворялся в минимальном количестве воды. К полученному раствору приливался по возможности концентрированный раствор уксуснокислого гидроксилamina в количестве на 10—20% больше теоретического. Уже через несколько минут по сливании реагентов раствор мутнел от появления легкого коричневого осадка, медленно оседающего на дно реакционного сосуда. Через сутки, в течение которых осадок с раствором подвергался многократному встряхиванию, коричневый осадок отфильтровывался, раствор после отделения осадка подкислялся небольшим количеством разбавленной соляной кислоты и выпаривался досуха над серной кислотой в вакуум-эксикаторе. При попытке выпарить раствор на водяной бане он темнел и выделял большое количество коричневого осадка.

Сухой остаток после выпаривания в вакууме содержал хлористый калий, небольшое количество хлороплатинита и светложелтые кристаллы игольчатой формы нового вещества. При обработке смеси этих кристаллов ацетоном игольчатые кристаллы переходили в раствор, из которого по испарении ацетона на воздухе выпадали светложелтые сростки тонких иголочек и оставалась некристаллизующаяся „замазка“ желтого цвета. Кристаллы отделялись от „замазки“ и промывались спиртом и эфиром. Кроме ацетона и воды, кристаллы растворимы в диоксане. Многократные анализы соединения дали следующие результаты:

Найдено %: Pt 58,52; Cl 21,52; N 8,80  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}]$ . Вычислено %: Pt 58,77; Cl 21,35; N 8,43

Данные анализа позволяют считать полученное по уравнению:



соединение цис-дигидроксиламиндихлоридом платины. Его водный раствор не реагирует ни с ионом  $[\text{PtCl}_4]^{--}$ , ни с ионом  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , т. е. оно является неэлектролитом.

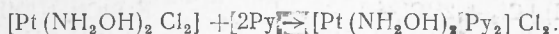
Позднее оказалось, что и при действии на хлороплатинит солянокислыми гидроксилamiном и содой можно получить небольшое количество кристаллов  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ . Выход сырого продукта не превышает 25%. Около 40% его остается в виде „замазки“, а остальное количество переходит в двуядерное и коричневое вещество. Любопытно, что после длительного выстаивания „замазки“ спирт выделяет из нее оранжевый транс-изомер.

Повысить выход цис-изомера можно лишь разгадав природу „замазки“, а также коричневого продукта, который, по нашим данным, не является  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$ , как полагали Гофман и Александер, так как он содержит до 10% хлора и, по всей вероятности, представляет собой многоядерное соединение, которое по растворении в соляной кислоте дает с  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  несколько соединений.

Тиомочевинная реакция Н. С. Курнакова, проведенная с синтезированным соединением, показала, что наше соединение действительно

имеет цис-конфигурацию. Так, результатом реакции являлось образование  $[\text{Pt}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$  (Thio — тиомочевина), представляющего призмы желтого цвета, в то время как транс-изомер, взаимодействуя с тиомочевинной, дает белые иглы  $[\text{Pt}(\text{Thio})_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ .

Пиридиновая реакция Иергенсена также подтвердила правильность предположения о цис-конфигурации синтезированного соединения. При действии пиридина имела место реакция:



Последнее соединение при нагревании с соляной кислотой переходило в пиридингидроксиламиновый неэлектролит транс-конфигурации  $[\text{PtPyNH}_2\text{OHCl}_2]$ , в то время как давно известный транс-дигидроксиламиндихлорид платины в результате аналогичных реакций давал смесь двух неэлектролитов транс-конфигурации:  $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ .

Сопоставление физико-химических свойств транс-дигидроксиламиндихлорида платины со свойствами соединения, выделенного нами, подтверждает правильность утверждения цис-конфигурации.

У комплексных соединений типа соли Пейроне-и хлорида 2-го основания Рейзе, являющихся геометрическими изомерами, процесс гидратации идет с различной скоростью, как это было показано И. И. Черняевым и М. М. Якшиным<sup>(6)</sup>.

Ход кривых молекулярной электропроводности цис- и транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}]$  (см. рис. 1) аналогичен таковым для изомерных  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , что подтверждает правильность заключения о конфигурации синтезированного нами соединения.

Одним из нас в ряде работ<sup>(7,8)</sup> было показано, что растворы геометрически изомерных соединений платины отличаются положением полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой области. Полосы абсорбции транс-изомеров смещены в область больших длин волн по сравнению с соответствующими полосами цис-изомеров. Таким образом, сопоставление кривых поглощения растворов изомерных соединений позволяет установить, какому из них приписать цис- и транс-конфигурацию. Рис. 2, представляющий кривые абсорбции цис- и транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  в ультрафиолетовой области, является иллюстрацией правильности утверждения цис-конфигурации выделенного нами соединения.

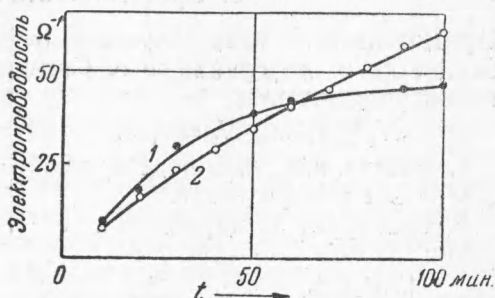


Рис. 1. 1 — транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ , 2 — цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ .

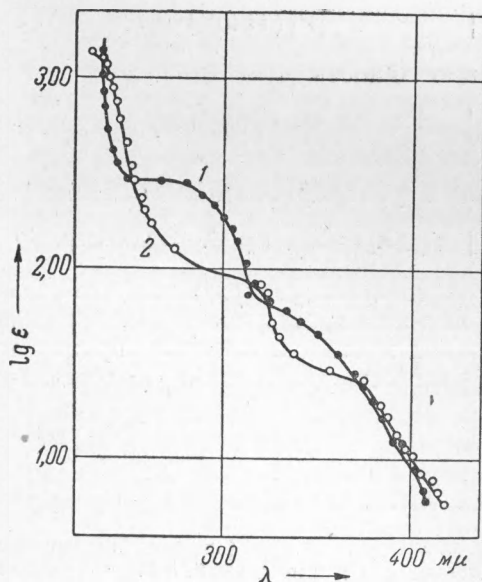
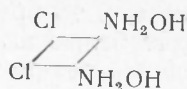
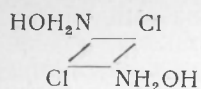


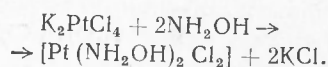
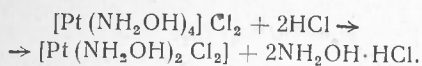
Рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 1

какому транс-конфигурацию. Рис. 2, представляющий кривые абсорбции цис- и транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  в ультрафиолетовой области, является иллюстрацией правильности утверждения цис-конфигурации выделенного нами соединения.

# Сопоставление свойств геометрически изомерных $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$



1. Образуется по реакции:



2. Тонкие игольчатые кристаллы золотисто-оранжевого цвета.

2. Призмы бледножелтого цвета.

3. Кристаллооптические данные \*

Прямое погасание, плеохроизм от бесцветного до оранжевого. Сингония ромбическая:

Угол погасания  $22^\circ$ . Сингония триклинная или моноклинная:

$$N_1 > 1,782, N_2 = 1,78.$$

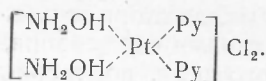
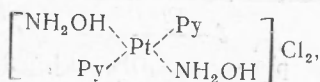
$$N_1 = 1,782, N_2 = 1,76.$$

4. Растворимость в воде при  $25^\circ$  3,81 г в 100 г раствора.

4. Растворимость значительно бо́льшая.

5. Реагирует с пиридином, образуя

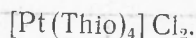
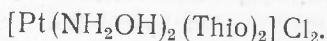
5. Реагирует с пиридином, давая



который при расщеплении соляной кислотой дает смесь двух транс-неэлектролитов  $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ .

При расщеплении этого тетрамина соляной кислотой выделяется транс- $\text{Pt}[\text{NH}_2\text{OHPyCl}_2]$  в виде желтых призм.

6. С тиомочевинной реагирует с образованием



7. Электропроводность

Сперва растет со временем, а затем делается постоянной.

Растет со временем.

8. Максимум после поглощения в ультрафиолетовой области

$$\lambda_1 = 356 \text{ мμ}, \lambda_2 = 300 \text{ мμ}.$$

$$\lambda_1 = 324 \text{ мμ}, \lambda_2 = 265 \text{ мμ}.$$

Таким образом, у нас есть все основания утверждать, что нами действительно впервые выделен цис-дигидроксилламин-дихлорид платины и что Вольфрам ошибочно принял за это соединение коричневые кристаллы, которые, по всей вероятности, являются кристаллами многоядерного соединения.

Поступило  
9 V 1950

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Черняев, Изв. сект. платины, в. 4 (1926). <sup>2</sup> Hoffmann, Диссертация, 1889; Реферат Gmelin — Kraut's Handbuch der anorg. Chemie, 1915, S. 546. <sup>3</sup> Alexander, Lieb. Ann., 246, 259 (1888). <sup>4</sup> Wolfram, Диссертация, 1900; Реферат Gmelin — Kraut's Handbuch der anorg. Chem., 1915, S. 546. <sup>5</sup> В. В. Лебединский и В. А. Головня, Изв. сект. платины, в. 20 (1946). <sup>6</sup> И. И. Черняев и М. М. Якшин, там же, в. 17 (1940). <sup>7</sup> А. В. Бабаева и М. А. Мосягина, ДАН, 64, № 6 (1949); А. В. Бабаева, ДАН, 65, № 4 (1949). <sup>8</sup> А. В. Бабаева и Е. С. Лапир, ДАН, 64, № 5 (1949).

\* Определены Э. Е. Буровой.