

ХИМИЯ

А. В. БАБАЕВА и М. А. МОСЯГИНА

О ЦИС-ДИГИДРОСИЛАМИНДИХЛОРИДЕ 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. (1). Гидроксиламиновый аналог соли Пейроне выделить не удавалось.

Первые попытки получить цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ принадлежат Гофману (2) и Александеру (3). 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 (4) 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 Александера и Вольфрама, но в более „мягких“ условиях.

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

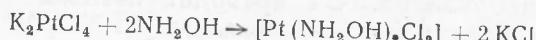
по возможности предотвратить гидролиз, приводящий к образованию $[Pt(NH_2OH)_2(OH)_2]$, а с другой, избежать образования двуядерного соединения $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Для осуществления этих условий следовало исключить как разбавление, так и нагревание растворов и применить более деликатный способ воздействия гидроксиламина, чтобы воспрепятствовать внедрению во внутреннюю сферу комплекса более двух молекул гидроксиламина. Для этой цели вместо соляно-кислого гидроксиламина и поташа был применен раствор уксусно-кислого гидроксиламина. Этот способ был в свое время применен В. В. Лебединским и В. А. Головней⁽⁵⁾ для синтеза чистой соли Пейроне, без примеси соли магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Хлорплатинит калия растворялся в минимальном количестве воды. К полученному раствору приливался по возможности концентрированный раствор уксусно-кислого гидроксиламина в количестве на 10—20% больше теоретического. Уже через несколько минут по слиянии 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-экскаторе. 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 светло-желтые кристаллы игольчатой формы нового вещества. При обработке смеси этих кристаллов ацетоном игольчатые кристаллы переходили в раствор, из которого по испарении ацетона на воздухе выпадали светло-желтые 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 дисксане. Многократные анализы соединения дали следующие результаты:

Найдено %: Pt 58,52; Cl 21,52; N 8,80
 $[Pt(NH_2OH)_2Cl]$. Вычислено %: Pt 58,77; Cl 21,35; N 8,43

Данные анализа позволяют считать полученное по уравнению:



соединение цис-дигидроксиламинодихлоридом платины. Его водный раствор не реагирует ни с ионом $[PtCl_4]^-$, ни с ионом $[Pt(NH_3)_4]^{++}$, т. е. оно является неэлектролитом.

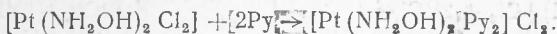
Позднее оказалось, что и при действии на хлорплатинит соляно-кислыми гидроксиламином и содой можно получить небольшое количество кристаллов $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Выход сырого продукта не превышает 25%. Около 40% его остается в виде „замазки“, а остальное количество переходит в двуядерное и коричневое 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 $[Pt(NH_2OH)_2(OH)_2]$, как полагали Гофман и Александр, так как он содержит до 10% хлора и, по всей вероятности, представляет собой многоядерное соединение, которое по растворению в соляной кислоте дает с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ несколько соединений.

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

имеет цис-конфигурацию. Так, результатом реакции являлось образование $[Pt(\text{Thio})_4]Cl_2$ (Thio — тиомочевина), представляющего призмы желтого цвета, в то время как транс-изомер, взаимодействуя с тиомочевиной, дает белые иглы $[Pt(\text{Thio})_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$.

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 $[Pt\text{Py}(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$, в то время как давно известный транс-дигидроксиламиндихлорид платины в результате аналогичных реакций давал смесь двух неэлектролитов транс-конфигурации: $[Pt\text{Py}_2]Cl_2$ и $[Pt(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$.

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

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

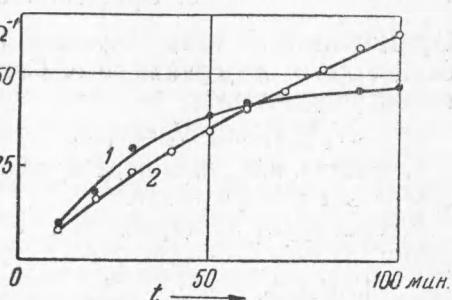


Рис. 1. 1 — транс- $[Pt(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$; 2 — цис- $[Pt(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$

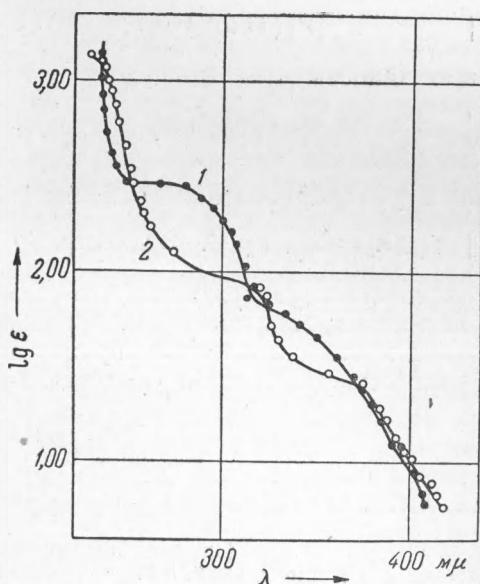


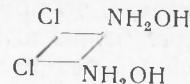
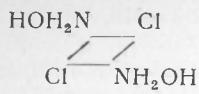
Рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 1

какому транс-конфигурацию. Рис. 2, цис- и транс- $[Pt(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$ являются иллюстрацией правильности утверждения цис-конфигурации выделенного нами соединения.

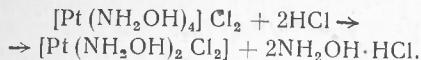
Ход кривых молекулярной электропроводности цис- и транс- $[Pt(\text{NH}_2\text{OH})_2]Cl_2$ (см. рис. 1) аналогичен таковым для изомерных $[Pt(\text{NH}_3)_2]Cl_2$, что подтверждает правильность заключения о конфигурации синтезированного нами соединения.

Одним из нас в ряде работ (7, 8) 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 представляемый кривые абсорбции в ультрафиолетовой области, явления утверждения цис-конфигурации

Сопоставление свойств геометрически изомерных
[Pt(NH₂OH)₂Cl₂]



1. Образуется по реакции:



2. Тонкие игольчатые кристаллы золотисто-оранжевого цвета.

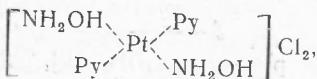
3. Кристаллооптические данные *

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

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

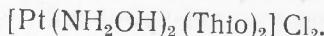
4. Растворимость в воде при 25° 3,81 г в 100 г раствора.

5. Реагирует с пиридином, образуя



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

6. С тиомочевиной реагирует с образованием



7. Электропроводность

Сперва растет со временем, а затем делается постоянной.

Растет со временем.

8. Максимум после поглощения в ультрафиолетовой области

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

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

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

Поступило
9 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

* Определены Э. Е. Буровой.