

ХИМИЯ

А. Д. ГЕЛЬМАН и Л. Н. ЭССЕН

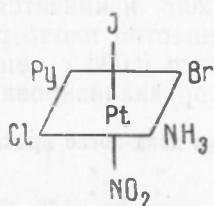
**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ
ПЛАТИНЫ С ШЕСТЬЮ РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ
ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 12 X 1950)

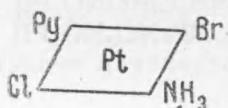
Согласно координационной теории, возможно существование 15 изомерных форм для неэлектролитов четырехвалентной платины при 6 различных внутрисферных заместителях.

Целью настоящей работы было получение соединений состава $[PyNH_3ClBrJNO_2Pt]$. Однако мы не ставили перед собой задачи получить все возможные изомеры этого состава, а лишь только те, в которых иод и нитрогруппа находятся в транс-положении друг к другу, ибо синтез соединений такой конфигурации представляет наибольшую трудность.

Нам удалось получить изомер такого состава и строения:

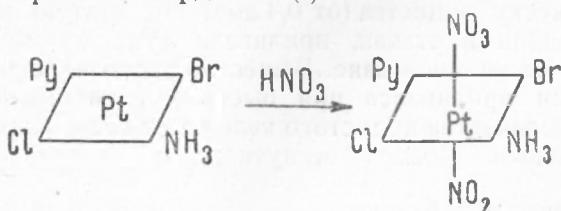


Для его синтеза мы исходили из ранее полученного нами транс-изомера двухвалентной платины с 4 различными заместителями ⁽¹⁾:

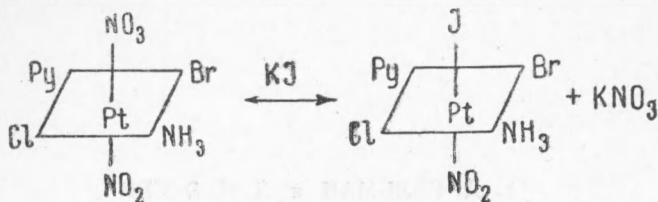


Теоретически путь синтеза представлялся нам следующим:

1) Окислением транс-изомера двухвалентной платины азотной кислотой получить соединение четырехвалентной платины с группами NO_2^- и NO_3^- на третьей координате ⁽²⁾.



2) В полученном соединении заместить нитратогруппу иодом при действии рассчитанного количества иодистого калия:



Намеченный путь синтеза был осуществлен практически.

Получение $[PyNH_3ClBrNO_3NO_2Pt]$. Транс-изомер $[PyNH_3ClBrPt]$ окислялся концентрированной азотной кислотой при слабом нагревании.

Азотная кислота для реакции бралась из расчета 1 мл кислоты на 1 г вещества. Вещество помещалось в небольшой стакан, к нему приливалась концентрированная азотная кислота, и все это нагревалось на водяной бане. Тотчас же по прибавлении кислоты вещество приобретало темнозеленую окраску, которая при нагревании постепенно переходила в желтую.

Минут через 10, когда все вещество становилось ярко желтым, его отфильтровывали через стеклянный фильтр. Полученный продукт перекристаллизовывали из кипящей азотной кислоты и сушили вначале на воздухе, а затем в эксикаторе.

Полученное соединение представляет собой ярко желтое мелкокристаллическое вещество. Показатели преломления *: $N_1 > 1,782$; $N_2 = 1,75$.

При нагревании в открытом капилляре вещество устойчиво до температуры 200° . Выше 200° начинается разложение без плавления с изменением окраски. Вещество плохо растворяется в воде. При 20° в 100 г раствора содержится 0,033 г вещества.

Сухое вещество было проанализировано на платину и азот.

Навеска	0,0829 г	вещества дала после прокаливания с H_2SO_4	0,0313 г	Pt
"	0,0240 г	"	"	0,0091 г Pt
"	0,1255 г	"	"	0,0478 г Pt
		Найдено %: Pt	37,76, 37,92, 38,09	
		Навеска 0,0098 г вещества дала 1,01 мл N_2 ($24^\circ, 743$ мм)		
		Найдено %: N	11,09	
		Вычислено %: Pt	37,93, N 10,88	

Получение $[PyNH_3ClBrJNO_2Pt]$. Предполагалось заместить нитратогруппу в $[PyNH_3ClBrNO_3NO_2Pt]$ иодом, действуя на водный раствор комплексного соединения иодистым калием из расчета моль на моль.

Для того чтобы добиться полного растворения вещества, пришлось брать большие объемы воды и нагревать до кипения. Вещество, полученное при таких условиях, давало при анализах на Pt цифры меньше теоретических на $1,9 - 2,6\%$.

В дальнейшем мы изменили условия и вели синтез следующим образом. Навеску вещества (от 0,4 до 1,3 г), взятую на аналитических весах, помещали в стакан, приливали туда от 30 до 75 мл воды и нагревали на водяной бане. Вещество растворялось только частично. К этой взвеси приливался при быстром размешивании раствор рассчитанного количества иодистого калия. Вещество сразу же становилось темнокоричневым. После 3-минутного нагревания стакан снимался

* Определение Э. Е. Буровой.

с водяной бани и охлаждался до комнатной температуры. Осадок отфильтровывался, а затем перекристаллизовывался из кипящего спирта.

Полученный продукт представляет собой темнокоричневое кристаллическое вещество. Под микроскопом кристаллы имеют вид темных блестящих мелких иголочек. Показатель преломления *: $N_1 > 1,782$.

Меньший показатель преломления определению не поддается, так как кристаллы обладают плеохроизмом от желтоватого до черного.

При нагревании в открытом капилляре вещество плавится с разложением при температуре 223°. В воде очень трудно растворимо. При 20° в 100 г раствора содержится 0,004 г вещества. Довольно хорошо растворяется в горячем этиловом спирте.

При анализе вещества на платину, азот и сумму галогенов найдено

Навеска 0,0393 г вещества дала после прокаливания	0,0133 г Pt
0,0367 "	0,0123 г Pt
0,0403 "	0,0136 г Pt
Найдено %: Pt 33,84, 33,52, 33,75	"
Навеска 0,0110 г вещества дала 0,68 мл N ₂ (24°, 743 мм)	
Найдено %: N 6,68	
Навеска 0,0373 г вещества дала при спекании с содой и осаждении AgNO ₃	
0,0363 г AgCl + AgBr + AgJ	$\Sigma Cl + Br + J 41,68$
Найдено %: [PyNH ₃ ClBrJNO ₂]. Вычислено %: Pt 33,68; N 7,24; $\Sigma Cl + Br + J 41,81$.	

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

Поступило
2 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашова и Л. Н. Эссен, Изв. сектора илат., в. 24 (1949). ² И. И. Черняев и А. В. Бабаева, там же, в. 13, 59 (1936).

* Определение Э. Е. Буровой.