

А. Д. ГЕЛЬМАН и Л. Н. ЭССЕН

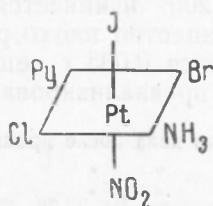
# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ШЕСТЬЮ РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

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

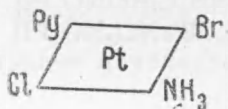
Согласно координационной теории, возможно существование 15 изомерных форм для неэлектролитов четырехвалентной платины при 6 различных внутрисферных заместителях.

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:

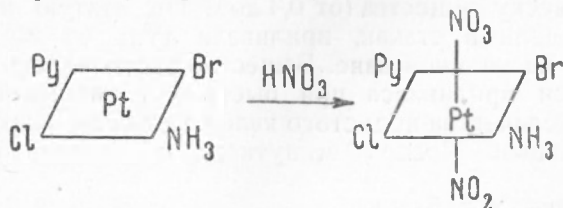


Для его синтеза мы исходили из ранее полученного нами транс-изомера двухвалентной платины с 4 различными заместителями (1):

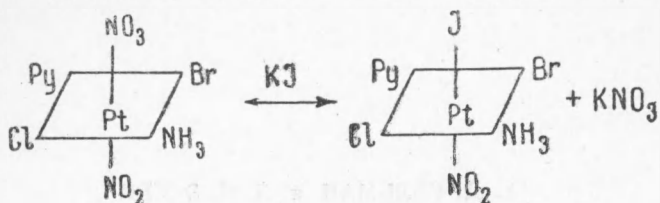


Теоретически путь синтеза представлялся нам следующим:

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  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrNO}_3\text{NO}_2\text{Pt}]$ . Транс-изомер  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$  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  $200^\circ$ . Выше  $200^\circ$  начинается разложение без плавления с изменением окраски. Вещество плохо растворяется в воде. При  $20^\circ$  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 $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 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 $\text{N}_2$ ( $24^\circ, 743$ мм) |
| Найдено %: N 11,09                |  |  |
| Вычислено %: Pt 37,93, N 10,88    |  |  |

$[\text{PyNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{Pt}]$ .

Получение  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrJNO}_2\text{Pt}]$ . Предполагалось заместить нитратогруппу в  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrNO}_3\text{NO}_2\text{Pt}]$  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  $223^\circ$ . В воде очень трудно растворимо. При  $20^\circ$  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  $N_2$  ( $24^\circ$ , 743 мм)

Найдено  $\%:$  N 6,68

Навеска 0,0373 г вещества дала при спекании с содой и осаждении  $AgNO_3$   
0,0363 г  $AgCl + AgBr + AgJ$

Найдено  $\%:$   $\Sigma Cl + Br + J$  41,68  
[ $PuNH_3ClBrJNO_2$ ]. 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

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

\* Определение Э. Е. Буровой.