

А. В. БАБАЕВА, Н. И. УШАКОВА и Л. С. САРБУЧЕВА

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ В РЯДУ АЦИДОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 X 1951)

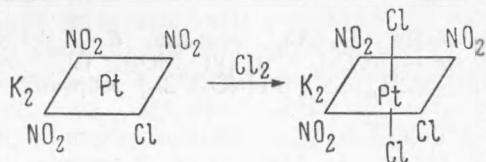
В химии комплексных соединений, как и в органической химии широко распространено явление изомерии. Из восьми известных для комплексных соединений типов изомерии наибольший интерес представляет геометрическая изомерия.

Немаловажное значение в химии комплексных соединений имеют ацидокомплексы. Однако в ряду этих соединений до сих пор известны лишь два случая изомерии: у соединений кобальта и иридия. В обоих случаях получены изомерные цис- и транс-формы.

Среди многих комплексообразующих металлов платина, как известно, дает наиболее типичные и наиболее устойчивые изомерные комплексные соединения, но тем не менее до сих пор не получено ни одной пары изомерных ацидокомплексов, хотя эти попытки делались неоднократно. Новая попытка, предпринятая нами, после ряда неудач привела к положительным результатам.

Руководствуясь закономерностью транс-влияния, мы предположили, что тринитротрихлороплатеаты должны обладать устойчивыми изомерными формами и что известные в литературе пути синтеза тринитротрихлороплатеата калия $K_2 [Pt(NO_2)_3Cl_3]$ должны приводить к разным изомерам.

Действительно, используя метод синтеза, данный Везе, т. е. окисляя раствор тринитромоноклороплатеата калия $K_2 [Pt(NO_2)_3Cl]$ газообразным хлором, нами было получено соединение, отличающееся



по свойствам от соединения, синтезированного путем, описанным И. И. Черняевым (4), т. е. окислением тетранитроплатеата калия $K_2 [Pt(NO_2)_4]$ азотной кислотой с последующей обработкой полученного тринитротринитратоплатеата калия соляной кислотой.



Генетически соединение, синтезированное Везе, должно было иметь расположение одноименных заместителей в меридиональной плоскости октаэдра, а соединение, синтезированное И. И. Черняевым, — в вершинах одной грани.

Трихлоротринитроплатеат калия, синтезированный обоими путями, имел один и тот же состав по химическому анализу.

Граневый изомер (цис-изомер).	Найдено	%: Pt 37,62; K 15,21; Cl 20,87
Ребровый изомер (транс-изомер).	Найдено	%: Pt 37,44; K 15,24; Cl 20,15
$K_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$.	Вычислено	%: Pt 37,68; K 15,10; Cl 20,56

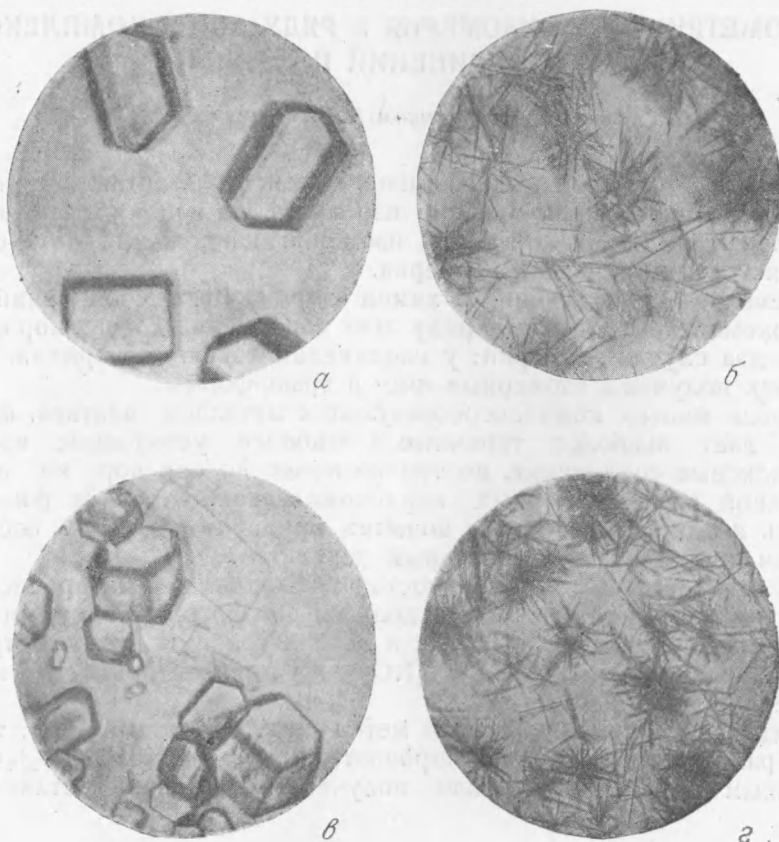


Рис. 1. *a* — $K_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$ граневый; *б* — $K_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$ ребровый; *в* — $[(CH_3)_3 NH]_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$ граневый; *г* — $[(CH_3)_3 NH]_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$ ребровый

$K_2 [Pt (NO_2)_3 Cl_3]$, полученный разными путями, различается цветом, кристаллической формой (рис. 1), показателями преломления, плотностью, диэлектрическими постоянными и растворимостью в воде.

Исходя из принятого нами расположения внутрисферных заместителей, мы предположили, что начальная электропроводность граневого изомера будет выше, чем ребрового, в силу подвижности всех хлор-ионов, находящихся в транс-положении к нитро-группам, и она будет постоянна во времени. Начальная же электропроводность ребрового изомера должна быть меньше и возрастать во времени. Определение электропроводности подтвердило это предположение (рис. 2).

Одним из нас⁽⁵⁾ в ряде работ было показано, что при наличии двух изомерных форм комплексных соединений спектры абсорбции рас-

творов в ультрафиолетовой области позволяют определить, которому из них приписать цис- и которому транс-конфигурацию, так как кривые поглощения транс-изомеров обычно смещены в сторону меньших частот по сравнению с кривыми абсорбции цис-изомеров.

Исследование спектров поглощения изомерных тринитротрихлороплатеатов калия подтвердило наше предположение об их конфигурации (рис. 3). Изомерные формы $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ различаются и химически.

1. Растворы обоих изомеров с хлористым триметиламмонием образуют триметиламмониевые соли $[(CH_3)_3NH]_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ (рис. 1), различающиеся цветом, кристаллической формой и растворимостью.

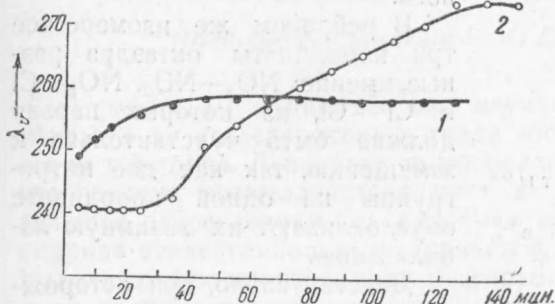


Рис. 2. Электропроводность $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$.
1 — граневый, 2 — ребровый

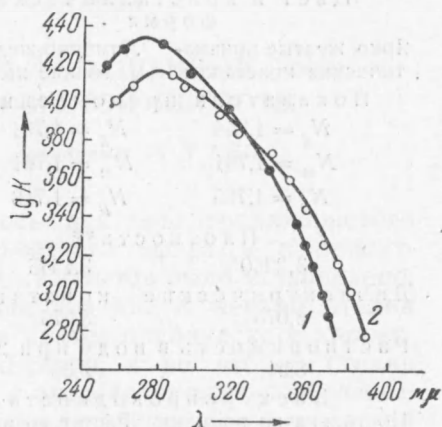


Рис. 3. Кривые светопоглощения $K_2 [Pt(NH_2)_3 Cl_3]$. 1 — граневый, 2 — ребровый

2. Граневый изомер дает с азотнокислым серебром плохо растворимую в воде смешанную калиево-серебряную соль $KAg [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ в виде вытянутых пластинок светложелтого цвета.

Граневый изомер. Найдено %: Pt 34,57, 34,72; Cl 20,22

Ребровый изомер. Найдено %: Pt 34,74, 34,80; Cl 20,06

Серебряная же соль ребрового изомера хорошо растворима в воде и при действии на раствор $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ соответствующей конфигурации раствором азотнокислого серебра идет осаждение хлористого серебра, причем, принимая во внимание большое транс-влияние нитрогруппы, следует полагать, что в первую очередь осаждается один атом хлора, с координаты $NO_2 - Cl$, а затем при стоянии раствора осаждается второй ион хлора с координаты $Cl - Cl$.

3. При действии раствора хлорида платотетраммина $[Pt_4NH_3]Cl_2$ на раствор ребрового изомера $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ сразу выпадает осадок светложелтых длинных иголочек $[Pt(NO_3)_4] [Pt(NO_2)_3 Cl]$, т. е. идет реакция обмена в катионе с одновременным восстановлением четырехвалентной платины в анионе до двухвалентного состояния с отходом координаты $Cl - Cl$.

Найдено %: Cl 5,94; Pt 61,55

$[Pt(NH_3)_4] [Pt(NO_2)_3 Cl]$. Вычислено %: Cl 5,61; Pt 61,66

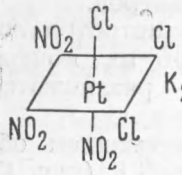
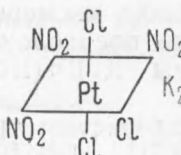
При действии же раствором хлорида платотетраммина на раствор граневого изомера образуется через некоторое время осадок ярко оранжевых призм $[Pt(NH_3)_4] [Pt(NO_2Cl)_2]$, т. е. имеет место восстановление с отходом координаты $NO_2 - Cl$.

Найдено %: Pt 62,65; Cl 11,56

$[Pt(NH_3)_4] [Pt(NO_2Cl)_2]$, Вычислено %: Pt 62,85; Cl 11,43

Таблица 1

Сопоставление свойств
изомерных $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$

	
Граневый изомер	Ребровый изомер
Цвет и кристаллическая форма	
Ярко желтые призматические кристаллы	Лимонно-желтые тонкие иглы
Показатели преломления*	
$N_g = 1,844$	$N_g = 1,791$
$N_m = 1,791$	$N_m = 1,791$
$N_p = 1,755$	$N_p = 1,718$
Плотность**	
3,2260	3,1545
Диэлектрические константы**	
6,075	5,975
Растворимость в воде при 25° в %	
8,24	5,35
Электропроводность	
Постоянна во времени	Растет во времени
Максимум полосы поглощения в ультрафиолетовой области	
λ в Å	
$\lambda = 2700$	2780
C $(CH_3)_3 NHCl$ образует	
Бледножелтые кристаллы	
$[(CH_3)_3 NH]_2 [Pt(NO_2 Cl)_3]$	
Желтые кристаллы	
$[(CH_3)_3 NH]_2 [Pt(NO_2)_2 (NO_2 Cl) Cl_2]$	
С азотнокислым серебром дает	
KAg $[Pt(NO_2 Cl)_3]$	AgCl
С разбавленной соляной кислотой	
Изменений нет	Образуется $K_2 [Pt(NO_2 Cl)_2 Cl_2]$

* Определено Э. Е. Буровой.

** Определено В. М. Езучевской.

ных соединений с формулой $K_2 [Pt(NO_2)_3 Cl_3]$ (см. табл. 1).

Итак, генезис, химические и физико-химические свойства тринитротрихлороплатеата калия показывают, что он существует в двух геометрически изомерных формах и нам, таким образом, посчастливилось впервые доказать наличие изомерии у типичных ацидо-комплексных соединений, вообще, и ацидо-соединений платины, в частности.

4. На основании поведения заместителей во внутренней сфере комплексных соединений мы предположили, что обработка цис- и транс-изомера соляной кислотой должна приводить к различным результатам. В граневом изомере все три координаты $NO_2 - Cl$ одинаковы.

Хлор-ионы, противолежащие нитрогруппам, подвижны, сами же нитрогруппы присоединены к центральному атому прочно и присутствие соляной кислоты, естественно, не дает ничего нового.

В ребровом же изомере все три координаты октаэдра разные, именно: $NO_2 - NO_2$, $NO_2 - Cl$ и $Cl - Cl$, из которых первая должна быть чувствительна к замещению, так как две нитрогруппы на одной координате обуславливают их взаимную лабильзацию.

Действительно, при осторожном нагревании кристаллов граневого изомера с разбавлением соляной кислотой никакого изменения в его составе не последовало, в то время как в ребровом изомере произошло полное замещение одной нитрогруппы на ион хлора с образованием динитротетрахлороплатеата калия $K_2 [Pt(NO_2)_2 Cl_4]$, что констатировалось анализом на хлор.

Найдено %: Cl 28,27, 28,26
 $K_2 [Pt(NO_2)_2 Cl_4]$. Вычислено %: Cl 27,98

Таким образом, и эта реакция подтвердила наличие двух раз-

Поступило
19 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Hofmann u. K. Buchner, Ber. chem. Ges., 42, 3389 (1909). ² M. Delépine, C. R., 175, 1409 (1922). ³ M. Vèzes, C. R., 115, 2, 44 (1892). ⁴ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изучению платины и др. благородных металлов, 11, 45 (1933). ⁵ А. В. Бабаева, ДАН, 40, № 4, 167 (1943); 64, № 6, 79 (1949); 65, № 4, 497 (1949).