

А. Д. ГЕЛЬМАН и Е. Ф. КАРАНДАШОВА

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИАЦИДОМОНОАМИНОПЛАТОАТОВ
КАЛИЯ $K [PtNH_3Cl_2X]$ * С ПИРИДИНОМ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 4 X 1952)

Несмотря на то, что закономерность трансвлияния открыта И. И. Черняевым еще в 1926 г. (1), вопрос о количественной характеристике этой закономерности до сих пор остается открытым.

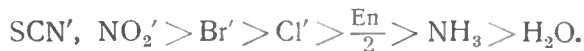
Во всяком случае, нет даже твердо установленного ряда расположения внутрисферных заместителей по величине трансвлияния. Известно только, что кислые остатки (Cl' , Br' , J' , NO_2' , CNS') проявляют повышенное трансвлияние по сравнению с аммиаком, пиридином и тому подобными молекулами, способными к комплексообразованию.

Повышенную трансактивность по сравнению с кислотными остатками проявляют ненасыщенные молекулы (CO , NO , C_2H_4), тиомочевина, тиоэфиры (2), фосфины (3).

Сами кислотные остатки по величине трансвлияния И. И. Черняев располагает следующим образом:



а А. А. Гринберг (5) несколько по-иному:



Отсутствие количественной характеристики не позволяет с полной уверенностью поместить ту или иную группу по величине ее трансвлияния на строго определенное место в ряд трансактивных заместителей.

В настоящей работе мы решили восполнить этот пробел и изучить кинетику взаимодействия триацидомоноаминоплатоатов калия $K [PtNH_3Cl_2X]$, где $X = Cl', Br', J', NO_2', CNS'$, с пиридином с целью подойти к количественной характеристике закономерности трансвлияния.

Есть основание предполагать, что при действии пиридина на указанные выше соли осадки цис-диаминов состава $[NH_3ClPtYXPt]$ будут образовываться и выпадать из раствора с различной скоростью, что даст возможность судить о величине трансвлияния того или иного кислотного остатка.

Опыты проводились при температурах 0, 20, 40, 60° с 0,1 и 0,05 *N* растворами солей Косса. Это давало возможность выяснить, будет ли иметь место образование пересыщенных растворов. Растворимость полученных цис-диаминов оказалась такого порядка, что она не может сказаться существенным образом на скорости выпадения осадков.

* Где $X = Cl', Br', J', NO_2', CNS$.

Порядок изменения растворимости не находится в прямой связи со скоростью выпадения.

Растворимость для $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$ 0,44 г в 100 г раствора; для $[PtPyNH_3Cl_2]$ 0,48 г; для $[PtPyNH_3ClBr]$ 0,184 г; для $[PtPyNH_3ClNO_2]$ 0,155 г; для $[PtPyNH_3ClJ]$ 0,035 г.

Опыты по определению скорости выпадения осадков из растворов различных солей триацидомоноаминоплатоатов калия проводились следующим образом.

Определенная навеска трихлормоноаминоплатоата калия растворялась в 3 мл дистиллированной воды. К раствору добавлялось рассчитанное количество KBr , KJ , KNO_2 или $KSCN$, после чего раствор перемешивался в течение 1 мин. Затем к раствору прибавлялось рассчитанное количество пиридина, и все тщательно перемешивалось. Время появления осадка отмечалось по секундомеру.

При действии пиридина на соли $K [PtNH_3Cl_3]$, $K [PtNH_3Cl_2Br]$, $K [PtNH_3Cl_2J]$ выделяются, соответственно, цис-изомеры: $[PtNH_3ClPyCl]$, $[PtNH_3ClPyBr]$, $[PtNH_3ClPyJ]$, состав которых был нами ранее установлен и доказан.

При действии же пиридина на соли $K [PtNH_3Cl_2CNS]$ и $K [PtNH_3Cl_2NO_2]$ впервые были выделены цис-изомеры состава $[PtNH_3ClPyCNS]$ и $PtNH_3ClPyNO_2]$.

Найдено %: Pt 52,27; 52,1
 $[NH_3ClPyNO_2Pt]$. Вычислено %: Pt 52,3
 Найдено %: Pt 50,3; 50,87
 $[NH_3ClPyCNSPt]$. Вычислено %: Pt 50,7

Результаты проведенных опытов объединены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что скорость выпадения осадка находится в

Таблица 1

Время выпадения осадков из растворов триацидомоноаминоплатоатов калия при взаимодействии их с пиридином (в сек.)

Условия реакции	Исходная соль					
	$K [PtC_2H_4Cl_3]$	$K [PtNH_3Cl_2J]$	$K [PtNH_3Cl_2CNS]$	$K [PtNH_3Cl_2Br]$	$K [PtNH_3Cl_2NO_2]$	$K [PtNH_3Cl_2Ce]$
0°	Мгновенно	18; 19	60; 60	120; 140	480; 510	2520; 2580
20°	"	12; 11; 11; 12	50; 45; 55; 50	90; 85; 90; 90	110; 120; 100; 110	800; 800; 800
40°	"	1; 2;	15; 16; 15	60; 50; 60	90; 90; 85	540; 540
60°	"	Мгновенно	1; 2	30; 30; 30	45; 40; 45	300; 300
При разбавл. в 2 раза, 20°	"	40; 45	150; 150	240; 240	360; 390	2500; 2700

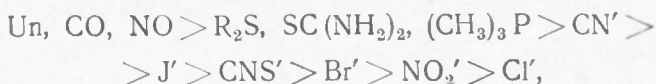
прямой зависимости от того, в транс-положении к какому кислотному остатку становится пиридин.

На основании полученных данных кислотные остатки по величине трансвлияния следует расположить в таком порядке:



А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская⁽⁶⁾ показали, что скорость обмена в системе $[PtX_4]^- + X^-$ изменяется в зависимости от природы координированного аниона. Время достижения равновесного распределения активности меняется, соответственно, следующим образом: для CN' 5 мин., J' 25 мин., Br' 40 мин., Cl' 60 мин., что вполне согласуется с нашими выводами.

Считая, что CN' займет в ряду транс-активности место перед J, все известные внутрисферные заместители по величине транс-влияния можно расположить в следующем порядке:



где Un — соединения углерода с двойной связью.

В этом ряду транс-активности нитрогруппе отводится куда более скромная роль, чем та, которую она до сих пор играла. По координатной же прочности нитрогруппа, особенно последняя, бесспорно стоит на первом месте.

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

Поступило
18 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, в. 5, 118 (1927). ² А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М.—Л., 1945, стр. 91. ³ А. А. Гринберг, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 253 (1946). ⁴ И. И. Черняев, Экспериментальное обоснование закономерности трансвлияния, 1952. ⁵ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951, стр. 295. ⁶ А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, ЖПХ, № 5, 542 (1949).