

Совместно с

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. С. САМСОНОВА

ОБ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ ХЛОРИСТОЙ СОЛИ ТИПА КЛЕВЕ

[Изв. Ин-та по изучению платины, вып. 11, 39, 1933]

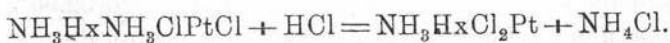
Поводом заставившим нас предпринять настоящую работу было более внимательное изучение реакции отщепления гидроксиламина и аммиака от соли $(\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH})_2\text{PtCl}_2$. Много лет тому назад в совместной работе покойного Л. А. Чугаева и И. И. Черняева было показано, что реакция взаимодействия соляной кислоты с $(\text{NH}_3\text{Hx})_2\text{PtCl}_2$ протекает по уравнению



Однако очень легко пропустить окончание реакции и получить плохие ^ввыхода смешанного неэлектролита. В поисках резкого знака конца реакции было замечено следующее: исходный белый тетрамин $(\text{NH}_3\text{Hx})_2\text{PtCl}_2$ легко высаживается соляной кислотой на холоду и поэтому если взять пробу горячего раствора тетрамина в соляной кислоте и быстро ее охладить, то обратно выпадают характерные белые кристаллы тетрамина. При наблюдении течения реакции было найдено, что количество этих кристаллов все уменьшается и затем иногда наступает такой момент, когда из пробы раствора при быстром охлаждении не выпадает ничего, если же продолжать греть дальше, то появляются характерные желтые кристаллы неэлектролита $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$ в постепенно увеличивающемся количестве. Очевидно отсутствие осадка, наступающее перед выпадением конечного продукта реакции, говорит за существование какого-то промежуточного продукта реакции. Наиболее вероятное последовательное течение реакции можно изобразить уравнениями:



и далее



Для полной уверенности в исчезновении исходного тетрамина реакцию с соляной кислотой мы проводили до тех пор, пока не начинали

¹ Изв. Плат. инст., I, 45 и 32.

² $\text{Hx} = \text{гидроксиламину} = \text{NH}_2\text{OH}.$

появляться в пробах кристаллы желтого неэлектролита. После этого раствор охлаждался и оставлялся до другого дня. Желтый неэлектролит отфильтровывался и к фильтрату прибавлялся избыток раствора хлороплатинита калия. Тотчас же появлялся краснофиолетовый мелко-кристаллический осадок по составу отвечающий формуле соли типа Клеве:



Было проделано несколько опытов получения этой соли, ^{мл}меняя количество кислоты от 10 ^{мл}куб.-см HCl уд. вес 1.19 на 1 г тетрамина, до теоретического количества, т. е. 0.5 ^{мл}куб.-см кислоты на то же количество соли. Выяснилось, что состав соли при изменении условий не меняется а меняется только время нагрева.

0.1153 г дали 0.0717 г Pt; Pt = 62.20%; теория = 62.67%

0.1069 " " 0.0666 " Pt; Pt = 62.30%; " = 62.67%

0.1016 " " 0.0642 " Pt; Pt = 63.19%; " = 62.67%

0.1219 " " 0.0763 " Pt; Pt = 62.60%; " = 62.67%

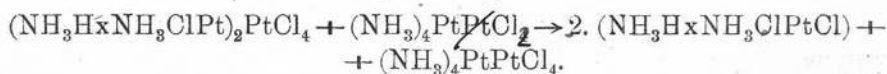
0.1527 " " 0.1359 " AgCl; Cl = 22.02%; " = 22.81%

К сожалению по обычным аналитическим данным не было возможности достаточно убедительно отличить наш хлороплатинит от ранее описанного хлороплатинита тетрамина $(\text{NH}_3\text{Hx})_2\text{PtPtCl}_4$. Приводим сравнительную таблицу теоретического процентного состава обоих хлороплатинитов.

$(\text{NH}_3\text{HxNH}_3\text{ClPt})_2\text{PtCl}_4$; Pt = 62.67%; Cl = 22.81%; N = 9.01%;

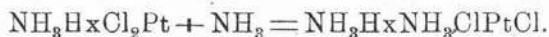
$(\text{NH}_3\text{Hx})_2\text{PtPtCl}_4$; Pt = 61.75%; Cl = 22.43%; N = 8.86%.

Хотя по содержанию платины наша соль ясно отличается от хлороплатинита тетрамина и самые низкие цифры на платину все-таки лежат заметно выше теоретического содержания платины в тетрамине, мы для большей уверенности определили процентное содержание иона PtCl_4^{++} . Для этого мы воспользовались реакцией



0.4454 г хлороплатинита были растворены при нагревании в 20 ^{мл}куб.-см воды подкисленной соляной кислотой. Затем были прилиты 0.4881 г $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$, т. е. втрое больше теоретически нужного количества. Сразу же выпала зеленая соль Магнуса, которую мы отфильтровывали через тигель Гуча и высушили при 120°. Соли Магнуса получилось 0.2991 г против теоретически рассчитанных 0.2931 г. Найденный процент PtCl_4 = 37.70%, теоретический для соли Клеве = 36.08%, тогда как для тетраминовой соли Магнуса теоретическое содержание PtCl_4 равно 52.96%.

Осаждая ион PtCl_4 хлоридом первого основания Рейзе можно было перейти к хлориду Клеве, как это видно из уравнения, но так как при этом получаются очень разбавленные растворы, то мы отбросили этот путь для получения хлорида, а попытались осуществить реакцию:



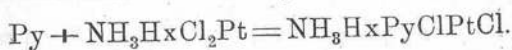
Растворив в минимальном объеме горячей воды неэлектролит $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$, взятый в количестве 2 г, мы постепенно прибавляли теоретическое количество аммиака (0.6 куб. см 18% NH_3). Продолжали нагревание до исчезновения запаха аммиака и затем охлаждали раствор. По охлаждении выпало небольшое количество какого-то коричневого продукта (гидролиз), который мы отфильтровывали, а фильтрат концентрировали упариванием на водяной бане. Выпала кристаллическая соль желтого цвета, с примесью коричневой. Анализы довольно сильно разошлись с ожиданиями теории.

0.1818 г дали 0.1026 г Pt; Pt = 56.43%; теория = 58.59%
 0.1183 " " 0.0668 " Pt; Pt = 56.47%; " = 58.59%
 0.2008 " " 0.1797 " AgCl; Cl = 22.14%; " = 21.31%

Повторная перекристаллизация сырой соли практически не повышает степени чистоты: содержание платины и хлора остается постоянным в пределах ошибок опыта и коричневая примесь продолжает окрашивать соль.

0.1105 г дали 0.0625 г Pt; Pt = 56.56%; теория = 58.59%
 0.2150 " " 0.1913 " AgCl; Cl = 22.0%; " = 21.31%

Получение соли типа Клеве из солей типа второго основания Рейзе имеет некоторое теоретическое значение, так как этим устанавливается генетическое родство солей типа Клеве с вторым основанием Рейзе. Простейшая соль Клеве $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}$, как известно, получается из цис соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$, тогда как теоретически хлор соли второго основания Рейзе, имеющий в трансположении другой хлор, должен легче замещаться чем хлор соли Пейроне. Для простейших аммиачных солей типа второго основания Рейзе и Пейроне практически проще использовать соль Пейроне, потому что второе основание Рейзе плохо и медленно растворимо в воде и поэтому в растворе трудно избежать наличия большого избытка аммиака по сравнению с концентрацией соли второго основания Рейзе. Неэлектролит $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$ сравнительно хорошо растворим в воде, а поэтому можно было надеяться провести реакцию без избытка вводимого амина. Чтобы избавиться от гидролиза, сильно затрудняющего синтеза с гидроксиламиновыми неэлектролитами, мы взяли для введения во внутреннюю сферу пиридина (в дальнейшем обозначаемый знаком $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Будучи более слабым основанием, чем аммиак, он не должен был дать продуктов гидролиза, будучи более неуклюжей молекулой, чем аммиак, он должен был становиться в молекуле в место наименьшего сопротивления и поэтому можно было надеяться с пиридином осуществить реакцию:



При условии постепенного прибавления пиридина, растворенного в воде к крепкому нагретому раствору неэлектролита NH_3HxClPt , реакция внедрения пиридина в главной массе идет по вышенаписанному уравнению. Получается лишь незначительная примесь дипиридинового тетрамина $\text{NH}_3\text{HxPy}_2\text{PtCl}_2$, остающегося в растворе по осаждении три-

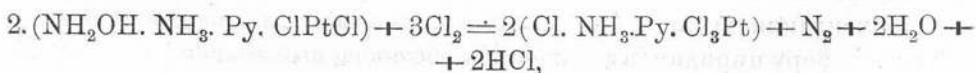
аминовой соли. Соответственно незначительное, почти не сказывающееся на анализах количество исходного неэлектролита осаждается вместе с триамином. После прилития пиридина (на 2 г неэлектролита 0.5 куб. см пиридина) раствор концентрировался и оставлялся на ночь. Выпадают иглоподобные кристаллы светложелтого цвета. Анализ неперекристаллизованной соли:

4) 0.1774 г дали 0.0870 г Pt; Pt = 49.04%; теория = 49.40%
 0.1265 " " 0.0872 " Cl; Cl = 17.57%; " = 17.96%

Для очистки мы растворяли триамин в возможно малом объеме холодной воды, фильтровали от небольшого осадка и фильтрат выпаривали до очень малого объема и оставляли кристаллизоваться. После этой операции триамин нацело растворялся в холодной воде, давая прозрачный раствор

5) 0.1672 г дали 0.0829 г Pt; Pt = 49.58%; теория = 49.40%
 0.1355 " " 0.0992 " AgCl; Cl = 18.27%; теория = 17.96%
 0.1276 " " 0.0483 " AgCl; Cl (активного) = 9.32%; теория = 8.98%
 0.1390 " " 12.5 куб. см N₂ при t = 15.8° и H = 768.7 мм; N = 10.75%; теория = 10.66%

Наличие гидроксилamina в этом триамине доказывается обесцвечиванием аммиачного раствора медного купороса происходящим сразу же при сливании раствора триамина с раствором меди. Хлороплатинит калия не дает осадка соответственной соли Клеве. По независящим от нас обстоятельствам мы не смогли закончить исследование этой соли, но дальнейшие исследования одного из нас показали, что аналогичные асимметрические (с четырьмя разными заместителями) соли Клеве могут быть получены и из других солей типа второго основания Рейзе. Следовательно, реакция написанная на стр. 41 не является исключением, а представляет общее правило, если только транс неэлектролит достаточно растворим. Во всяком случае у нас не осталось никакого сомнения в правильности формулы строения полученного нами триамина. Мы попробовали окислить подкисленный раствор триамина хлором надеясь, что реакция пойдет по уравнению



т. е. получится цис неэлектролит типа Клеве, от которого можно было бы перейти к соли $\text{PyCl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{ClPt}$ путем простого восстановления. Хлор дал желтый осадок по виду похожий на неэлектролит, но содержание платины в нем оказалось ниже теории на 3.5%. Во всяком случае мы не получили транс неэлектролита $\text{PyNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$, который отличается довольно малой растворимостью в воде, тогда как наше вещество заметно растворяется и в воде и в спирте. Отсутствие в продуктах окисления транс неэлектролита служит еще одним доказательством тому, что реакция внедрения пиридина в данном случае протекает нормально и пиридин становится в трансположение к хлору.

Предметом дальнейшего исследования должно послужить еще одно соединение совершенно загадочного состава. При получении неэлектролита NH_3HxCIPt после выпадения неэлектролита остается фильтрат. При упаривании этого фильтрата до малого объема выпадает еще некоторое количество неэлектролита. Если после удаления этого неэлектролита прибавить к фильтрату хлороплатинита аммония, то выпадет желтый мелкокристаллический осадок, довольно хорошо растворимый в воде с желтой окраской раствора. Гидроксиламина этот осадок не содержит. Анализ его дал следующие пифры:

Pt = 48.48%, 48.47%; Cl = 41.68%, 41.72%; N = 8.20%, т. е. элементов определяемых непосредственно в нем содержится — 98.38%; остающиеся 1.62% падают на водород и ошибки определения.

Отношение между элементами следующее: N 4.72, Pt 2, Cl 9.5. Мы не имели возможности изучить производные этого интересного соединения, что будет сделано впоследствии.

ВЫВОДЫ

- 1) Получен хлороплатинит $(\text{NH}_3\text{HxNH}_3\text{CIPt})_2\text{PtCl}_4$.
- 2) Получен асимметрический хлорид Клеве состава $\text{NH}_3\text{HxPyCIPtCl}$. Работа произведена при материальной поддержке Комитета по химизации.

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1932 г.)