

АННА ГЕЛЬМАН

ОБ АММИАЧНО-ПИРИДИНОВОМ ДИХЛОРИДЕ ПЛАТИНЫ ЦИС-КОНФИГУРАЦИИ

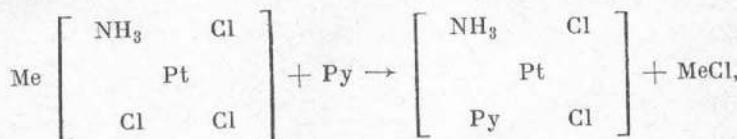
При исследовании этиленовых дихлоридов платины (1) нами было установлено, что получение пространственных изомеров зависит в данном случае от очередности внедрения нейтральных заместителей в молекулу хлороплатинита, т. е. при действии этилена на соль Косса получается цис-форма, а при действии аммиака или пиридина на соль Цейзе образуется транс-конфигурация.

Тогда же мы высказали предположение, что этот способ получения геометрических изомеров применим, повидимому, только в тех случаях, когда один из нейтральных заместителей активен, т. е. обладает повышенным транс-влиянием (2).

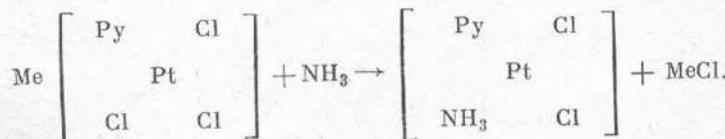
В доказательство истинности последнего утверждения необходимо было провести аналогичное исследование при условии, что нейтральные заместители будут обладать примерно одинаковой транс-активностью.

Естественно было взять в качестве таких заместителей аммиак и пиридин, поведение которых при координационном присоединении хорошо изучено.

Можно было ожидать, что при действии пиридина на аммиачную соль Косса реакция пойдет по уравнению:



а при обработке аммиаком пиридиновой соли Косса по уравнению:



В результате должно получиться одно и то же вещество $[\text{PtNH}_3\text{ClPyCl}]$ — смешанный цис-диаминдихлорид платины.

В литературе мы не нашли указаний на существование этого вещества. Попытка Классона получить его, как известно, не увенчалась успехом; ему не удалось закристаллизовать полученное вещество.

Экспериментальное подтверждение приведенных выше рассуждений однозначно решило бы вопрос о повышенной транс-активности этиленовых углеводородов и вообще ненасыщенных молекул.

Аммиачную соль Косса мы готовили кипячением соли Пейроне с соляной кислотой. К 20 г $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ прибавлялось 200 мл конц. HCl и

400 мл H_2O ; смесь помещалась в литровую колбу, закрывалась часовым стеклом и кипятилась на электрической плитке в течение 5—6 час. до тех пор, пока охлажденный раствор не выделял больше кристаллов $Pt(NH_3Cl)_2$.

Охлажденный и профильтрованный в случае надобности раствор $NH_4[PtNH_3Cl_3]$ переносился в фарфоровую чашку и выпаривался на водяной бане досуха, до полного удаления HCl . После этого сухой остаток растворялся в возможно меньшем количестве горячей воды, слегка подкисленной соляной кислотой, и фильтровался.

Фильтрат по охлаждении выделял красивые темнооранжевые (иногда красноватые) кристаллы аммиачной соли Косса. Кристаллы отсасывались на блюхнеровской воронке, промывались дважды бензином и сушились в экскаторе. Водный фильтрат вновь упаривался на водяной бане и выделял после охлаждения вторую фракцию.

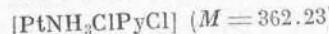
Общий выход аммиачной соли Косса 80—85% теоретического.

К 5 г перекристаллизованной сухой соли, растворенной в 20 мл H_2O , было прибавлено 1.1 г пиридина на холода. Минут через 15—20 раствор заметно помутнел и при дальнейшем стоянии начал выделять осадок желтого цвета.

Через сутки выделившийся осадок превратился в сплошную липкую массу. При продолжительном растирании стеклянной палочкой (около 3—4 час.) липкая масса превратилась в мелкие желтые кристаллики, совершенно однородные под микроскопом. Получение вещества воспроизвело трижды с одним и тем же результатом.

Отфильтрованный осадок промывался вначале водой, а затем спиртом и сушился в экскаторе до постоянного веса. Вес сухого вещества 4.6 г.

Анализ производился обычным путем. Навеска смачивалась 2—3 каплями H_2SO_4 , выпаривалась досуха и прокаливалась до постоянного веса при определении процентного содержания платины. Содержание хлора определялось спеканием навески с содой с последующей обработкой H_2SO_4 и осаждением $AgNO_3$.

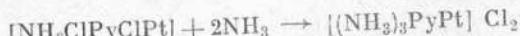


Вычислено: Pt — 53.90%; Cl — 19.65%.

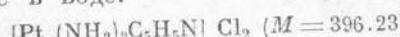
0.2970 г дали при прокаливании	0.1599 г Pt;	% Pt — 53.84
0.1266 " " "	0.0660 " "	" — 53.83
0.1234 " "	0.1014 " AgCl;	% Cl — 20.36
0.1140 " "	0.0895 " "	" — 19.42

Анализ подтверждает, что действительно получено вещество состава $[PtNH_3ClPyCl]$.

При растворении $[PtNH_3ClPyCl]$ в аммиаке (на водяной бане) прошла реакция:



В результате получено совершенно белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде:



Вычислено: Pt — 49.28%; Cl — 17.93%.

0.0944 г дали при прокаливании	0.0468 г Pt;	% Pt — 49.58
0.1037 " " "	0.0508 " "	" — 48.99
0.1037 " "	0.0752 " AgCl;	% Cl — 17.97

С хлороплатинитом указанный тетрамин осаждает кристаллическое вещество малинового цвета.

При растворении $[PtNH_3ClPyCl]$ в тиомочевине реакция прошла по уравнению:



Получен характерный осадок тетратиомочевинного хлорида платины в виде желтых блестящих иголочек.

Водный раствор этого хлорида был осажден хлороплатинитом калия; получение вещество содержало 46.47% Pt. Для $[Pt_4SC(NH_2)_2] [PtCl_4]$ рассчитано: Pt — 46.68%.

Совершенно гладко протекали реакции А. М. Рубинштейна (3):

1. $[PtPyCINH_3Cl] + Cl_2 \rightarrow [PtPyCINH_3ClCl_2]$;
2. $[PtPyCINH_3Cl_2] + Py \rightarrow [PtPyClPyClCl_2] + NH_3$.

В результате получено желтое мелкокристаллическое вещество.

Результаты анализа

0.0700 г дали при прокаливании 0.0278 г Pt; % Pt — 39.71.

Вычислено для $[Pt(PyCl)_2Cl_2]$: Pt — 39.43%.

На основании реакций Н. С. Курнакова и А. М. Рубинштейна можно утверждать, что исследуемый диаминхлорид платины имеет цис-конфигурацию.

Растворимость $[PtPyCINH_3Cl]$ в воде при 25° составляет 0.5 г на 100 мл. Молекулярная электропроводность водного раствора этого соединения определялась М. М. Якишиным (табл. 1).

Таблица 1

$v = 1000$	2000	4000	8000
$t = 45$	28	40	48
$\mu_v = 5.47$	8.51	12.8	15.9

Как и следовало ожидать, вещество оказалось неэлектролитом.

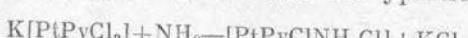
Пиридиновая соль Косса готовилась кипячением водного раствора K_2PtCl_4 с PyHCl в течение 3—4 час. (20 г K_2PtCl_4 + 12—13 мл PyHCl). Реакция идет совершенно гладко. Небольшая примесь какого-то зеленого вещества и $Pt(PyCl)_2$ легко отделяется при фильтровании охлажденного раствора. Фильтрат упаривался на водяной бане и по охлаждении выделил великолепные кристаллы оранжевого цвета. Полученное вещество сушилось в экскаторе до постоянного веса, после чего было проанализировано.

Для K $[PtPyCl_3] \cdot H_2O$

Вычислено %	Pt — 44.60	Cl — 24.32
Найдено	Pt — 44.72	Cl — 24.43

K 5 г K $[PtPyCl_3] \cdot H_2O$ было прибавлено на холода 20 мл H_2O и 1 мл аммиака.

Предполагалось, что реакция пойдет по уравнению:

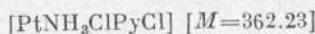


Через несколько минут после прибавления аммиака раствор слегка помутнел, а затем начал появляться небольшой желтый осадок.

Через сутки осадок заметно увеличился, а фильтрат посветлел. Осадок промыли водой, спиртом и поместили в экскатор. К фильтрату прибавили 0.5 мл NH_3 и оставили на ночь. В результате выпало еще некоторое количество вещества.

Высушенное до постоянного веса вещество было проанализировано.

Результаты анализа



Вычислено: Pt — 53.90%; Cl — 19.65%.

0.1194 г	дали при прокаливании	0.0642 г Pt;	% Pt — 53.78
0.1038 "	"	0.555 "	" — 53.46
0.1295 "	"	0.1051 " AgCl;	% Cl — 20.09
0.0990 "	"	0.0822 "	" — 20.33

По внешнему виду и по составу полученное вещество оказалось совершенно идентичным с описанным выше соединением, полученным из аммиачной соли Косса. Это подтверждалось и при исследовании его свойств. При обработке тиомочевиной оно выделило $\text{Pt}_4\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$; реакция А. М. Рубинштейна (loc. cit.) прошла так же гладко, как и в первом случае.

Полученное соединение желтого цвета содержало Pt — 39.31%; рассчитано для $\text{Pt}(\text{PyCl})_2\text{Cl}_2$: Pt — 39.43%.

Растворимость соли при 25°C (перемешивалась 4 часа) составляет 0.48 г на 100 мл. Растворимость смеси солей, взятых в равных количествах, при тех же условиях составляет 0.48 г на 100 мл. Молекулярная электропроводность солидается в табл. 2.

Таблица 2

$v = 1000$	2000
$t = 30$	40
$\mu_v = 7.42$	13.14

Свойства веществ также подтверждают полную их идентичность. Любопытно сравнить некоторые свойства цис- и транс-формы соединения $[\text{PtNH}_3\text{ClPyCl}]$.

Транс-форма получалась по способу Иергенсена (4) растворением $\text{Pt}(\text{PyCl})_2$ в аммиаке с последующим расщеплением соляной кислотой.

Из табл. 3 видно, насколько изомеры отличаются друг от друга по своим свойствам.

Оптические константы были определены М. Н. Ляшенко в кристаллографической лаборатории Института общей и неорганической химии АН СССР.

Таблица 3

Свойство	Цис-изомер	Транс-изомер
Цвет	Желтый	Зеленовато-желтый
Растворимость в воде при 25°C	0.48 г на 100 мл	0.035 г на 100 мл
Электропроводность водного раствора при 25°C	$v = 1000 \quad 2000 \quad 4000$ $t = 15 \quad 28 \quad 40$ $\mu_v = 5.47 \quad 8.51 \quad 12.8$	Определить не удалось ввиду малой растворимости
Отношение к AgNO_3 на холоду	Слабая опалесценция	Слабая опалесценция
Отношение к $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	Растворяется, образуя $[\text{Pt}_4\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$	Растворяется, образуя $[\text{Pt}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{PyNH}_3]\text{Cl}_2$

Кристаллы цис-[PtPyClNH₃Cl] имеют форму елочек. Образованы плохо, поэтому сингонию определить не удалось.

Оптические константы: $n_g > 1.790$; $n_m = 1.732$; $n_p = 1.624$.

Угол оптических осей большой; знак определить не удается. Кристаллы транс-[PtNH₃PyCl₂] имеют форму сплющенных иголок. Относится к триклинической сингонии. Оптические константы: $n_g = 1.790$; $n_m = 1.732$; $n_p = 1.653$.

Кристаллы оптически отрицательны, $2V = 80^\circ$.

Мы считаем, что цель, с которой было предпринято настоящее исследование, достигнута. Меняя очередность внедрения аммиака и пиридина в молекулу хлороплатинита, мы получили одно и то же вещество как по составу, так и по свойствам, т. е. аммиакпиридиндихлорид платины [PtNH₃ClPyCl] цис-конфигурации.

Следовательно, получение пространственных изомеров в зависимости от очередности внедрения в молекулу хлороплатинита нейтральных заместителей возможно только в тех случаях, когда один из нейтральных заместителей обладает повышенным транс-влиянием, как, например, этиленовые углеводороды, окись углерода, окись азота и тому подобные ненасыщенные молекулы. В тех же случаях, когда мы имеем дело с молекулами, обладающими одинаково небольшой транс-активностью, для получения пространственных изомеров пригодны только классические методы.

Вопрос о повышенной транс-активности этилена и его гомологов, а также окиси углерода нам кажется окончательно решенным в результате настоящего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Действием аммиака на Me[PtPyCl₃], а также действием пиридина на Me[PtNH₃Cl₃] получено вещество состава [PtNH₃ClPyCl], имеющее цис-конфигурацию.

2. Получение геометрических изомеров путем очередности внедрения нейтральных заместителей в молекулу хлороплатинита возможно только при повышенной транс-активности одного из этих заместителей.

3. Этиленовые углеводороды и вообще ненасыщенные молекулы проявляют при координационном присоединении повышенное транс-влияние, обусловленное особым характером связи этих молекул с центральным атомом.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить сердечную благодарность руководителю лаборатории члену-корреспонденту АН СССР проф. И. И. Черняеву за постоянное внимание и советы при выполнении настоящего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Черняев И. И. и Гельман Анна. Изв. Сектора платины, вып. 15 (1938).
- Черняев И. И. Изв. Инст. по изуч. платины, вып. 5, 118—156 (1927).
- Рубинштейн А. М. Изв. Сектора платины, вып. 13, 34 (1933).
- Jørgensen J. f. pract. Chem., 33, 489 (1886).

Поступило в редакцию 5 июля 1939 г.

