

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНЯ

## К МЕТОДИКЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

При действии аммиака на комплексные хлориды двухвалентной платины, как известно, происходит постепенное внедрение молекул аммиака во внутреннюю сферу, причем сперва образуется моноаммин Косса  $\text{Me}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ , затем цис-диаммин Пейроне  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; при дальнейшем внедрении молекул аммиака во внутреннюю сферу происходит образование триаммина Клеве  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ , и, наконец, наблюдается полное замещение всех атомов хлора внутренней сферы и образование тетраммина Рейзе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Однако, обычно наблюдается, что даже и в том случае, если точно дозировать количество аммиака для получения того или иного из указанных аммиачных соединений двухвалентной платины, реакция не идет в одном направлении, а всегда одновременно образуются почти все эти продукты. Часть хлороплатинита обычно успевает до конца прореагировать с аммиаком с образованием тетраммина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , который, в свою очередь, вступая во взаимодействие с оставшимися неизменными молекулами хлороплатинита, образует зеленую соль Магнуса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .

Если получение тетраммина Рейзе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  не представляет никаких трудностей, поскольку избыток аммиака здесь не вреден, а наоборот, способствует скорейшему превращению всех промежуточных аммиачных соединений в четырехзамещенный аммиакат, то получение других аммиакатов представляет собой довольно деликатную, а подчас и трудно достижимую (с хорошими выходами) задачу.

Настоящая работа посвящена вопросу получения моноаммина Косса  $\text{Me}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$  и диаммина Пейроне  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Последний обычно получают при осторожном действии избытка аммиака на холод на хлороплатинит  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4]$ . Так, по Иергенсену (1), соль Пейроне образуется в результате взаимодействия 20 г хлороплатинита аммония, растворенного в 100 мл холодной воды, с 50 мл 5 N раствора аммиака при стоянии смеси во льду в течение 12—18 час. Выход соли Пейроне по этому методу обычно не превышает 50—53% теоретического, причем соль обычно получается недостаточно чистой, загрязненной главным образом солью Магнуса, от которой ее приходится отделять путем многократной кристаллизации из горячей подкисленной соляной кислотой воды.

Более удобен и в настоящее время наиболее распространен метод И. И. Черняева (2), основанный на реакции взаимодействия хлороплатинита аммония с аммиаком. Метод И. И. Черняева заключается в следующем. К определенному количеству хлороплатината аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , размешанному с нагретой до кипения водой, прибавляют рассчитанное по реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{CO}_2$  количество оксалата аммония (с добавкой 5% против теоретического), и смесь длительно нагревают на электрической плитке до полного восстановления

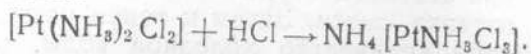
хлороплатината в хлороплатинит, после чего раствор упаривают до начала появления кристаллов хлороплатинита, и затем, не отделяя последнего, после охлаждения прибавляют 18%-ный раствор аммиака в количестве двух с четвертью молекул на один атом платины. Затем смесь оставляют стоять 1.5 часа, до момента начала появления зеленой окраски у выпадающей первоначально яркожелтой соли Пейроне. Полученную соль Пейроне быстро отфильтровывают и перекристаллизуют из горячей подкисленной соляной кислотой воды. Выход соли Пейроне по этому методу может достигать 85—90%. Однако очень часто этот метод дает настолько сильно загрязненную соль Магнуса соль Пейроне, что получить последнюю в достаточно чистом состоянии — задача длительная и далеко не благодарная; приходится несколько раз перекристаллизовать соль и терять при этом заметные ее количества. Одной из причин „капризного“ течения реакции внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса с образованием одновременно различных аммиачных производных, видимо, является щелочная среда, создаваемая водным раствором аммиака.

В связи с этим мы решили для получения соли Пейроне использовать предложенный одним из нас (3) „ацетатный“ метод, примененный первоначально для получения моноаммина родия и основанный на действии уксуснокислого аммония на раствор комплексного хлорида металла. Дело в том, что уксуснокислый аммоний, распадающийся, как известно, при кипячении с образованием свободного аммиака и уксусной кислоты, дает возможность вести реакцию внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса в кислой среде. Нам казалось, что кислая среда, создаваемая расщепляющимся ацетатом аммония, должна и в случае соли Пейроне способствовать получению более чистого продукта. Кроме того, применение уксуснокислого аммония дает возможность более точно дозировать количество аммиака, необходимого для получения того или иного продукта. Изучая на практике реакцию взаимодействия ацетата аммония с хлороплатинитом, удалось подметить, что реакцию образования аммиакатов двухвалентной платины при этом легче можно направить в желаемую сторону. Действительно, если взять 2 г хлороплатинита калия, растворить его в 20 мл воды и к полученному раствору прибавить 8 мл 20%-го раствора ацетата аммония, а затем смесь кипятить на электрической плитке, то очень скоро начинает наблюдаться изменение окраски раствора и при охлаждении из него начинает выпадать соль Пейроне. Однако последняя обычно бывает сильно загрязнена не только другими соединениями, но и значительным количеством черной, восстановившейся до металла платины. Но если к этой же смеси, до начала ее кипячения, добавить 2 г хлористого калия, то указанные явления в значительной степени ослабляются. Если такую смесь прокипятить около 1.5 часов и затем быстро отфильтровать через воронку Бюхнера, то при охлаждении из нее выпадает почти чистая соль Пейроне, которую достаточно один раз перекристаллизовать из горячей, подкисленной соляной кислотой воды, чтобы получить очень чистый продукт. Выход перекристаллизованной соли достигает 70—75% теоретического. Хотя этот способ и дает несколько сниженный процент выхода конечного продукта, однако чистота полученной при этом соли говорит в пользу предлагаемого нами метода.

Поставленные нами опыты получения соли Пейроне из хлороплатинита аммония дали также благоприятные результаты.

Соль Пейроне до последнего времени служила исходным продуктом для получения моноаммина Косса  $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ . Для этого соль Пейроне длительно нагревают с разбавленной соляной кислотой; при этом проис-

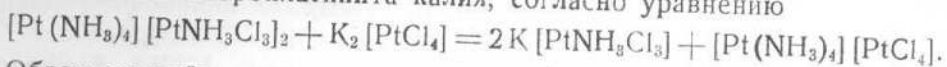
ходит отщепление одной молекулы аммиака, и в результате образуется аммопийная соль Косса



Иергенсен (1) рекомендует для получения аммонийной соли Косса следующий рецепт: 3.34 г соли Пейроне нагревают с 260 мл 1 N соляной кислоты в течение 40—50 час., и полученный раствор выпаривают до начала кристаллизации соли.

По наблюдениям А. Д. Гельман, любезно сообщенным нам, можно значительно сократить (до 6—8 час.) длительность нагревания смеси соли Пейроне с соляной кислотой, если последнюю брать более концентрированной (1:2).

Если нужно получить калиевую соль Косса, то на полученный раствор аммонийной соли следует подействовать хлоридом первого основания Рейзе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с тем, чтобы моноаммин Косса сперва осадить в виде соответствующего тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ . Полученный тетрамин отфильтровывают, промывают и высушивают. Затем его размещают в большом количестве кипящей воды и прибавляют точно вычисленное количество хлороплатинита калия, согласно уравнению



Образовавшийся осадок зеленой соли Магнуса отфильтровывают, и раствор выпаривают до начала кристаллизации соли Косса.

Однако калиевую соль Косса  $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$  можно получить значительно проще и быстрее, если воспользоваться „ацетатным“ методом. Действительно, ацетатный метод дает возможность довольно просто получить эту соль из хлороплатинита калия, действуя на последний при нагревании небольшим количеством раствора ацетата аммония в присутствии хлористого калия. Так, например, если взять 2 г хлороплатинита калия, растворить его в 20 мл воды и к полученному раствору прибавить 2 г хлористого калия, а затем смесь кипятить с 4 мл 20%-го раствора ацетата аммония, то уже через 1—1.5 часа можно наблюдать изменение окраски и образование в растворе значительного количества калиевой соли Косса. При кипячении следует время от времени добавлять к реакционной смеси горячей воды по мере испарения последней. В случае, если из раствора начинает выпадать металлическая платина, последнюю следует быстро отфильтровать и раствор продолжать нагревать далее. Через 1.5 часа смесь хорошо охлаждают под краном, при этом выпадает очень небольшое количество довольно чистой соли Пейроне. Последнюю отфильтровывают и отдельную порцию фильтрата испытывают при помощи нескольких капель раствора хлорида первого основания Рейзе. Если при этом выпадают золотистые листочки тетрамина соли Косса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ , не содержащие под микроскопом примеси темнозеленых тонких игл соли Магнуса или содержащие очень незначительное количество последних, то реакцию надо считать законченной. В противном случае продолжают нагревание еще некоторое время (минут 15—20) и вновь повторяют испытание. Когда испытание покажет, что реакция практически закончилась, тогда раствор охлаждают, отфильтровывают от соли Пейроне и обрабатывают избытком раствора хлорида первого основания Рейзе с тем, чтобы отделить соль Косса от избытка находящегося в растворе хлористого калия в виде тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ . Хорошо промытый водой осадок тетрамина соли Косса после высушивания должен весить примерно 0.95—1.00 г.

Полученный тетрамин соли Косса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$  далее лучше всего обрабатывать следующим образом. К высушенному и взвешенному тетрамину Косса прибавляют точно теоретически необходимое количе-

ство сухого хлороплатинита калия и оба вещества тщательно перетирают в кварцевой или агатовой ступке в течение 1—1.5 часа до появления зеленоватого оттенка смеси. Затем к тонко растертой смеси солей прибавляют небольшое количество холодной воды, которая извлекает легко растворимую соль Косса, и продолжают еще некоторое время растирать смесь солей с водой. Затем зеленый осадок соли Магнуса отфильтровывают, и раствор соли Косса концентрируют до появления кристаллов. По охлаждении кристаллы отсасывают и высушивают. Выход калиевой соли Косса достигает 50% теоретического.

Хотя ацетатный метод и не дает очень высоких выходов соли Косса, однако процент выхода ее все же значительно выше, чем в других описанных в литературе методах. Кроме того, преимущество этого метода заключается в его сравнительной простоте и скорости.

Поступило в редакцию 3 июня 1942 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jørgensen. Z. Anorg. Chem. **24**, 181 (1890).
2. И. И. Черняев. Изв. Инст. платины **8**, 167 (1931).
3. В. В. Лебединский. Изв. Инст. платины **11**, 7 (1933).
4. W. Odling. Chem. News **21**, 29 (1870).