

А. Д. ГЕЛЬМАН и Е. А. МЕЙЛАХ

К ПОЛУЧЕНИЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С ЭТИЛЕНОМ В КАТИОНЕ

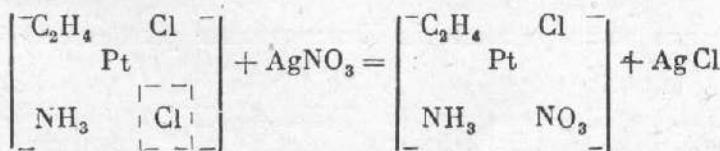
В одной из последних статей [1] нами сообщалось, что попытка получить этиленэтилендиаминхлорид платины с замкнутым циклом окончилась неудачно. Вместо замыкания цикла этилендиамина при наличии во внутренней сфере этилена или бутадиена образует мостик между двумя атомами платины, что не дает возможности получить соединение с этиленом в катионе.

Это заставило нас искать новые пути синтеза соединений подобного рода. Вначале предполагалось получить циклические соединения платины с аллиламином. Однако чистого аллиламина достать нам не удалось, а с загрязненным примесями получались слишком неопределенные результаты, не заслуживающие даже упоминания.

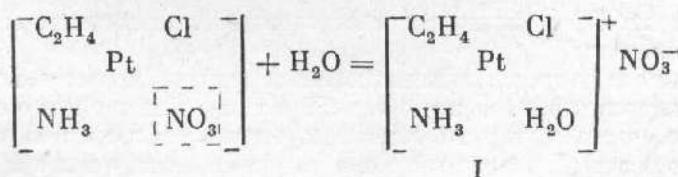
Совершенно неожиданно нам удалось получить соединение с этиленом в катионе самым наимпростейшим образом — из цис-[PtC₂H₄ClNH₃Cl]⁻, воспользовавшись закономерностью, установленной И. И. Черняевым.

Еще лет десять назад И. И. Черняевым и А. Д. Гельман [2] отмечалось, что хлор ведет себя в этиленовом цис-дихлориде как ионный и электропроводность цис-дихлорида соответствует электропроводности бинарного электролита.

Указанные свойства цис-[PtC₂H₄ClNH₃Cl]⁻ заставляли предполагать, что возможно проведение следующей реакции:



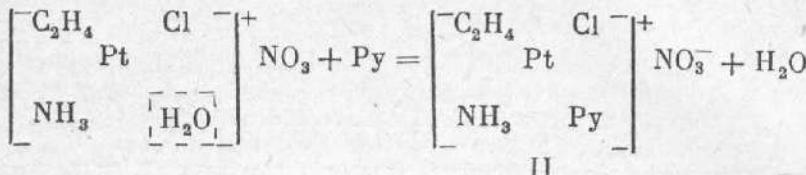
Вследствие малой координационной прочности NO₃⁻-группы нитратохлорид должен легко гидролизоваться по схеме



с образованием этиленаминахлоронитрата платины, т. е. комплексного соединения платины с этиленом в катионе.

Практическое проведение данных реакций столкнуло нас с трудностью закристаллизовать раствор I, разлагающийся с выделением платины даже при упаривании в эксикаторе.

Несравненно лучше шла кристаллизация при добавлении к раствору I рассчитанного количества пиридина по уравнению



Этиленамминпиридинхлоронитрат платины II представляет собой белоснежное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. При хранении постепенно темнеет и приобретает грязновато-серую окраску.

Приводим анализ сухого вещества:

0,0758 г вещества дали 0,0357 г Pt
0,01221 г » » 0,0419 г AgCl
0,0976 г » » 8,7 мл N ₂ (15°; 761 мм)
Вычислено для [PtC ₂ H ₄ PyNH ₃ Cl] NO ₃ мол. в 416,68
Pt — 46,85%; Cl — 8,51%; N — 10,09%
Найдено: Pt — 47,10%; Cl — 8,48%; N — 10,37%

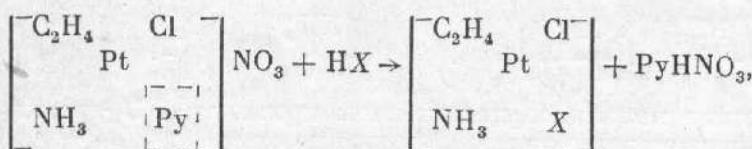
Под микроскопом вещество II представляет собой крупные зерна неопределенной формы.

$$\begin{array}{l} N_1 = 1.725 \\ \quad \quad \quad \text{Определено Э. Е. Буровой} \\ N_2 = 1.623 \end{array}$$

Электропроводность вещества II при 25°

φ	500	1000	2000	4000	8000	л/моль	(Определение
μ	100,73	104,16	113,31	118,00	124,20	ом ⁻¹ ·см ²	В. М. Езучевской)

Подкисление раствора вещества II направляет реакцию в обратную сторону:



(где X = Cl или Br) и приводит к выделению исходного цис-этиленамминдихлорида платины.

Это указывает на то, что этилен в катионе ведет себя так же, как и в анионах и в неэлектролитах, т. е. проявляет повышенное трансвлияние, что и приводит к отступлению от закономерности Иергенсена при расщеплении триамина II соляной кислотой (по Иергенсену в этих условиях должен был получиться транс-дихлорид, у нас же образовался цис-дихлорид).

ВЫВОДЫ

1. Впервые получено комплексное соединение платины с этиленом в катионе состава $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{PyNH}_3\text{Cl}]\text{NO}_3$.

2. Доказано, что при расщеплении $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{PyNH}_3\text{Cl}]\text{NO}_3$ соляной кислотой образуется цис- $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClNH}_3\text{Cl}]$ в соответствии с закономерностью, установленной Черняевым.

Поступило в редакцию
2 января 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Гельман. ДАН СССР, XXXVIII, № 8 (1943).
2. И. И. Черняев и А. Д. Гельман. ДАН СССР, IV (1936).