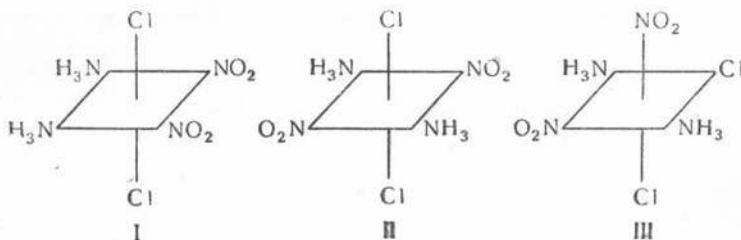


И. И. ЧЕРНЯЕВ и Г. С. МУРАВЕЙСКАЯ

**О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ
ДИАММИНИДИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ
ПЛАТИНЫ (СТАТЬЯ 1)**

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были подробно описаны свойства солей, производных от цис-диамминдинитродихлорида платины строения (I) (соли Бломстрранда).

Эти соли получались окислением цис-динитрита двухвалентной платины. Их химическое поведение целиком подчинялось принципу трансвлияния, кроме загадочного явления осмоляния при длительном нагревании всех солей этого типа. В настоящее время мы продолжили работу в направлении изучения свойств геометрических изомеров соли Бломстрранда. Пока нами получено два изомера соли Бломстрранда, производные от цис-динитрита двухвалентной платины (II; III):



Оба эти изомера не дают явлений осмоляния при нагревании их водных растворов: они выпадают из нагретых растворов либо в неизмененном виде, либо со следами гидролиза, т. е. ведут себя, как большинство комплексных соединений четырехвалентной платины.

Второй изомер (II) (лихлородинитродиамминплатина) в реакции с AgNO_3 ведет себя совершенно подобно соли Бломстрранда: при действии избытка AgNO_3 осаждается только половина содержащегося в нем хлора. Единственное отличие его от соли Бломстрранда заключается в том, что хлоргидроксосоль, которая получается по этой реакции, сильно растворима, и, несмотря на все наши усилия, ее не удалось выделить в твердом виде.

Реакция обмена дигидриода с дихлоридом у обоих изомеров протекает сходно с реакцией количественного образования хлорбромидов. Дигидроксосоединения, полученные нами одним и тем же способом, — окислением перекисью водорода цис- и транс-изомеров, — оказались совершенно инертными и к воздействию аммиака, и к реакции обмена с соответственными дихлоридами. Отношение к иод-ионам оказалось совершенно различным: новый изомер дал при взаимодействии с иодистым калием три-

иодид, а не дииодид, как это происходило с солью Бломстранда. Образование трииодида естественно, так как во втором изомере, кроме хлора, легко замещающегося на иод, имеется еще одна подвижная нитрогруппа, способная к замещению на иод. Повидимому, эта же подвижность нитрогруппы вызывает очень любопытное явление, на котором следует остановиться подробнее.

Преобладание координационных чисел 4 и 6 для самых различных комплексных соединений у разнообразнейших элементов несомненно связано с образованием определенных правильных геометрических форм во внутренней сфере. По идеи А. Вернера, форма внутренней сферы, координационное число и устойчивость комплексного соединения связываются друг с другом весьма просто, исходя из следующих положений: атом в свободном состоянии, далекий от других атомов, с которыми он мог бы соединиться, по Вернеру, окружен сферой сродства, которая вследствие своей полной симметрии сообщает ему физическую прочность, способную выдерживать любые внешние воздействия. Когда атом делается центром комплексной молекулы, то устойчивыми комбинациями оказываются лишь те, которые по своей симметрии больше других приближаются к шаровой симметрии. Так, например, координационное число 6 будет гораздо более часто встречаться, чем числа 7 или 5, просто потому, что при числе 6 образуется октаэдр, более симметричный, чем гепта- или пента-формы, возникающие при числе 7 или 5. Октаэдр ближе к шару по симметрии, чем эти классы многогранников. То же самое справедливо и для числа 4, преобладающего над числами 5 и 3. Правда, при числе 4 часто вместо тетраэдра образуется квадрат, менее симметричный, чем тетраэдр, но все-таки квадрат имеет больше элементов симметрии, чем пятиугольник или треугольник.

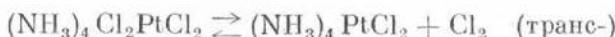
Казалось бы, влияние симметрии должно как-то проявляться при сравнительном исследовании устойчивости геометрических изомеров платины. Если большая устойчивость пространственно симметричных координационных чисел вызвана большей прочностью связи у более симметричных форм, то эта же большая прочность связи должна наблюдаться у более симметричных геометрических изомеров по сравнению с менее симметричными.

Что же дает опыт для подтверждения этой мысли? Рассмотрим процессы изомеризации, происходящие у комплексных соединений двухвалентной платины. Нужно иметь в виду, что переходы от одной геометрической конфигурации к другой обязательно идут через промежуточные соединения. Но мы оставим в стороне детальное рассмотрение этих соединений, обратив внимание только на конечную и начальную конфигурации молекулы. Если считать конечную конфигурацию за более устойчивую по сравнению с начальной, то невозможно вывести никакого общего принципа устойчивости молекулы, связанного с симметрией молекулы. Так, хорошо изученные диаммины состава $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, существующие в виде цис-изомера (соль Пейроне) и симметричного транс-изомера (соль II основания Рейзе), показывают явную зависимость перехода друг в друга и степени устойчивости от pH раствора. В кислом растворе соль Пейроне не стойка (легко отщепляет аммиак, переходя в более богатые хлором соединения), тогда как соль II основания Рейзе показывает исключительную устойчивость в этих условиях. То же самое наблюдается и при термическом разложении этих солей. Однако в щелочном растворе соль Рейзе переходит в несимметричную соль Пейроне, показывая также меньшую устойчивость по отношению к воздействию аммиака. Следовательно, в растворе все определяется возможностью реакции с молекулами, содержащимися в растворителе, которая вовсе не обусловлена степенью симмет-

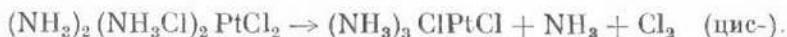
рии молекулы комплексного соединения. Если бы эти изомеризации протекали однозначно, т. е. при замене амиаков или хлоров на другие адденты не меняли своего характера, то можно было бы, использовав хотя бы принцип Оствальда, попробовать свести все дело к образованию в первую стадию процесса неустойчивых молекул и к влиянию на их переход в другую форму водородных ионов. Но такой подход порочен по существу, так как принцип Оствальда здесь неприменим по соображениям совсем другого порядка, которые пока не будем излагать, а влияние pH среды на процессы изомеризации тоже не однозначно. Если заместить хлоры диамминов нитрогруппой, то в щелочном растворе делается устойчивым симметрический транс-динитродиаммин, а в кислом растворе делается более стойкой цис-конфигурация.

Если рассмотреть условия устойчивости иона $[Cl_2Pt(NO_2)_2]^{n+}$, то и в кислом, и щелочном растворе устойчива только цис-конфигурация. Наконец, если заменить амиаки на молекулы, содержащие двухвалентную серу, то первоначально образующиеся транс-соединения переходят с заметными скоростями в цис-соединения. Разница в степени симметрии между цис- и транс-рядами, казалось бы, достаточно велика для того, чтобы каким-то определенным образом повлиять на направление реакций. Если этого нет, то в разобранных нами примерах кроме влияния среды можно найти и другие объяснения. Прежде всего все эти реакции изомеризации идут посредством замещения аддентов друг другом, при котором форма молекулы платинового соединения не меняется, оставаясь все время плоским квадратом, а меняется лишь конфигурация молекулы. Далее можно достаточно легко себе представить, исходя из позиций Сиджвика, неизменяемость тех электронных пар, которые связывают аддент с центральным атомом. Оставаясь на своих местах, эти пары только меняют, и то может быть очень мало, расстояние от центрального атома и, в сущности, больше ничего. Изменение расстояния может оказаться столь малым, что оно не окажет определяющего влияния на процессы изомеризации.

Очень важно также и то, что понятие об устойчивости комплексного соединения не имеет в данных случаях определенного смысла. Поэтому решить этот вопрос в каком-нибудь определенном смысле невозможно, и развитие идей Вернера в этом направлении может быть неосуществимо. Реакции, сопровождающиеся снижением или повышением координационного числа, должны бы, казалось, дать более четкую картину зависимости прочности молекулы от степени ее симметрии, так как при них происходит разрушение внутренней сферы посредством отрыва аддентов от центрального атома. К реакциям такого типа принадлежат процессы окисления-восстановления платиновых соединений. И здесь картина далеко неутешительная. Для окислительно-восстановительного процесса $(NH_3)_2PtCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons (NH_3)_2PtCl_4$ А. А. Гриффергом с сотрудниками [3] измерен окислительно-восстановительный потенциал, оказавшийся для цис-изомера — 0.665, а для транс-изомера — 0.663 в. Практическое тождество обоих значений указывает на одинаковую степень устойчивости этих двух изомерных соединений четырехвалентной платины, хотя все же разница в их степени симметрии достаточно велика. Еще большую разницу в степени симметрии имеют цис- и транс-тетраммины четырехвалентной платины, восстанавливющиеся по следующим уравнениям:

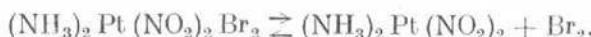


и



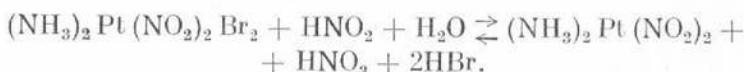
Первое соединение восстанавливается в водном растворе достаточно легко такими сравнительно мягкими восстановителями, как оксалат аммония или сульфиты; второе с этими восстановителями совершенно не реагирует, и для его восстановления требуется воздействие водорода в момент выделения. Несимметричная форма оказывается несравненно более стойкой, причиной чего может оказаться разница в самом процессе восстановления. При восстановлении транс-соединения происходит разрыв связей платина — хлор, а у цис-соединения рвутся связи платина — азот и платина — хлор. Связь платина — азот гораздо более прочна, чем и объясняется такая колоссальная разница в устойчивости изомерных форм по отношению к восстановлению. Кроме того, как видно из уравнения, при восстановлении транс-соединения рвутся две связи, а при восстановлении цис-соединения происходит разрыв трех связей, так что даже и при одинаковой их прочности должно было бы проявиться достаточное различие. Характеры обоих процессов также различны: в первом случае процесс обратим, во втором необратим, и по этой причине их нельзя сравнивать со всей строгостью. Законный вопрос, почему эти процессы восстановления так различны, решается совершенно в ином направлении.

Возвращаясь к нашим изомерам, с этой точки зрения рассмотрим интересный факт наличия чрезвычайной разницы в поведении изомерных динитродиамминдибромоединений при их восстановлении. К этому случаю неприменимы возражения, приведенные нами, так как уравнения восстановления одинаковы, процесс в обоих случаях совершенно обратим и не сопровождается никакими побочными явлениями изомеризации. Из цис-изомера (соли Бломстранда) получается только цис-диаммин, из транс-изомера — только транс-диаммин. Уравнение восстановления в обоих случаях напишется следующим образом:



При восстановлении цис-изомера, так же как и обычных бромидов четырехвалентной платины, каких-либо особых явлений не наблюдается. Во всяком случае, он выдерживает кипячение с водой и без всяких осложнений легко перекристаллизовывается.

Совершенно иначе ведет себя транс-дибромид. Уже при нагревании до 25° он начинает восстанавливаться, а при более высокой температуре количественно переходит в транс-диаммин двухвалентной платины. Мы пока не обследовали окислительно-восстановительные потенциалы, но думаем, что не ошибемся в утверждении, что способность к восстановлению у обоих изомеров в значительной степени различна, причем и в данном случае эта разница указывает на большую стойкость несимметричной цис-молекулы по сравнению с гораздо более симметричной транс-молекулой. И здесь есть возможность разрешить противоречие с теорией вероятным наличием промежуточной реакции следующего рода. Как было показано, в транс-изомере (II) одна нитрогруппа, как ей и полагается, более подвижна, чем в цис-изомере (I). При гидролизе ее может получиться в растворе свободная азотистая кислота, реагирующая с транс-дибромидом по уравнению

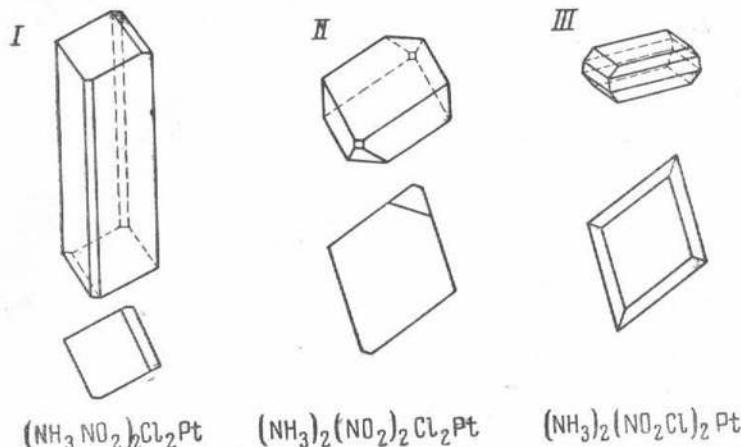


Далее бромистый водород реагирует с азотной кислотой с выделением свободного брома по уравнению



С повышением температуры равновесие смещается в сторону двухвалентной платины, так как бром при этом выводится из круга действия.

В итоге получается очень неблагоприятный вывод: вместо ожидаемого ясного влияния симметрии на устойчивость комплексного соединения получается либо отсутствие этого влияния, либо обратное явление. Вряд ли дело здесь в том, что примеры, разобранные выше, неудачно подобраны, так как их можно умножить, но результат от этого не изменится. С другой стороны, отказаться от мысли о необходимости влияния



Фиг. 1. Кристаллы изомеров диамминдинитродихлорида платины

симметрии на устойчивость химического соединения чрезвычайно не- приятно. Особенно не хотелось бы это сделать для области комплексных соединений, самое существование которыхочно связано с наличием в их молекулах симметричного расположения атомов. Принять же, что молекула комплексного соединения есть только набор химических связей, свободный от какого-либо влияния этих связей друг на друга, тоже невозможно, так как это противоречит громадному числу фактов. Если же принять наличие какого-то влияния, то из этого допущения обязательно последует требование о выяснении роли симметрии, а пока что

Таблица 1

Реакции изомерных диамминдинитродихлоридов платины

Реагенты	Продукты реакции с изомерами		
	I $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	II $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	III $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$
AgNO_3	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOHPt}$	Не выделено	Не реагирует
$\text{R}^*(\text{OH})_2$	Не реагирует	Не реагирует	—
RBr_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$	—
NaNO_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	Не реагирует
NH_3	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$	Не выделено	—
KJ	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{J}_3\text{Pt}$	—

* $\text{R} = [(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$, имеющий строение, соответствующее строению изомера, с которым производится реакция.

обнаружить это однозначное влияние посредством прямого опыта не удается.

Третий изомер (III), полученный нами из тринитронитрата $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ воздействием соляной кислоты, оказался чрезвычайно инертным веществом, что объясняется легкой обратимостью реакций на обеих нитрохлоркоординатах и неподвижностью аммиаков, занимающих транс-положение относительно друг друга. Пока не удалось получить каких-либо производных от этого соединения.

Приводим таблицы реакций и свойств трех изомеров и чертежи их кристаллов (табл. 1—4 и фиг. 1).

Таблица 2
Реакции получения нитрохлоро- и нитрогидроксо-производных цис- и транс-изомеров

Реагирующие вещества	Продукты реакции	
	$\text{R} = (\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$\text{R} = (\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$
$\text{RNO}_2\text{NO}_3 + \text{HCl}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$
$\text{RNO}_2\text{NO}_3 + \text{NaOH}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2^{1/2}\text{OH}_2\text{OPt}$	Не выделено

Таблица 3
Действие окислителей на изомерные диамминдинитриты платины

Окислители	Продукты реакции окисления	
	$\text{NH}_3\text{I}\text{NO}_2$ 	$\text{NH}_3\text{II}\text{NO}_2$
Cl_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$
Br_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$
H_2O_2	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$
HNO_3	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$

Таблица 4
Свойства изомерных диамминдинитродихлоридов платины

Физические свойства	I $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	II $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	III $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$
Отношение водных растворов к нагреванию	Осмоление	Без изменения	Без изменения
Кристаллографические данные	Триклиновая сингония	Моноклиновая сингония	Ромбическая сингония
Положение максимума полос поглощения (в $\text{m}\mu$)	240	260	256
Растворимость при 20°C (в %)	1.21	0.35	1.00
pH 0.001 M раствора	4.93	5.46	—
Электропроводность при $v = 1000$ л/моль (в $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	0.879	12.62	5.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Соединения строения $(NH_3)_2(NO_2)_2X_2Pt$ (II)**1. Диамминдинитродихлорид платины $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$**

Диамминдинитродихлорид (II) получают при действии хлора на трансдиамминдинитроплатину. Хлор пропускают через взвесь $(NH_3)_2(NO_2)_2Pt$ в горячей воде ($40-50^\circ$) до появления неисчезающего малинового окрашивания раствора. Дихлорид отфильтровывают, маточный раствор упаривают для выделения следующей порции кристаллов. Дихлорид выделяется в виде светло-желтых ромбической формы пластинок с хорошим выходом. Кристаллизуется без воды.

0.0820 г вещества дали 0.0408 г Pt
 0.0854 г » 0.0423 г Pt
 0.0782 г » 0.0390 г Pt
 0.0726 г » 0.0360 г Pt
 0.1291 г » 0.0643 г Pt
 0.0826 г » 0.0411 г Pt

Найдено: Pt — 49.75; 49.54; 49.87; 49.58; 49.80; 49.75%
 Вычислено для $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$: Pt — 49.74%

0.0821 г вещества дали 0.0602 г AgCl
 0.0836 г » 0.0606 г AgCl
 Найдено: Cl — 18.12; 17.93%
 Вычислено для $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$: Cl — 18.10%

0.006683 г вещества дали 0.784 мл N_2 (16° , 754.5 мм)
 Найдено: N — 13.60%
 Вычислено для $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$: N — 14.27%

В горячей воде кристаллы растворимы хорошо, в холодной плохо.
 Определение растворимости при 20° :

5.9774 г раствора дали 0.0202 г сухой соли; растворимость — 0.34%
 4.8068 г » 0.0179 г » ; » — 0.37%

В отличие от соли Бломстранда транс-дихлорид при длительном нагревании его водного раствора как на голом огне, так и на водяной бане не дает смолоподобного вещества. После нагревания до трех дней на водяной бане из раствора выпадают однородные кристаллы, анализ которых соответствует дихлориду. При этом никакого изменения цвета раствора или выделения газообразных продуктов не наблюдалось.

Значения показателей преломления для $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$ следующие

$$\begin{aligned}N_g &> 1.776 \\N_p &= 1.72\end{aligned}$$

По кристаллографическим данным [4], транс-диамминдинитродихлорид $(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt$ относится к моноклинной сингонии (см. фиг. 1).

Дихлорид является неэлектролитом, что подтверждается определением электропроводности его раствора.

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ при 25°

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	12.62	15.64	$16.48 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Транс-конфигурация диамминдинитродихлорида $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, приписанная ему логически на основании хода синтеза, доказывается нами в дальнейшем при помощи изучения химических свойств этого соединения.

Транс-дихлорид восстанавливается щавелевой кислотой до диамминдинитроплатины. При внесении в раствор $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ избытка щавелевой кислоты раствор быстро обесцвечивается, и из него выпадает белый осадок $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$. Анализ продукта восстановления не обнаружил хлор-ионов.

0.0898 г вещества дали 0.0546 г Pt
Найдено: Pt — 60.80%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$: Pt — 60.77%

При действии этилендиамина (En) на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ в твердую fazу выделяется исходный дихлорид. Следовательно, реакция с En не имеет места.

2. Диамминдинитродибромид платины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$

Транс-дибромид получают действием брома на транс-диамминдинитроплатину. При энергичном взбалтывании к взвеси хорошо растертых кристаллов динитрита в воде прибавляют по каплям бром. При этом образуются оранжевые ромбической формы пластинки почти с 100%-ным выходом. Дибромид кристаллизуется без воды; плохо растворим.

Наблюдения показали, что большое значение для синтеза $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ имеют условия реакции: температура как реакционной смеси, так и окружающей среды, время реакции, концентрация брома. Отступления от установленных условий синтеза дибромида приводят к неудовлетворительным результатам. Так, при комнатной температуре ($18-20^\circ$) замечаются вкрапления красных кристаллов, а при более высокой температуре ($25-30^\circ$) количество красных кристаллов в синтезируемом веществе достигает 50%. Охлаждение способствует выделению чистых кристаллов дибромида, но скорость реакции бромирования при этом сильно замедляется. Реакцию бромирования следует проводить при $8-12^\circ$, охлаждая реакционную смесь холодной водой или периодически погружая колбу в снег. Реакцию следует вести в течение 1.5—2 час. до исчезающего малинового окрашивания раствора. Следует избегать избытка брома. При этих условиях получается наиболее чистый продукт:

0.0816 г вещества дали 0.0329 г Pt
0.0865 г » » 0.0352 г Pt
Найдено: Pt — 40.32; 40.69%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Pt — 40.58%

0.0838 г вещества дали 0.0632 г AgCl
0.0965 г » » 0.0735 г AgCl
Найдено: Br — 32.09; 32.40%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Br — 33.23%

Возможно, что незначительные вкрашения красных кристаллов исказывают результаты анализов. Но примеси последних не влияют на синтез производных дибромида; так, хлоробромид $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ получается как индивидуальное химическое соединение (стр. 45). Возможно, что заниженное содержание брома получается в процессе его аналитического определения.

Для установления конфигурации транс-дибромида нами исследованы его физические и химические свойства. Ввиду отсутствия набора иммерсионных жидкостей с большими показателями преломления, величина $N > 1.776$ не может служить оптической характеристикой кристаллов дибромида.

Спектр поглощения $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ [5] резко отличается от спектра цис-дибромида $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$. Генетическая связь с транс-динитродиаммином была установлена восстановлением транс-дибромида щавелевой кислотой. При действии избытка щавелевой кислоты раствор быстро обесцвечивается, и выделяется белый осадок динитродиамминплатины.

0.0744 г вещества дали 0.0450 г Pt
0.0811 г » 0.0487 г Pt
Найдено: Pt — 60.48; 60.05%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$: Pt — 60.77%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$: Pt — 54.97%

Реакция на бром дает опалесценцию AgBr , однако содержание брома в отдельных случаях достигает иногда значительной величины: до 5% веса пробы.

Таким образом, для соединений четырехвалентной платины нами показано на примере диамминдинитродигалогенных соединений отсутствие миграции двух одноименных кислых групп из транс- в цис-положение относительно друг друга. Наблюданная нами частичная миграция брома и NO_2 -групп при восстановлении дибромида щавелевой кислотой является вторичным процессом в растворе. Поэтому при восстановлении дибромида не исключено образование $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$.

Упаривание маточного раствора транс-дибромида приводит к образованию смеси оранжевых и красных кристаллов. Незначительные вкрашения красных кристаллов имеются уже в синтезируемом дибромиде. Поэтому перекристаллизация не может служить методом очистки дибромида.

В отличие от цис-дибромида (I) транс-дибромид (II) не образует смолоподобных веществ, а в отличие от транс-дихлорида длительное нагревание на водяной бане приводит к образованию продуктов разложения транс-дибромида. Из смеси продуктов разложения некоторые из них можно выделить благодаря их различной растворимости. Особенно легко идет разложение свежеприготовленного транс-дибромида (II) до динитрита двухвалентной платины при нагревании его с водой.

Нами были выделены некоторые промежуточные продукты реакции разложения дибромида. Для этого свежеприготовленный осадок дибромида нагревают на голом огне с водой. Образуется раствор желтого цвета. По мере дальнейшего нагревания раствор краснеет, и из него выделяются темномалиновые кристаллы (A). Из маточного раствора выделяются красные кристаллы (B). По мере охлаждения из маточного раствора после отделения кристаллов (B) выделяются желтые кристаллы (C). Следовательно, менее растворимыми являются кристаллы (A) и наиболее растворимыми — кристаллы (C). Наконец, при сильном упаривании раствора выделяется уже смесь кристаллов A, B, C. Смесь этих кристаллов была прогрета щавелевой кислотой. При этом кристаллы (B) и (C) перешли

в красные (A). По мере дальнейшего нагревания красные кристаллы (A) переходят в белые кристаллы динитродиамминплатины.

0.0744 г вещества дали 0.0450 г Pt
 Найдено: Pt — 60.48%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$: Pt — 60.77%

Кристаллы (C) были отдельно прогреты с водой. По мере нагревания они переходят в красные (B), затем малиновые (A) и, наконец, белые кристаллы динитродиаммина.



Мы не задавались целью специального изучения продуктов разложения дибромида. Этот процесс служил нам одним из доказательств различного поведения цис- и транс-дибромидов в растворе. Кристаллы (A), (B), (C) анализированы на содержание в них брома. Во избежание потерь брома при его аналитическом определении восстановление комплексных бромидов проводилось не водородом в кислой среде, а гидразинсульфатом в щелочной среде.

(A) 0.0844 г вещества дали 0.0635 г AgBr
 (B) 0.0893 г » 0.0664 г AgBr
 (C) 0.0895 г » 0.0718 г AgBr
 Найдено: для кристаллов (A) Br — 32.06%
 » (B) Br — 31.63%
 » (C) Br — 34.13%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$: Br — 33.22%

Конечно, эти анализы никак не могут дать ответа на вопрос о составе и строении промежуточных продуктов восстановления. Вопрос пока остается открытым. Но некоторые замечания все-таки можно сделать. Кристаллы (A), (B), (C) обладают относительно одинаковым содержанием брома — около 32—33%. Следовательно, потеря брома дибромидом происходит не постепенно, а резко при переходе малиновых кристаллов к белым кристаллам динитродиаммина. Растворимость продуктов разложения дибромида постепенно уменьшается от кристаллов (C) к кристаллам (A) и, наконец, резко падает при переходе от кристаллов (A) к динитродиаммину, который практически нерастворим. Следовательно, вплоть до кристаллов (A) мы имеем целый ряд соединений, постепенно меняющих свои свойства [углубление интенсивности окраски от (C) к (A), постепенное уменьшение растворимости к кристаллам (A)]. Эти изменения в свойствах не сопровождаются резким изменением состава соединений, так как процентное содержание брома остается относительно постоянным во всех соединениях (A), (B), (C). На определенной стадии процесса [при переходе от кристаллов (A) к динитродиаммину] наблюдается резкое изменение свойств соединений [темномалиновая окраска кристаллов (A) переходит в белую окраску кристаллов динитродиаммина, растворимость понижается практически до нуля], что является следствием резкого изменения в составе соединения. Содержание брома падает от 33% до нуля в динитродиаммине. Мы предполагаем, что по мере изменения дибромида до кристаллов (A) при нагревании его с водой получаются продукты переменного состава. Объяснение реакции восстановления дибромида до динитрита см. выше (стр. 38).

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ при 25°

ν	1000	2000	4000 л/моль
μ	12.37	18.44	19.20 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

3. Диамминдинитрохлоробромид платины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$

Хлоробромид получают совместной кристаллизацией эквимолекулярных количеств дихлорида и дибромида. Точные навески обеих солей ссыпают вместе и прибавляют возможно малое количество горячей воды. Раствор нагревают до полного растворения солей. Дихлорид и дибромид сильно увеличивают взаимную растворимость. Если отдельно взятые соли растворяются в относительно большом количестве воды, то для совместного растворения нужно небольшое количество растворителя (около 5—10 мл на 2 г эквимолекулярной смеси солей).

Раствор быстро охлаждают, и кристаллы сейчас же отфильтровывают по мере их выделения. Приемник охлаждают льдом. Низкая температура в приемнике и на воронке исключает образование примеси красных кристаллов. Такой метод получения хлоробромида дает наиболее чистый продукт с максимальным выходом. Не рекомендуется сливать растворы дихлорида и дибромида, так как для выделения хлоробромида потребовалось бы упаривание раствора. Нагревание же ведет к увеличению выхода красной формы. Состав желтых кристаллов соответствует хлоробромиду.

0.0832 г вещества дали 0.0374 г Pt

Найдено: Pt — 44.95%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$: Pt — 44.71%

0.0939 г вещества дали 0.0709 г AgCl + AgBr

0.0859 г » 0.0650 г AgCl + AgBr

Найдено: Cl + Br — 26.31; 26.36%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$: Cl + Br — 26.43%

Длительное нагревание на водяной бане водного раствора хлоробромида приводит к образованию смеси красных и желтых кристаллов. Кристаллы были механически отделены друг от друга, причем анализ показал, что желтые кристаллы соответствуют хлоробромиду, процент Pt красных кристаллов совпадает с процентом Pt красной формы, образующейся при получении хлоробромида.

Анализ желтых кристаллов:

0.0738 г вещества дали 0.0330 г Pt

Найдено: Pt — 44.71%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$: Pt — 44.71%

Анализ красных кристаллов:

0.0822 г вещества дали 0.0387 г Pt: Pt — 47.08%

Анализ красной формы, получающейся в процессе синтеза хлоробромида:

0.1000 г вещества дали 0.0474 г Pt: Pt — 47.40%

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ при 25°

μ	1000	2000	4000 л/моль
	5.37	7.68	7.84 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

4. Диамминитротриодид платины $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{J}_3\text{Pt}$

При действии иодистого калия на транс-дихлорид (II) почти сейчас же из горячего раствора начинает выпадать черный осадок триоидида. Третий атом иода становится в транс-положение к нитрогруппе. Так как образование триоидида возможно лишь при наличии координаты $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{NO}_2$, то данная реакция может служить доказательством транс-динитроконфигурации изомера II $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, а следовательно, и отсутствия миграции нитрогруппы, а соответственно и хлор-ионов в цис-положение относительно друг друга.

0.0783 г вещества дали 0.0231 г Pt

0.0946 г » » 0.1044 г AgJ

Найдено: Pt — 29.50%; J — 59.65%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{J}_3\text{Pt}$: Pt — 29.75%; J — 61.02%

Восстановление гидразинсульфатом в щелочной среде в процессе аналитического определения иода приводит, очевидно, к образованию трудно восстанавливаемого соединения двухвалентной платины $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{JPt}$. Необходимо поэтому добавить несколько капель концентрированного раствора аммиака, чтобы перевести его в соединение $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtJ}$, уже быстро восстанавливающееся в растворе.

5. Реакции взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ с AgNO_3

При прибавлении к растворам дихлорида, дибромида и хлоробромида азотнокислого серебра выделить соответствующие хлор- и бромгидроксо-соединения не удалось. Количество же выделившегося хлористого и бромистого серебра при действии двух молекул AgNO_3 на 1 молекулу комплексного соединения соответствует выделению одного галогена. Так, при действии 0.3531 г AgNO_3 на 0.5000 г $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ выделилось 0.1954 г AgBr . Теоретическое количество AgBr , соответствующее выделению одного атома брома, равно 0.1951 г. При действии двух молекул AgNO_3 на хлоробромид сразу выделяется обильный белый осадок AgCl . Дальнейшее выделение галоидного серебра после отделения первой порции AgCl почти не замечается.

0.5000 г $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$ дали при действии 0.3890 г AgNO_3 , 0.1662 г AgNa . Теоретическое количество AgHal для хлора равно 0.1641 г AgCl

— » » AgHal » брома » 0.2150 г AgBr

Следовательно, как и в случае аналогичной реакции для цис-хлоробромида, при действии AgNO_3 на транс-хлоробромид выделяется AgCl и образуется бромгидроксо-соединение, которое в этом случае не было выделено. Реакция транс-хлоробромида с AgNO_3 подтверждает большую прочность связи $\text{Pt} - \text{Br}$ по сравнению со связью $\text{Pt} - \text{Cl}$, а также служит одним из доказательств того, что транс-хлоробромид есть химическое соединение, а не твердый раствор дихлорида и дибромида. При

действии одной молекулы AgNO_3 на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ также выделяется количество AgBr , соответствующее одному атому брома.

0.5000 г вещества при действии 0.1765 г AgNO_3 выделили 0.1898 г AgBr . Теоретическое количество AgBr , соответствующее выделению одного атому брома, равно 0.1951 г.

Мы пытались получить также гидроксопроизводное действием Ag_2O на дихлорид и дигидрид, устранив этим из раствора влияние свободной HNO_3 . К растворам дихлорида и дигидрида приливали взвесь свежеприготовленной Ag_2O . При нагревании сильно опалесцирующих растворов на водяной бане в течение 30—45 мин. выделяются осадки AgCl , AgBr . Выделить же гидроксосоединения в твердую фазу также не удалось. Следовательно, на основании описанных выше опытов установлено резкое различие в поведении гидроксопроизводных цис- и транс-соединений динитродиамминового ряда. В случае транс-положения NH_3^- и NO_2^- -групп, как и в случае цис-положения этих заместителей, две молекулы AgNO_3 осаждают количество AgHal , соответствующее одному атому галогена. Но в отличие от цис-производного гидроксопроизводное транс-соединения не выделяется из раствора ввиду его большой растворимости. Различное отношение к AgNO_3 характеризует различные химические свойства синтезированных изомеров, что непосредственно связано с различием их геометрической структуры. Следовательно, реакция с AgNO_3 может служить одним из доказательств различия данных соединений.

6. Диамминдинитродигидроксоплатина $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$

При действии H_2O_2 на транс-динитродиамминплатину образуется дигидроксосоединение. Реакция идет гладко, без побочных процессов. К сухой соли в фарфоровой чашке приливают концентрированную перекись водорода, причем образуется творожистая хлопьевидная масса, которая затем переходит в кристаллическую. Белые блестящие легкие чешуйки дигидроксосоединения трудно растворимы в воде и перекристаллизовываются из большого количества растворителя. Кристаллизуются без воды.

0.0800 г вещества дали 0.0440 г Pt

Найдено: Pt — 55.00%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$: Pt — 54.96%

Отрицательный результат реакции дигидроксосоединения с щавелевой кислотой, характерной для цис-соединений, подтверждает транс-конфигурацию данной соли.

При приливании концентрированной HCl к взвеси дигидроксосоединения в горячей воде последнее тотчас же растворяется, образуя желтый раствор. По охлаждении хорошо прогретого раствора выпадают белые кристаллы (а) дигидроксосоединения и желтые кристаллы (б) дихлорида.

(а) 0.0855 г вещества дали 0.0466 г Pt

Найдено: Pt — 54.50%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$: Pt — 54.96%

(б) 0.0803 г вещества дали 0.0401 г Pt

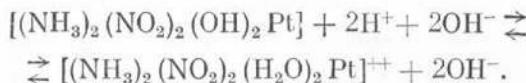
Найдено: Pt — 49.93%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%

При приливании концентрированной НВг к взвеси дигидроксосоединения в горячей воде последняя сейчас же растворяется с образованием дубромида. Но из раствора в твердую фазу выделяются кристаллы, анализ которых соответствует исходной дигидроксосоли.

0.0926 г вещества дали 0.0503 г Pt
Найдено: Pt — 54.32%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$: Pt — 54.96%

В случае же цис-дигидроксосоединения (I) при действии на него кислот легко образуются дихлорид и дубромид. С другой стороны, дигидроксосоединения цис- и транс-ряда не дали реакций обмена ни с дихлоридами, ни с дубромидами. Так, при совместном растворении эквимолекулярных количеств $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ по охлаждении раствора сначала выпадает дигидроксосоль, затем дихлорид. Таким образом, гидроксили, сохраняя в транс-дигидроксосоли свои основные свойства, одновременно не показывают характерной для них химической подвижности. Возможность одновременного проявления основных свойств и отсутствия реакций обмена у дигидроксосоединения обусловлена протонным равновесием в растворе:



Вследствие пониженного транс-влияния гидроксила обе OH-группы, находясь в транс-положении, будут мало подвижны. Равновесие будет сдвинуто справа налево, концентрация гидроксильных ионов будет мала, и реакции обмена осуществляться не будут. При действии же кислот (H^+) на дигидроксосоединение равновесие сдвигается в сторону повышения концентрации OH-ионов в растворе. В этом случае гидроксили дигидроксосоединения будут проявлять свои основные свойства.

Проследить изменение устойчивости гидроксила внутренней сферы в зависимости от его транс-заместителя на примере соединений транс-ряда не удалось из-за невозможности выделения в твердую фазу транс-галогеногидроксосоединений. Было лишь замечено, что введение кислых заместителей (Cl, Br, NO_2) в транс-положение к OH-группе настолько сильно увеличивает растворимость, что соединения $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}\text{OH}\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}\text{OH}\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH}\text{Pt}$ не были выделены.

7. Диамминдинитронитрат платины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$

Транс-нитронитрат получают действием HNO_3 на транс-динитродиамминплатину. К навеске динитрита прибавляют равный по весу объем конц. HNO_3 . Раствор нагревают на водяной бане до тех пор, пока его синяя окраска не перейдет в желтую. После охлаждения кристаллы отфильтровывают.

0.0795 г вещества дали 0.0366 г Pt
Найдено: Pt — 45.86%
Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$: Pt — 45.47%

Нитронитрат перекристаллизовывают из конц. HNO_3 . Маточный раствор упаривают на водяной бане и выделяют дополнительное количество нитронитрата.

0.0961 г вещества дали 0.0435 г Pt

Найдено: Pt — 45.26%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$: Pt — 45.47%

8. Диамминдинитронитрохлорид платины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$

Нитрохлорид получают действием NaNO_2 на транс-дихлорид. К навеске дихлорида приливают небольшое количество горячей воды и после прибавления 1—2 капель 10%-ной NaOH всыпают навеску нитрита (из расчета 2 мол. нитрита на 1 мол. исходной соли). Смесь нагревают до растворения дихлорида. Через некоторое время, если взято небольшое количество растворителя, уже из горячего раствора выпадают хорошо образованные кристаллы. При перекристаллизации их из горячего раствора выпадают белые блестящие чешуйки (а). Из охлажденного маточного раствора также выпадают совершенно аналогичные кристаллы (б). Следует учесть, что нитрохлорид растворим гораздо лучше дихлорида, а поэтому нужно брать небольшое количество растворителя. При избытке растворителя раствор нитрохлорида можно упарить, так как он достаточно стоек к нагреванию как на голом огне, так и на водяной бане. Реакция проходит вполне при нагревании раствора, в то время как для цис-соединения она достаточно полно проходит и на холоду.

0.1008 г вещества дали 0.0486 г Pt

0.0836 г » » 0.0421 г Pt

0.0894 г » » 0.0316 г AgCl *

0.0938 г » » 0.0317 г AgCl

Найдено: Pt — 48.22%; 48.78%; Cl — 8.74%; 8.36%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt — 48.48%; Cl — 8.82%

Конфигурация вышеприведенного нитронитрата $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ как транс-формы нами еще не была строго доказана, хотя она в высокой степени вероятна, так как естественно должна получиться из транс-конфигурации динитродиамина платины. Но принимая во внимание нестойкость транс-динитрокомбинации у соединений четырехвалентной платины, мы сочли необходимым более строго обосновать транс-конфигурацию данного нитронитрата. Для этого мы получили нитрохлорид из нитронитрата и установили идентичность его свойств со свойствами нитрохлорида, полученного из транс-дихлорида (II).

Этот второй путь получения транс-нитрохлорида заключается в действии HCl на транс-нитронитрат. К сухой соли приливают HCl (1 : 1), взятую в небольшом избытке. Реакционную смесь хорошо прогревают на песчаной бане 5—10 мин. Осадок делается более кристаллическим, рассыпчатым. Кристаллы отфильтровывают, причем из маточного раствора выпадают блестящие однородные белые чешуйки (в). Так как анализ первых кристаллов, полученных в твердой фазе, дал завышенный процент галогенов (9.97%) и заниженный процент Pt (47.91%), то они были перекристаллизованы с добавлением небольшого количества нитрита (г). Упаривая маточный раствор, можно добиться очень хорошего выхода нитрохлорида.

0.0770 г вещества дали 0.0371 г Pt

0.0887 г » » 0.0388 г AgCl

Найдено: Pt — 48.22%; Cl — 8.81%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt — 48.48%; Cl — 8.82%

Следовательно, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ получается как действием NaNO_2 на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, так и действием HCl на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3\text{Pt}$.

Для установления идентичности свойств нитрохлорида, полученного действием NaNO_2 на дихлорид, и нитрохлорида, полученного действием HCl на нитронитрат, Э. Е. Буровой были определены показатели преломления кристаллов (а), (б), (в), (г). Все эти кристаллы, имея одинаковый химический состав, имеют одинаковую кристаллическую форму и optически ничем не отличаются. Показатели преломления для всех четырех веществ, полученных различными способами или при разных условиях, совпадают вплоть до третьего знака:

$$N_1 > 1.776$$

$$N_2 = 1.730$$

Таким образом, установив идентичность свойств нитрохлорида, полученного из нитронитрата, и нитрохлорида, полученного из транс-дихлорида, мы тем самым установили генетическую связь соединений ряда транс-дихлорида с нитронитратом. Так как дихлорид (II) имеет транс-конфигурацию (см. стр. 42, 46, 47 и др.), то и генетически связанный с ним нитронитрат $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ имеет транс-конфигурацию.

Известно, что для соединений двухвалентной платины с четырьмя сильно транс-активными заместителями цис-конфигурация динитродихлорида будет более устойчива вследствие большего транс-влияния нитрогруппы. Это значит, что транс-динитродихлорид изомеризуется в растворе в цис-динитродихлорид. В случае рассматриваемого нами ряда соединений четырехвалентной платины такая миграция хлор-ионов и нитрогрупп в цис-положение при окислении хлором транс-динитродиамминплатины должна была бы привести к синтезу не второго $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ (II), а третьего $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ изомера (III). Весь вышеприведенный материал, устанавливающий транс-конфигурацию дихлорида и его производных, показывает, что при окислении двухвалентной платины в четырехвалентную такой изомеризации не происходит.

С другой стороны, было установлено отсутствие изомеризации трансдиамина в цис-форму. Если бы имела место миграция в цис-форму, мы получили бы совпадение optических данных для данного транс-нитрохлорида с optическими данными цис-нитрохлорида, изученного нами ранее [1, 2]. Напротив, было установлено различие показателей преломления нитрохлоридов, полученных из диаминов цис- и транс-ряда. Было установлено, что кристаллы цис-нитрохлорида двусосные, в то время как кристаллы транс-нитрохлорида одноосные, т. е. транс-нитрохлорид более симметричен.

9. Диамминдинитронитрогидроксоплатина $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{OH}\text{Pt}$

Мы пытались получить нитрогидроксосоединение действием щелочи на нитронитрат. Нитрогидроксосоединение настолько сильно растворимо, что выделить его не удалось. Те очень небольшие количества кристаллов, которые удавалось выделить из раствора, давали несовпадающие между собой результаты анализов для различных опытов.

10. Реакции взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Hal}_2\text{Pt}$ с аммиаком

а) Реакция взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ с NH_3 . При действии NH_3 на дигидроксоплатину получается амид $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{Br}\text{Pt}$. При растирании в агатовой ступке сухого дигидроксоплатинового

ным аммиаком в течение 1.5—2 час. большая часть соли переходит в раствор. Нерастворившиеся кристаллы амида отфильтровываются.

0.4136 г вещества дали 0.0530 г Pt

Найдено: Pt — 46.65%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{BrPt}$: Pt — 46.80%

Можно поместить дибромид в колбочку и, прибавив небольшое количество аммиака (на 1 г соли 2—3 мл NH_4OH), встряхивать раствор около 2 час. при помощи механической качалки. Если взять относительно большое количество NH_3 , то весь дибромид переходит в раствор. Повидимому, образуется смесь тетрамминов, выделить которые из раствора чрезвычайно трудно, в результате чего выход амида незначителен.

0.0495 г вещества дали 0.0221 г Pt

0.0579 г » 0.0381 г AgBr

Найдено: Pt — 44.64%; Br — 17.99%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{BrPt}$: Pt — 46.80%; Br — 19.15%

При приливании к полученному амиду азотной кислоты амид легко переходит в белую азотокислую соль, хорошо растворимую в воде.

б) Реакция взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ с NH_3 . При действии небольшого количества NH_3 на дихлорид получить амид $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$ не удается. При недостатке аммиака реакция не проходит, при избытке аммиака вся соль переходит в раствор. Образование растворимой смеси тетрамминов в случае реакции с дихлоридом происходит еще легче, чем при реакции дибромида с аммиаком.

II. Соединения строения $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2X)_2\text{Pt}$ (III)

1. Диамминдинитрохлорид платины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$

Диамминдинитрохлорид платины (III) получают действием конц. HCl на транс-диамминдинитронитронат. В кипящую HCl всыпают растерпые кристаллы нитронитрата. После растворения всей соли раствор быстро упаривают на голом огне до выделения соломенно-желтых кристаллов ромбической формы. Выход до 90—95%. Выделившиеся кристаллы обязательно перекристаллизовываются. Кристаллы растворимы в холодной и хорошо в горячей воде.

0.0953 г вещества дали 0.0473 г Pt

0.0852 г » 0.0424 г Pt

0.0864 г » 0.0637 г AgCl

0.0823 г » 0.0615 г AgCl

0.0755 г » 0.0565 г AgCl

0.006626 г » 0.784 мл N_2 (17° , 749 мм)

Найдено: Pt — 49.63; 49.76%; Cl — 18.22; 18.35; 18.50%; N — 13.56%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%; N — 14.27%

Реакция проходит вполне гладко при соблюдении указанных условий. Если же реакцию вести в твердой фазе, то даже при неоднократном нагревании с новыми порциями конц. HCl хлорирование полностью не проходит. При однократном нагревании кристаллов нитронитрата с конц. HCl получается продукт, который при анализе дал следующие результаты:

0.0813 г вещества дали 0.0398 г Pt

Найдено: Pt — 48.95%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt — 48.48%

0.0681 г вещества дали 0.0391 г AgCl

Найдено: Cl — 14.19%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Cl — 18.10%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Cl — 8.82%

Полученный продукт прогрет вторично с новой порцией конц. HCl.

0.0875 г вещества дали 0.0433 г Pt

0.0885 г » 0.614 г AgCl

Найдено: Pt — 49.49%; Cl — 17.15%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%

Если вести реакцию в растворе, но повторить выпаривание с HCl 3—4 раза, то выделяются кристаллы с завышенным процентом галогенов.

0.0887 г вещества дали 0.0442 г Pt

0.0920 г » 0.0714 г AgCl

0.0767 г » 0.0595 г AgCl

Найдено: Pt — 49.83%; Cl — 19.18; 19.17%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%

Определение растворимости $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ при 20° показало резкое отличие последней от растворимости транс-изомера (II) $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl}_2\text{Pt}$.

4.5252 г раствора дали 0.0455 г сухой соли

4.7647 г » 0.0480 г »

Растворимость равна 1.00; 1.00%

Растворимость $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ более чем в 3 раза превышает растворимость $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ (табл. 4). Ввиду отсутствия набора иммерсионных жидкостей с высокими показателями преломления значения

$$\frac{N_g}{N_p} > 1.776,$$

совпадающие для второго и третьего изомера, не могут служить критерием сходства или различия этих соединений.

По кристаллографическим данным [4], изомер (III) $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ относится к ромбической сингонии (фиг. 1). Резкое различие в спектрах поглощения [5] и в спектрах дебаеграмм (не опубликовано) трех изомерных дихлоридов подтверждает отличие их друг от друга. Изучение химических реакций дихлорида $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ несколько ограничено ввиду своеобразия его конфигурации. Это своеобразие определяется наличием двух координат $\text{NO}_2 - \text{Cl}$ и двух аммиаков, находящихся в транс-положении.

Обратимость реакций на обеих нитрохлоркоординатах приводит ккажущейся инертности молекулы дихлорида, в результате чего не были получены производные этого изомера теми реакциями, при помощи которых были изучены химические свойства двух первых изомерных дихлоридов.

При действии избытка щавелевой кислоты из раствора дихлорида выделяется слегка желтоватый осадок.

0.0790 г вещества дали 0.0484 г Pt

Найдено: Pt — 61.26%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$: Pt — 60.77%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Pt — 62.82%

Анализ на хлор дал очень заниженный результат.

0.0811 г вещества дали 0.0114 г AgCl

Найдено: Cl — 3.48%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$: Cl — 11.42%

Данные анализа показывают, что или в растворе третьего изомера происходит довольно значительная миграция NO_2 -групп и Cl-ионов, или искажение результатов анализа следует приписать вторичному процессу, который может иметь место при восстановлении соли.

Для доказательства строения $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ была бы интересна реакция с этилендиамином. Но, как и в случае $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, она не имеет места. Анализ кристаллов, выделившихся после действия этилендиамина на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ соответствует исходному соединению.

0.1355 г вещества дали 0.0672 г Pt

Найдено: Pt — 49.60%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%

Качественная реакция на хлор указывает на отсутствие ионов хлора в растворе этого соединения. Следовательно, соединения четырехвалентной платины динитродиамминового ряда не реагируют с этилендиамином. Определение молекулярной электропроводности показывает, что $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ является неэлектролитом.

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ при 25°

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	5.1	6.5	$8.3 \text{ } \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

2. Реакция взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ с HBr

Дибромпроизводное, соответствующее третьему изомеру, нами пока не получено. При действии избытка конц. HBr на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ и нагревании реакционной смеси на водяной бане получается смесь различных продуктов бромирования. При изолировании осадка и вторичном действии на него конц. HBr получается продукт, близкий по составу к тетрабромиду.

0.0773 г вещества дали 0.0273 г Pt

0.0827 г » » 0.1115 г AgBr

Найдено: Pt — 35.31; Br — 57.36%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$: Pt — 35.56%; Br — 58.23%

Мы пытались получить дибромид обратно — действием NaNO_2 на полученный выше тетрабромид. При действии рассчитанного количества NaNO_2 на $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$ последний оставался без изменения. При прибавлении избытка NaNO_2 труднорастворимый темнокрасный осадок тетрабромида быстро растворялся с образованием желтого раствора, из которого после упаривания и охлаждения выпадали желтые кристаллы, анализ которых не соответствовал дибромиду, но был близок к моно-бромиду.

0.0849 г вещества дали 0.0375 г Pt

0.0678 г » » 0.0309 г Pt

0.0711 г » » 0.333 г Pt

0.0831 г » » 0.0319 г AgBr

0.0854 г » » 0.296 г AgBr

0.0930 г » » 0.0365 г AgBr

Найдено: Pt — 44.16; 45.57; 46.68%; Br — 16.32; 14.74; 16.69%

Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$: Pt — 43.66%; Br — 17.84%

Следовательно, дибромид, соответствующий третьему изомеру, не был получен, так как аналогичная получению дихлорида реакция с HBr приводит к образованию смеси различных продуктов бромирования вплоть до тетрабромида. Иногда удается выделить продукт, близкий по составу к дибромиду, но принять его за чистое индивидуальное вещество нельзя.

0.0919 г вещества дали 0.0367 г Pt
 0.0861 г » » 0.0737 г AgBr
 Найдено: Pt — 39.91%; Br — 36.42%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Br})_2\text{Pt}$: Pt — 40.58%; Br — 30.22%

3. Реакция взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ с AgNO_3

К раствору дихлорида $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ прибавляют AgNO_3 , количество которого соответствует осаждению одного атома хлора. Раствор нагревают на водяной бане 30—45 мин. Раствор опалесцирует; никакого осадка AgCl не наблюдается. Из раствора выделяются желтые кристаллы, состав которых соответствует исходному дихлориду.

0.0486 г вещества дали 0.0244 г Pt
 0.0785 г » » 0.0581 г AgCl
 Найдено: Pt — 50.18%; Cl — 18.30%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%

Совершенно аналогично идет реакция при действии Ag_2O . К раствору дихлорида прибавляют суспензию свежеприготовленной Ag_2O . После нагревания на водяной бане 30—45 мин. появляется сильная опалесценция AgCl . Из раствора выделяются в твердую фазу кристаллы исходного дихлорида.

0.0449 г вещества дали 0.0222 г Pt
 0.0833 г » » 0.0609 г AgCl
 Найдено: Pt — 49.44%; Cl — 18.07%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%

Следовательно, при действии AgNO_3 , Ag_2O на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ из раствора обратно выделяется исходный дихлорид, и получить гидроксосоединение не удается. При наличии у этого типа соединений NO_2 —Cl координаты для всех трех изомеров реакции с AgNO_3 не наблюдается. Возможно, это объясняется смещением равновесия в сторону образования нитрохлорида.

4. Реакция взаимодействия $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ с NaNO_2

При действии двух молекул NaNO_2 на $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ в твердую фазу выделяется исходный дихлорид. К раствору $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ добавляют 2—3 капли 10%-ного NaOH и всыпают навеску нитрита из расчета двух молекул NaNO_2 на 1 молекулу дихлорида. Через некоторое время выделяются кристаллы, состав которых соответствует исходному дихлориду.

0.1072 г вещества дали 0.0531 г Pt
 0.0848 г » » 0.0637 г AgCl
 Найдено: Pt — 49.54%; Cl — 18.57%
 Вычислено для $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$: Pt — 49.74%; Cl — 18.10%

При действии NaNO_2 на (I) и (II) динитродиамминдихлорид получаются (I) и (II) изомерные тринитрохлориды. Третий изомер, наоборот, не реа-

тирует с нитритом натрия, что вполне согласуется с его конфигурацией, так как нитрогруппа настолько активизирует транс-положение, что вторая нитрогруппа на этой координате удержаться не может. Следовательно, отрицательный результат этой реакции подтверждает наличие двух координат $\text{NO}_2 - \text{Gl}$ в $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$. Известно, что NO_2 -группа легко становится в транс-положение к NO_2 -группе в соединениях двухвалентной платины. Но ввести NO_2 -группу в транс-положение к NO_2 -группе в соединениях четырехвалентной платины уже гораздо труднее, а иногда и невозможно, как, например, в случае нашего ряда соединений.

ВЫВОДЫ

1. На основе принципа транс-влияния нами были синтезированы три из пяти возможных по координационной теории геометрических изомеров состава $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$.

2. Химические свойства изомеров, вытекающие из принципа транс-влияния, подтвердили справедливость конфигурации каждого из изомеров, приписываемых им на основании хода синтеза, и показали отсутствие для них явлений изомеризации.

3. Физические свойства изомеров оказались настолько различными, что позволили резко разграничить три ряда соединений.

4. Наши исследования показали, что реакции внутрисферных замещений для всех трех изомеров всегда протекают в согласии с принципом транс-влияния. Аномальное поведение соединений цис-ряда, у которых наблюдается явление осмоления, связано не с отклонением от этого принципа, а с данной пространственной структурой этих соединений.

Поступило в редакцию

24 июля 1949 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 203 (1945).
2. И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. Изв. Сектора платины, вып. 23, 39 (1949).
3. А. А. Гринберг, В. Н. Лаврентьев и Б. В. Птицын. ДАН СССР **26**, № 1, 51 (1940).
4. Г. Б. Бокий и Э. Е. Буровая. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 5, 197 (1949).
5. А. В. Барабаша. ДАН СССР **65**, № 4, 497 (1949).