

А. В. БАБАЕВА, М. А. МОСЯГИНА и М. А. ШИНКИНА

О ЦИС-ДИГИДРОСИЛАМИНИДХЛОРИДЕ ПЛАТИНЫ

Одним из общих способов получения диаминов двухвалентной платины цис-конфигурации, сыгравших важную роль в создании координационной теории, является взаимодействие платинитов со свободными аминами. Таким образом, легко могут быть получены амиачные, этилендиаминовые, метил- и этиламиновые, пиридиновые и другие соединения этого класса.

Простейший цис-диамин — цис-дихлородиаминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ содержит в качестве амина во внутренней сфере аммиак. Ближайшим производным аммиака является гидроксиламин NH_2OH , который при комплексообразовании ведет себя аналогично аммиаку. Однако синтез комплексных соединений с гидроксиламином во внутренней сфере представляет некоторые трудности, с одной стороны, по причине редуцирующей способности гидроксиламина, а с другой — меньшей стойкости его, особенно в концентрированных растворах и в присутствии щелочей, когда NH_2OH разлагается с выделением аммиака, закиси азота и свободного азота. Благодаря исследованиям Л. А. Чугаева и И. И. Черняева [1] и учеников последнего В. И. Горемыкина и К. А. Гладышевской [2, 3] известно уже немалое число комплексных соединений двухвалентной платины с гидроксиламином во внутренней сфере. Почти все эти соединения неэлектролитного типа имеют транс-конфигурацию.

Транс-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ был впервые получен Александром [4] посредством взаимодействия тетрагидроксиламинплатохлорида с соляной кислотой по известной реакции



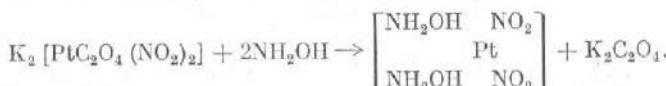
Это соединение представляет тонкие золотисто-оранжевые кристаллы игольчатой формы, растворимые в воде и в некоторых органических растворителях, как ацетон, диоксан. Водный раствор транс-дигидроксиламиnidхлороплатины сравнительно легко гидролизуется; для предотвращения гидролиза следует прибавлять к раствору соляную кислоту.

Синтез гидроксиламинового аналога цис-дихлородиаминплатины, т. е. цис-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, до сих пор, как это ни странно, не осуществлен. Первая попытка получения цис-дигидроксиламиnidхлорида двухвалентной платины принадлежит Гоффману [5] (1884). В справочнике Гмелина не приводятся данных, указывающих на подлинность получения именно этого соединения, и нет описания его свойств. Известно лишь, что автор действовал на хлороплатинит калия двумя молекулами солянокислого гидроксиламина, нейтрализованного поташом.

Вторая попытка принадлежит Александеру [6] (1888), который также действовал на молекулу $K_2[PtCl_4]$ двумя молекулами $NH_2OH \cdot HCl$, нейтрализованного поташом, при этом вышадал рыжевато-коричневый осадок, темнеющий при стоянии с раствором и соответствующий в современной транскрипции соединению $[Pt(NH_2OH)_2(OH)_2]$.

Вольфрам [7] (1900) предпринял новую попытку синтеза цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Работа эта описана в трудно доступной монографии, в справочнике же Гмелина об этой работе имеются очень скучные сведения. В реферате приводятся только данные анализа выделенного Вольфрамом коричневого игольчатого соединения, которое принято за цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$.

И. И. Черняев [8] (1926) в одной из своих работ по нитритам платины писал, что: «Все попытки получения цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, сделанные ранее нами и другими авторами, не привели к успешному результату». Он указал также, что вообще в ряду дигидроксиламиновых производных двухвалентной платины не получено ни одного комплексного соединения с кислыми заместителями в цис-положении. Автору, однако, удалось впервые синтезировать одно из соединений этого ряда, именно цис-динитродигидроксиламинплатину $[Pt(NH_2OH)_2(NO_2)_2]$, действуя на $K_2[PtC_2O_4(NO_2)_2]$ теоретическим количеством гидроксиламина.

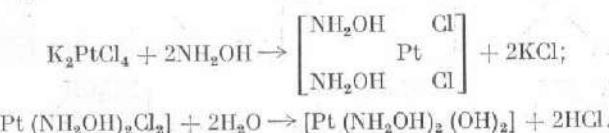


Синтез цис- $[Pt(NH_2OH)_2(NO_2)_2]$ из $K_2[PtC_2O_4(NO_2)_2]$ увенчался успехом потому, что, как было показано И. И. Черняевым [9], нитрогруппа обладает очень большим трансвлиянием. Это обстоятельство делает весьма лабильно связанными с платиной оба конца оксалатогруппы, и гидроксиламин, образующий с платиной донорно-акцепторную связь, замещает оксалатогруппу.

Получить таким путем цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ оказалось невозможным, так как исходная соль $K_2[PtC_2O_4Cl_2]$ неизвестна.

Несмотря на неудачи предшественников получить цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, нам все же казалось, что из хлороплатинита должно было получиться это соединение при действии на него освобожденным гидроксиламином посредством специального подбора условий проведения этой реакции. Противоречивое описание свойств цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, приводимое Гоффманом и Вольфрамом, заставило нас усомниться в том, что авторы действительно выделили этот изомер.

Нам казалось также сомнительным строение коричневого соединения, выделенного Александером при взаимодействии хлороплатинита с гидроксиламином. Образование его Александер относит за счет гидролиза цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$.

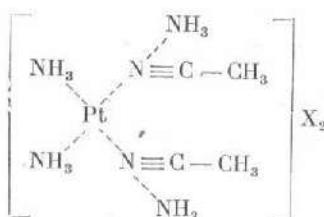


Если бы это было так, то обратное получение хлорида из гидроксо-соединения не являлось бы сложной задачей.

Для осуществления задуманного синтеза цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ мы решили, с одной стороны, попытаться получить его прямым действием освобожденного гидроксиламина на хлороплатинит, подбрав условия его

выделения, и, с другой—воспользоваться для решения задачи несколько необычным способом. Дело в том, что Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский [10] (1915) синтезировали комплексные соединения двухвалентной платины с двумя ацетонитрилами во внутренней сфере. При обработке этих соединений избытком аммиака авторами было получено соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$. Этот комплекс рассматривался как производное двухвалентной платины с несвойственным ей координационным числом шесть.

В сравнительно недавнее время В. В. Лебединским и В. А. Головни [11] было доказано, что присоединение шести нейтральных групп к иону двухвалентной платины не повышает координационного числа последней от четырех до шести, так как нитрилы просто присоединяют к себе две молекулы аммиака с образованием следующего соединения:

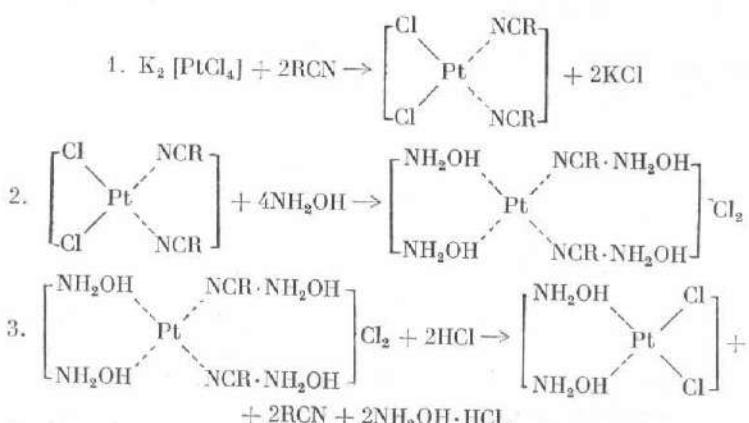


Это подтверждается тем, что при действии на тетрамин Чугаева и Лебединского соляной кислоты образуется $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, т. е. при расщеплении соляной кислотой отходят два нитрила вместе с двумя молекулами аммиака.

Эта реакция является одним из немногих исключений получения из тетрамина не транс-, а цис-диамина. Объяснение этому явлению следует искать в том, что группировка $\text{RCN} \cdot \text{NH}_3$ слабо связана с центральным атомом и связь легко разрывается при действии соляной кислоты. Этим обстоятельством мы и решили воспользоваться для синтеза цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$.

Имеются все основания предполагать, что по отношению к нитрилам гидроксилимин будет вести себя так же, как аммиак, т. е. присоединяться к ним. В. В. Лебединский и В. А. Головня [12] показали, что этил- и метиламины, являющиеся производными аммиака, присоединяются к нитрилам комплексных соединений.

Наша попытка сводилась к осуществлению следующей схемы:



Однако опыт показал, что реакции 2 и 3 не идут по приведенной схеме и приводят к иным весьма любопытным соединениям.

Исходя из хлорплатинита калия и ацето- и проционитрила, мы синтезировали $[Pt(NCR)_2Cl_2]$ по способу Гоффмана и Буге [13]. Цис-конфигурация соединений была доказана Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским [10] реакцией с тиомочевиной.

Как дипропионитрилдихлорплатина, так и диацетонитрилдихлорплатина представляют хорошо образованные кристаллы, получающиеся с хорошим выходом.

Неоднократные опыты воздействия гидроксиламина как на процион-, так и на ацетонитрильные комплексы двухвалентной платины показали, что эта реакция не всегда проходит одинаково и зависит от многих деталей в условиях ее проведения. Так, имеет значение, применяется ли гидроксиламин в виде свободного основания или в виде солеобразного соединения. В последнем случае играет роль способ освобождения гидроксиламина из его соли. Играют роль также концентрация раствора, степень и продолжительность нагревания и пр. От употребления гидроксиламингидрата нам пришлось отказаться, так как получение его обменной реакцией гидроксиламинсульфата с баритовой водой требует большого разведения для полноты отделения сульфата бария. Последующее же концентрирование раствора вызывает разложение гидроксиламингидрата.

Для опытов использовался гидроксиламин, освобожденный из солей стехиометрическим количеством едкой щелочи или поташа, а также уксусно-кислый гидроксиламин, легко подвергающийся гидролизу, и, следовательно, освобождающий свободное основание.

При действии освобожденного щелочью гидроксиламина (4 молекулы NH_2OH на 1 молекулу нитрильного комплекса) на нитрильные соединения платины на холода никаких изменений не наблюдается. При нагревании соль постепенно растворяется. Раствор имеет зеленую окраску, усиливающуюся по мере растворения осадка. При этом выделяются пузырьки газа, что говорит о разложении гидроксиламина. Поэтому для реакции необходим некоторый избыток гидроксиламина. Одновременно из темнозеленого раствора выпадает черный аморфный осадок. Количество его составляет от 60 до 90% веса взятой в виде $[Pt(RCN)_2Cl_2]$ платины. Таким образом, основная масса исходного комплекса превращается в это черное вещество. Оно нерастворимо ни в холодной, ни в горячей воде (даже при кипячении), ни в органических растворителях.

Данные анализа черного вещества, полученного взаимодействием NH_2OH с $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_2]$:

0,0701 г вещества дали 0,0447 г Pt
0,0453 г » » 0,0289 г Pt
0,0759 г » » 0,0482 г Pt
0,0783 г » » 0,0499 г Pt
0,0931 г » » 0,0490 г AgCl
0,0550 г » » 0,0268 г AgCl
5,583 мг » » 0,47 мл N_2 при $p = 749$ мм и $t = 25,0^\circ$
4,568 мг » » 0,39 мл N_2 при $p = 743$ мм и $t = 23,5^\circ$

Найдено: Pt — 63,76; 63,79; 63,51; 63,72%; Cl — 11,97; 12,10%; N — 9,34; 9,49%

Данные анализа черного вещества, полученного взаимодействием NH_2OH с $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$:

0,0874 г вещества дали 0,0554 г Pt
0,0631 г » » 0,0400 г Pt
0,0782 г » » 0,0496 г Pt
0,1490 г » » 0,0591 г AgCl

0,0915 г вещества дали 0,0372 г AgCl
 0,0921 г » » 0,0389 г AgCl
 4,137 мг » » 0,410 мл N₂ при $p = 752$ мм и $t = 22,0^\circ$
 4,550 мг » » 0,451 мл N₂ при $p = 749$ мм и $t = 22,5^\circ$

Найдено: Pt — 63,39; 63,39; 63,45%; Cl — 9,85; 10,09; 10,23%; N — 10,94; 10,86%;
 Pt : Cl : N = 1 : 1 : 2

Содержание влаги колеблется от 2,5 до 5%.

Повидимому, черное вещество, образовавшееся как в случае ацетонитрильного, так и в случае проционитрильного комплекса, взятого для реакции с гидроксиламином, имеет одинаковый состав.

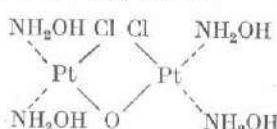
Черное вещество растворяется как в концентрированной, так и в разбавленной соляной кислоте, образуя красно-коричневый раствор. Из этого раствора тетрамминплатохлорид [Pt(NH₃)₄]Cl₂ выделяет кристаллический осадок от желто-зеленого до темнозеленого цвета. Данные анализа этого соединения на платину довольно близки к соединению [PtNH₂OHCl₃]₂[Pt(NH₃)₄]:

0,0471 г вещества дали 0,0208 г Pt
 0,0801 г » » 0,0509 г Pt
 0,0344 г » » 0,0215 г Pt
 0,0712 г » » 0,0444 г Pt

Найдено: Pt — 63,27; 63,54; 62,50; 62,37%

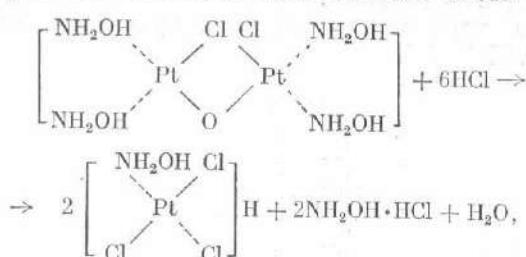
Вычислено для [PtNH₂OHCl₃]₂[Pt(NH₃)₄]: Pt — 62,81%

Так как нитрильных групп в черном веществе не содержится и соотношение атомов Pt : Cl : N = 1 : 1 : 2, то мы предположили, что оно представляет двуядерное соединение строения



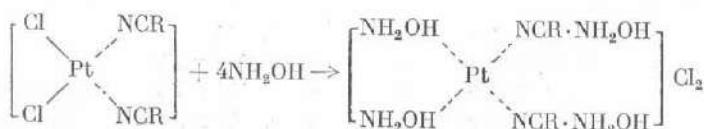
Для этого соединения вычислено: Pt — 64,06%; Cl — 11,61%; N — 9,16%.

При растворении в соляной кислоте могла иметь место реакция

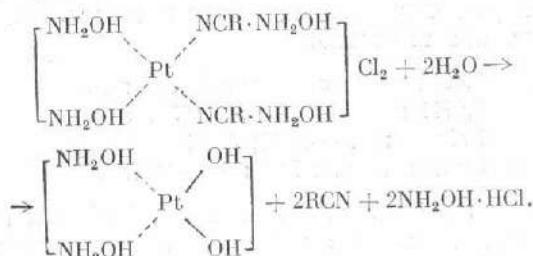


в результате чего с тетрамминплатохлоридом [Pt(NH₃)₄]Cl₂ и образовалось соединение [PtNH₂OHCl₃]₂[Pt(NH₃)₄].

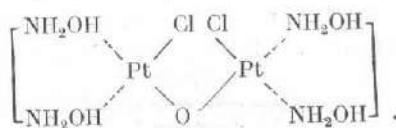
Как же образовалось черное вещество? Повидимому, при действии гидроксиламина на [Pt(NCR)₂Cl₂] реакция шла аналогично реакции с аммиаком, а именно:



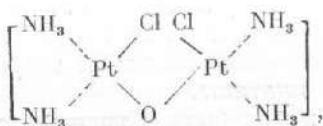
Последнее соединение хорошо растворимо в воде, и ему свойственна зеленая окраска. Последующее выпадение черного осадка связано, очевидно, с гидролизом, в результате чего имеет место отщепление нитрильных групп



Присутствие же в растворе хлор-ионов вызывает частичное замещение гидроксильных внутрисферных групп на хлор с одновременным образованием двуядерного соединения



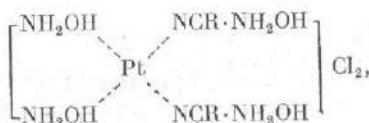
Во всяком случае, нет ничего невероятного в предположении такого хода реакции. Соединение



весьма похожее по свойствам на наше соединение, было выделено П. Т. Клеве [14] при действии едких щелочей на цис-дихлородиамминплатину.

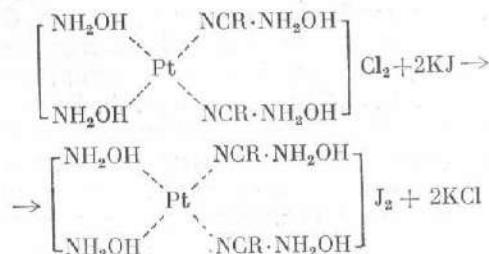
При стоянии зеленого раствора, из которого отделено черное вещество, выпадает аморфный темнозеленый осадок неизвестного состава, содержание платины в котором колеблется от 63 до 68%.

Зеленый раствор мы подвергали действию различных солей с тяжелыми анионами, предполагая, что он содержит некоторое количество тетрамина,



не перешедшего в черное двуядерное соединение, который с тяжелыми анионами мог бы дать плохо растворимое соединение.

По аналогии с реакциями, проведенными В. А. Головня [15], мы действовали на наш зеленый раствор иодистым калием, рассчитывая на следующее течение реакции:



Попытки осадить предполагаемый комплексный катион хлороплатином, пикратом или перхлоратом не увенчались успехом.

Действие иодистого калия приводило к выпадению в очень небольшом количестве черно-коричневого осадка иодида платины, в чем мы убедились, анализируя полученное вещество:

0,0652 г вещества дали 0,0281 г Pt

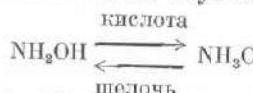
0,0711 г » » 0,0307 г Pt

Найдено: Pt — 43,05; 43,21%

Вычислено для PtJ_2 : Pt — 43,47%

Причину выделения PtJ_2 легко объяснить. Избыток иодистого калия переводит комплекс, находящийся в растворе, в тетранодоплатинит калия $\text{K}_2[\text{PtJ}_4]$, а последний, как известно, легко распадается с выделением PtJ_2 .

При нагревании на водяной бане зеленого раствора с избытком (10—20%) концентрированной соляной кислоты раствор желтел, и при упаривании из раствора выпадали кристаллы хлороплатината аммония. Переход платины из двухвалентного в четырехвалентное состояние может быть объяснен, если принять во внимание тautомерию гидроксиламина [16]



В кислой среде тautомерная форма NH_3O , видимо, или способна сама окислить двухвалентную платину или катализировать ее окисление кислородом воздуха. Такого рода окисление наблюдал В. И. Горемыкин [17] при расщеплении бромистоводородной кислотой тетрагидроксиламиновых соединений двухвалентной платины.

Появление иона NH_4^+ может быть объяснено, с одной стороны, частичным разложением гидроксиламина с образованием аммиака, а с другой — омылением нитрилов при действии щелочного раствора гидроксиламина на $[\text{Pt}(\text{RCN})_2\text{Cl}_2]$, что уже ранее наблюдалось Л. А. Назаровой [18].

Из всего изложенного следует, что осуществить синтез цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ через гидроксиламиннитрильные соединения двухвалентной платины, аналогично синтезу цис-дихлородиамминплатины из аммиачнонитрильных соединений, оказалось невозможным.

При непосредственном взаимодействии гидроксиламина с хлороплатином, по Александеру, в основном образуется два продукта: соединение, отвечающее составу $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$, коричневого цвета, являющееся, видимо, продуктом гидролиза, и двуядерная соль типа соли Магнуса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4][\text{PtCl}_4]$ — фиолетовые кристаллы.

Если вещество коричневого цвета действительно является цис-соединением, то нет никакого основания сомневаться в возможности получения соответствующего хлорида. Очевидно, надо поставить реакцию взаимодействия хлороплатинита с гидроксиламином в такие условия, чтобы, с одной стороны, предотвратить гидролиз, а с другой — проводить реакцию впредь настолько медленно, чтобы двуядерное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4][\text{PtCl}_4]$ не образовывалось. Для этой цели следует избегать большого разбавления и применять осторожный способ воздействия гидроксиламина, употребляя раствор уксусно-кислого гидроксиламина. Этот способ в свое время был предложен В. В. Лебедицким и В. А. Головня [19] для синтеза чистой, без примеси, соли Магнуса и цис-дихлородиамминплатины.

Для получения уксусно-кислого гидроксиламина мы исходили из серно-кислого гидроксиламина и ацетата свинца. Применение ацетата бария в данном случае менее удобно, так как для полноты отделения BaSO_4 требуется значительное разведение, чего следует избегать.

К раствору хлороплатината калия (5 г) в минимальном количестве воды прибавлялся раствор уксуснокислого гидроксиламина, полученного вышеупомянутым способом, в количестве на 10—20% больше теоретического.

Уже через несколько минут после слияния реагентов оранжевый раствор мутнел от появления легкого коричневого осадка, медленно оседающего на дно сосуда. Через сутки, в течение которых раствор с осадком встряхивали несколько раз, коричневый осадок отфильтровывали. При добавлении спирта к маточному раствору из него выпадали хлороплатинит, немногих фиолетовых кристаллов $[Pt(NH_2OH)_4][PtCl_4]$ и хлористый калий.

Раствор после отделения осадка подкислился небольшим количеством соляной кислоты для предотвращения гидролиза и выпаривался досуха над серной кислотой в вакуум-экскаваторе. При попытке выпаривать раствор на водяной бане он темнел и из него выделялся темнокоричневый осадок.

Сухой остаток после выпаривания в вакууме содержал хлористый калий, небольшое количество хлороплатинита и светлоожелтые кристаллы в виде иголочек.

При обработке этой смеси ацетоном в раствор перешли только светлоожелтые кристаллы. Ацетоновый раствор имел темноожелтую окраску. По мере испарения ацетона из раствора выпадали светлоожелтые тонкие игольчатые кристаллы, растущие из отдельных центров по всем направлениям. Кристаллы были отделены, промыты спиртом и эфиром. После промывания кристаллы значительно посветлели, а спиртово-эфирный раствор окрасился в желтый цвет. При испарении спирта и эфира осталась некристаллизующаяся «замазка» желтого цвета.

Анализ неперекристаллизованного вещества дал следующие результаты:

0,008851 г вещества дали 0,005256 г Pt

0,0241 г » » 0,0143 г Pt

0,0092 г » » 0,0055 г Pt

0,0175 г » » 0,0159 г AgCl

Найдено: Pt — 59,37; 59,33; 59,78%; Cl — 22,47%

Вычислено для $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$: Pt — 58,77%; Cl — 21,35%

Кристаллы выделенного вещества хорошо растворимы также в воде и диоксане. Будучи перекристаллизованы из ацетона, кристаллы приобрели еще более светлую окраску, и анализ их мало отличался от вычисленного по формуле. Выход чистого вещества 8—12%.

0,018925 г вещества дали 0,011069 г Pt

0,028269 г » » 0,016548 г Pt

0,0563 г » » 0,0490 г AgCl

0,0263 г » » 0,0229 AgCl

3,802 мг » » 0,280 мл N_2 при $p = 767$ мм и $t = 20,0^\circ$

5,985 мг » » 0,468 мл N_2 при $p = 742$ мм и $t = 23,5^\circ$

Найдено: Pt — 58,49; 58,54%; Cl — 21,54; 21,52%; N — 8,65; 8,96%

Вычислено для $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$: Pt — 58,77%; Cl — 21,35%; N — 8,43%

Данные анализа позволяют считать полученное соединение дигидроксиламиндиоксидплатиной. Его водный раствор не реагирует ни с хлороплатинитом, ни с тетрамминплатохлоридом, т. е. является неэлектролитом.

При действии на хлороплатинит калия солянокислого гидроксиламина и соды образуется в первую очередь коричневый осадок, а затем на вторые сутки начинает выпадать фиолетовое соединение $[Pt(NH_2OH)_4][PtCl_4]$.

Из фильтрата (после отделения твердой фазы), подкисленного соляной кислотой и выпаренного на воздушной бане при 70—80° до начала кристаллизации хлористого калия, ацетон извлекал $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, кристаллы которого после отмывания от замазки эфиром и спиртом были перекристаллизованы из ацетона.

Светло-желтые кристаллы $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ могут быть даже перекристаллизованы осторожно из воды, подкисленной соляной кислотой.

Таким образом, нами было выделено вещество, по внешнему виду неподобное тем коричневым кристаллам, которым Вольфрам ошибочно прописал формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$. Однако выход этого вещества (около 20%) недостаточен. Большая часть исходного хлороплатинита переходит в коричневое соединение, двуядерное типа Магнуса, и «замазку».

Так, в одном из опытов из 5 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в 50 мл воды, 1,75 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 1,35 г Na_2CO_3 образовалось: 1 г $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4][\text{PtCl}_4]$, 0,5 г коричневого вещества, 0,9 г пис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, а остальное — «замазка».

Повысить выход можно лишь разгадав природу коричневого соединения и «замазки».

Коричневое соединение, как уже говорилось, образуется при действии на хлороплатинит как уксуснокислым, так и солянокислым гидроксил-амином в присутствии щелочи. Это вещество выпадает из раствора в виде светлокоричневого аморфного осадка. При стоянии с раствором вещество приобретает темнокоричневую окраску. Анализ его указывает на непостоянный состав. Так, свежеосажденный и быстро отделенный от маточника светлокоричневый осадок дал следующие результаты анализа:

0,0302 г	вещества	дали	0,0212 г	Pt
0,0943 г	»	»	0,0626 г	Pt
0,6935 г	»	»	0,0673 г	Pt

Найдено: Pt — 67,95, 66,38; 71,98%

Отделенный через сутки и высушенный на воздухе осадок имел иное содержание платины:

0,1128 г	вещества	дали	0,0816 г	Pt
0,0998 г	»	»	0,0723 г	Pt
0,0935 г	»	»	0,0678 г	Pt
0,0831 г	»	»	0,0604 г	Pt
0,0909 г	»	»	0,0429 г	AgCl
0,0956 г	»	»	0,0445 г	AgCl
7,274 мг	»	»	0,55 мл	N_2
7,600 мг	»	»	0,56 мл	N_2

Найдено: Pt — 72,33; 72,44; 72,51; 72,68%; Cl — 11,67; 11,51%; N — 8,18; 7,91%

Эти результаты ни в какой мере не соответствуют соединению $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$, для которого вычислено: Pt — 66,17%; N — 9,49% и которое не содержит хлора.

Высушивание вещества при 105—110° приводило к постепенному уменьшению в весе.

Будучи дважды прокипячено с водой для отделения двуядерного соединения и отфильтровано через два дня, вещество стало темнокоричневым, и содержание платины в нем возросло до 82,23%.

Полученное по способу Александера ($\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + 2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) коричневое вещество, отделенное через 4 часа слияния растворов, дало следующие результаты анализа:

0,0734 г вещества дали 0,0469 г Pt
0,0449 г » » 0,0293 г Pt
0,0424 г » » 0,0280 г Pt (соль высушена в экскаторе)
0,0413 г » » 0,0280 г Pt (соль высушена при 70°)
0,0511 г » » 0,0244 г AgCl

Найдено: Pt — 63,89; 65,45; 66,03; 67,79%; Cl — 9,87%

Вещество легко растворимо в разбавленной соляной кислоте, давая раствор красного цвета, из которого тетрамминплатохлорид выделяет осадок кристаллов коричневого цвета, имеющих форму сферолитов. Анализ отдельных фракций этого соединения свидетельствует о том, что оно представляет собой смесь соединений.

Этот факт показывает, что соединение, образующееся в большом количестве при действии гидроксиламина на хлороплатинит, не является $[Pt(NH_2OH)_2(OH)_2]$, как это полагал Александр, а представляет, повидимому, многоядерное соединение, образовавшееся в результате гидролиза $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, в состав которого входит также и хлор. Это многоядерное соединение, растворяясь в соляной кислоте, естественно образует несколько соединений с тетрамминплатохлоридом.

Интересно, что из замазки, образующейся при концентрировании раствора, содержащего цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, после длительного стояния выделяются при действии спирта оранжевые иглы хорошо известного транс-изомера $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$.

Итак, выяснение строения предполагаемого многоядерного хлоргидроксигидроксиламинового соединения, а также «замазки» требует еще своего решения. Во всяком случае, нам посчастливилось выделить, хотя бы и с небольшим выходом, цис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Его конфигурация была доказана тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова.

С транс-изомером тиомочевина дает белые игольчатые кристаллы транс- $[Pt(Thio)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$, идентичные по виду с транс- $[Pt(Thio)_2(NH_3)_2]Cl_2$, а синтезированный нами цис-изомер с тиомочевиной образует характерное тетратиомочевинное соединение $[Pt(Thio)_4]Cl_2$, представляющее прозрачные кристаллы желтого цвета.

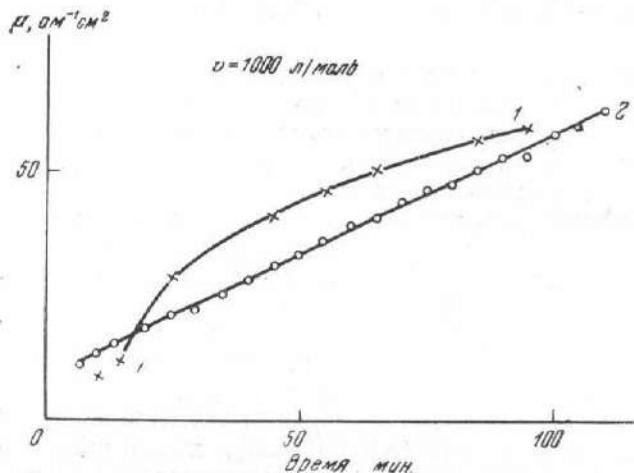
Цис-конфигурация выделенного нами соединения была обоснована также известной пиридиновой реакцией Иергенсена. При действии пиридина на цис-дигидроксиламиндихлороплатину получается смешанный тетрамин цис-конфигурации $[Pt(NH_2OH)_2Py_2]Cl_2$, который с хлороплатинитом калия дает двуядерное соединение $[Pt(NH_2OH)_2Py_2][PtCl_4]$ розового цвета, а при нагревании с соляной кислотой расщепляется с образованием желтых призм $[PtNH_2OHPyCl_2]$, имеющего транс-конфигурацию. Анализ этого соединения вполне согласуется с вычисленными данными.

Вычислено для $[PtNH_2OHPyCl_2]$: Pt — 51,64%; Cl — 18,76%

Найдено: Pt — 51,35; 51,67%; Cl — 18,88%

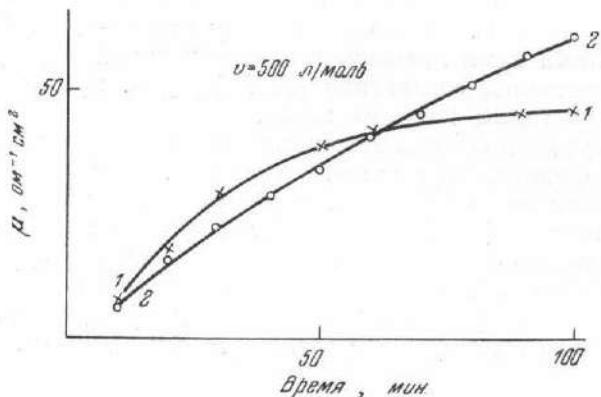
Транс-дигидроксиламиндихлороплатина с пиридином дает смешанный тетрамин транс-конфигурации, который с ионом $[PtCl_4]^{2-}$ образует двуядерное соединение желто-розового цвета. При расщеплении тетрамина соляной кислотой выделяется смесь двух неэлектролитов транс-конфигурации: $[PtPy_2Cl_2]$ и $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Сопоставление физико-химических свойств транс-дигидроксиламиндихлороплатины со свойствами соединения, выделенного нами, подтверждает правильность предположения о цис-конфигурации последнего.

У комплексных соединений типа цис- и трансдихлородиамминплатины, являющихся изомерными неэлектролитами, процесс гидратации идет с различной скоростью в зависимости от конфигурации молекул. Ход кривых молекулярной электропроводности цис- и транс-[Pt(NH₂OH)₂Cl₂] (фиг. 1, 2) аналогичен таковым для цис- и трансдихлородиамминплатины



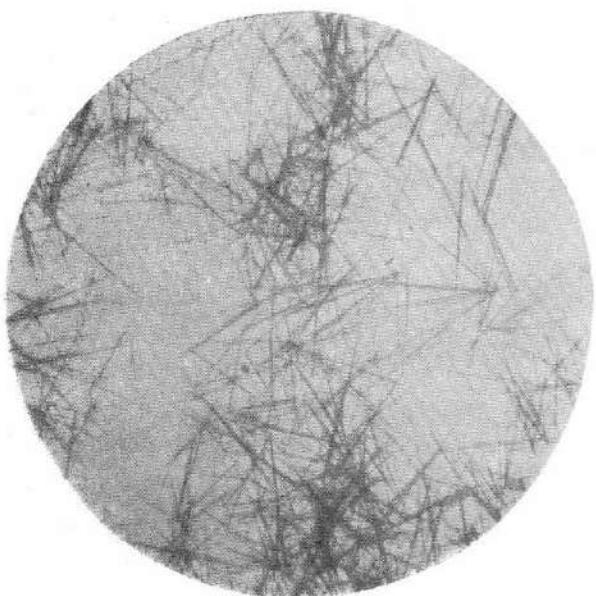
Фиг. 1. Молекулярная электропроводность изомеров
[Pt(NH₂OH)₂Cl₂].
1 — цис-; 2 — транс-

[20], что является подтверждением правильности заключения о цис-конфигурации синтезированного нами соединения.

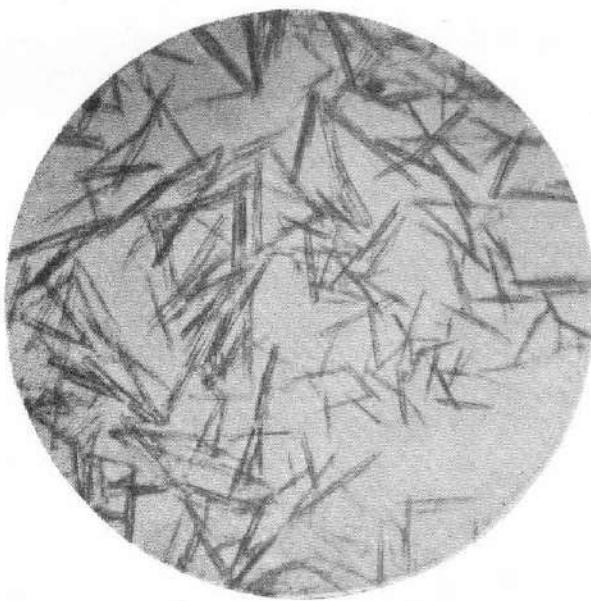


Фиг. 2. Молекулярная электропроводность изомеров
[Pt(NH₂OH)₂Cl₂].
1 — цис-; 2 — транс-

Одним из нас [21, 22] в ряде работ было показано, что растворы геометрически изомерных соединений платины отличаются положением полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Полосы абсорбции транс-изомеров смешены в область больших длин волн по сравнению с соответствующими полосами цис-изомеров. Таким образом, сопоставление кривых поглощения растворов изомерных соединений позволяет установить, которому из них приписать цис- и которому транс-конфигурацию.



α



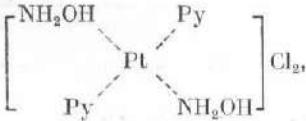
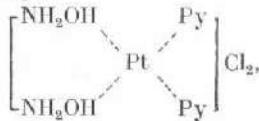
β

ФИГ. 4. Микрофотографии изомеров
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

α — цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \times 100$; *β* — транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \times 100$

Фиг. 3, на которой представлены кривые абсорбции полученного нами соединения и транс-изомера $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ в ультрафиолетовой области, является иллюстрацией правильности утверждения цис-конфигурации первого.

Сравнительная таблица свойств геометрических изомеров $[Pt(NH_2OH)_2Cl]$

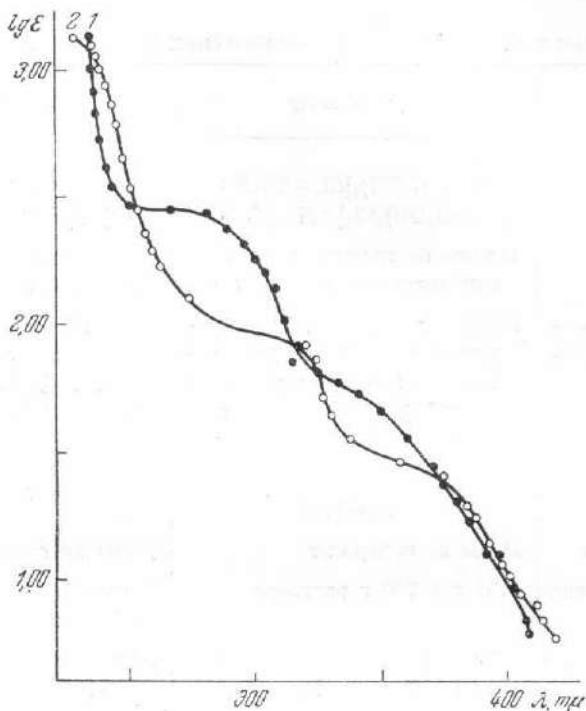
Свойство	Транс-изомер	Цис-изомер
Реакция образования	$[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2 + 2HCl \rightarrow [Pt(NH_2OH)_2Cl_2] + 2NH_2OH \cdot HCl$	$K_2[PtCl_4] + 2NH_2OH \rightarrow [Pt(NH_2OH)_2Cl_2] + 2KCl$
Внешний вид	Тонкие игольчатые кристаллы золотисто-оранжевого цвета	Игольчатые кристаллы бледно-желтого цвета
Данные кристаллооптического анализа *	Прямое погасание. Плеохроизм от бесцветного до оранжевого. Сингония ромбическая $N_1 > 1,782$ (выходит за пределы иммерсионного набора) $N_2 = 1,78$	Угол погасания 22° . Сингония триклиническая или моноклинная $N_1 > 1,782$ (выходит за пределы иммерсионного набора) $N_2 = 1,76$
Содержание воды	Воды не содержит	Воды не содержит
Растворимость в воде при 25°	3,81 г в 100 г раствора	Растворимость значительно большая
Взаимодействие с пиридином	Образует  которое при расщеплении соляной кислотой дает смесь двух транс-нейтралитетров $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ и $[PtPy_2Cl_2]$	Образует  при расщеплении которого соляной кислотой выделяется транс- $[PtPyNH_2OHCl_2]$ в виде желтых призм
Взаимодействие с тиомочевиной	Образует $[Pt(NH_2OH)_2(Thio)_2]Cl_2$	Образует $[Pt(Thio)_4]Cl_2$
Электропроводность	Сначала растет во времени, а затем становится постоянной	Растет во времени
Максимум полос поглощения в ультрафиолете	$\lambda_1 = 358 \text{ m}\mu$ $\lambda_2 = 300 \text{ m}\mu$	$\lambda_1 = 324 \text{ m}\mu$ $\lambda_2 = 265 \text{ m}\mu$

* Определено Э. Е. Бурзой.

Таким образом, все вышеперечисленные факты, как генезис соединения, реакции Курнакова и Иергенсена, большая растворимость, чем у транс-изомера, электропроводность и спектр поглощения раствора, дают основание утверждать, что нами действительно был синтезирован до сих пор неполученный цис-дигидроксиламинодихлорид двухвалентной платины.

Аномальной является окраска соединения, т. е. абсорбция в видимой области. Для большинства окрашенных соединений, имеющих геометри-

ческие изомеры, цис-форма имеет более глубокую окраску, чем транс-форма. Однако нам известны немногие случаи исключения из этой закономерности.

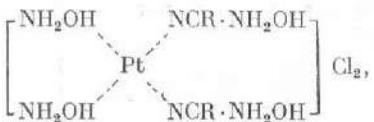


Фиг. 3. Кривые абсорбции растворов изомерных
 $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$
 1 — дис- ; 2 — транс-

ВЫВОДЫ

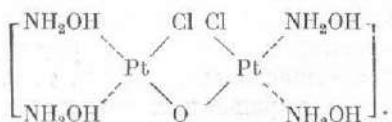
1. Исследована реакция взаимодействия диацето- и дипропионитрильных соединений двухвалентной платины с гидроксиламином для получения пис- $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$.

2. Показано, что взаимодействие диэтилородинитрильных соединений двухвалентной платины $[\text{Pt}(\text{RCN})_2\text{Cl}_2]$ с гидроксипропионатом не приводит, аналогично аминам, к соединению



из которого предполагалось получить цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, и, таким образом, невозможно осуществить синтез этого изомера через нитрилсодержащие комплексы двухвалентной платины.

3. Показано, что взаимодействие цис-[Pt(CH₃CN)₂Cl₂] и цис-[Pt(C₂H₅CN)₂Cl₂] с гидроксиламином приводит к одному и тому же продукту, которому предположительно приписывается строение



4. Исследована реакция взаимодействия хлороплатинита с уксусно-кислым гидроксиламином для получения цис-[Pt(NH₂OH)₂Cl₂], а также реакция взаимодействия K₂[PtCl₄] с гидроксиламином, освобождаемым из солянокислой соли карбонатом натрия.

5. Вышеуказанные пути привели к выделению цис-дигидроксиламинодихлорплатины, до сих пор не полученной.

6. Доказана геометрическая конфигурация полученного соединения и исследован ряд его физико-химических свойств.

Поступило в редакцию
28 марта 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1920, вып. 1, 29.
2. И. И. Черняев и В. И. Горемыкин. ДАН СССР, 1937, 15, № 6—7, 343; 1937, 15, 6, 345.
3. В. И. Горемыкин и К. А. Гладышевская. ДАН СССР, 1939, 23, № 6, 544; Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 5, 650.
4. Н. Alexander. Lieb. Ann., 1900, 311, 420.
5. F. Hoffmann. Dissert., 1889. Königsberg. Реферат Gmelin—Kraut's Handbuch der anorg. Chem., 1915, V, 546.
6. Н. Alexander. Lieb. Ann., 1888, 246, 257.
7. Н. Wolfram. Dissert., 1900. Реферат Gmelin — Kraut's Handbuch der anorg. Chem., 1915, 546.
8. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1926, вып. 4.
9. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1927, вып. 5.
10. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. С. г., 1915, 161, 563.
11. В. В. Лебединский и В. А. Головиня. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1939, вып. 16, 57; 1941, вып. 18, 38; 1947, вып. 20, 84; 1948, вып. 22, 168.
12. В. В. Лебединский и В. А. Головиня. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 24, 32.
13. К. А. Hofmann и G. Buggé. Ber., 1907, 40, 1772.
14. П. Т. Клеве. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1931, вып. 8, 216.
15. В. А. Головиня. Диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1941.
16. Б. В. Некрасов. Курс общей и неорганической химии. Госхимиздат, изд. 8, 1948.
17. В. И. Горемыкин. Диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1942.
18. Л. А. Назарова. Диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1948.
19. В. В. Лебединский и В. А. Головиня. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 84.
20. И. И. Черняев и М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 29.
21. А. В. Бабаева. ДАН СССР, 1943, 40, № 2, 70; 1949, 65, № 4, 497.
22. А. В. Бабаева и Е. С. Лапир. ДАН СССР, 1949, 64, № 5, 679.