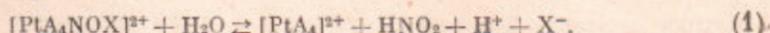


А. И. СТЕЦЕНКО, Л. С. ТИХОНОВА, Н. А. ПРОКОФЬЕВА

**О ГИДРОЛИЗЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ
И ТРАНС-ВЛИЯНИИ NO-ГРУППЫ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 2 X 1970)

В предыдущих работах (¹⁻⁴) описаны способы получения, свойства нитрозоацидотетраминов платины $[PtA_4NOX]X_2$, где $X - Cl^-, HSO_4^-, NO_3^-$; $A - NH_2, CH_2NH_2, \frac{1}{2}En$, и количественно охарактеризован их гидролиз, протекающий по реакции:



В настоящем сообщении излагаются результаты исследования поведения в водном растворе и в растворе кислот нитрозокомплексов Pt анионного типа и неэлектролитов: $K_2[PtNOCl_5]$, $Cs_2[PtNOCl_5]$, $[Pt(NH_3Cl)_2NOCl]$, $[Pt(NH_3Cl)_2NO\frac{1}{2}SO_4]$.

При добавлении $NaNO_2$ к кислому раствору $K_2[PtCl_4]$ возникает зеленая окраска, связанная с образованием нитрозокомплексов. Электронные спектры поглощения в видимой области этих комплексов характеризуются полосой поглощения с максимумом при λ 630 мμ (в растворах H_2SO_4) и при λ 690 мμ (в растворах HCl). Методом изомольярных серий установлено, что в образующемся комплексе отношение $[PtCl_4]^{2-} / [NO_2^-] = 1$.

При пропускании смеси NO и NO_2 при 0° через солянокислый (1:2) раствор K_2PtCl_4 и добавлении спирта выделяется болотного цвета комплекс $K_2[PtNOCl_5]$. Добавление к этому раствору $CsCl$ приводит к осаждению $Cs_2[PtNOCl_5]$. При аналогичной обработке в солянокислой среде взвеси $[Pt(NH_3Cl)_2]$ оксидами азота получается зеленое вещество $[Pt(NH_3Cl)_2 \times NOCl]$, а из сернистого раствора выпадает голубое вещество $[Pt(NH_3Cl)_2NO\frac{1}{2}SO_4]$. Анализ на Pt, N, Cl воздушно-сухих комплексов подтвердил приведенные формулы.

Комплекс $K_2[PtNOCl_5]$ был получен ранее (⁵); комплексы $Cs_2[PtNOCl_5]$, $[Pt(NH_3Cl)_2NOCl]$, $[Pt(NH_3Cl)_2NO\frac{1}{2}SO_4]$ выделены впервые. Аналогично нитрозоацидотетраминам (¹⁻³), при титровании на 1 моль комплекса расходуется 2 экв. щелочи и 4 экв. $KMnO_4$; содержание HNO_2 , определенное фотоколориметрически при помощи реактива Грисса в кислой среде, соответствует концентрации нитрозокомплекса.

Частота валентных колебаний NO в нитрозоанионных комплексах 1710—1725 cm^{-1} , а в $[Pt(NH_3Cl)_2NOCl]$ и $[Pt(NH_3Cl)_2NO\frac{1}{2}SO_4]$ 1736 и 1778 cm^{-1} соответственно.

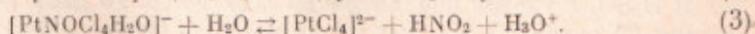
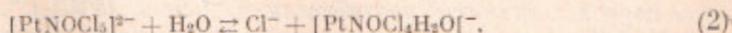
Комплекс $[Pt(NH_3Cl)_2NO\frac{1}{2}SO_4]$ следует представлять как димер с мостиковой группой, что согласуется с наличием четырех полос поглощения в области валентных колебаний SO (cm^{-1}): 961, 1037, 1087, 1103 (^{6, 7}). Электронные спектры поглощения в видимой области выделенных комплексов $K_2[PtNOCl_5]$, $[Pt(NH_3Cl)_2NOCl]$ и полученных при добавлении $NaNO_2$ к K_2PtCl_4 и $[Pt(NH_3Cl)_2]$ в солянокислой среде идентичны. Образование K_2PtCl_4 при гидролизе $K_2[PtNOCl_5]$ может быть установлено спектрофотометрически, так как после быстрой нейтрализации кислого раствора кривая светопоглощения повторяет кривую K_2PtCl_4 ; при подкислении полученного раствора до прежней кислотности восстанавливается первоначальная величина оптической плотности, что свидетельствует об обратимости

процессов. Растворение $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOCl}]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}^{1/2}\text{SO}_4]$ в воде сопровождается выделением $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$. На основании этих данных было сделано заключение, что гидролиз $[\text{PtNOCl}_5]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOCl}]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}^{1/2}\text{SO}_4]$ в кислой среде протекает обратимо, аналогично реакции (1), с образованием исходных комплексов, HNO_2 и соответствующей кислоты. Добавление $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в случае $\text{K}_2[\text{PtNOCl}_5]$ подавляет гидролиз, что подтверждает наличие равновесия.

Оптическая плотность $1 \cdot 10^{-2}$ M растворов K_2PtCl_6 и NaNO_2 (1:1) в серной кислоте при λ 630 мμ возрастает при увеличении концентрации H_2SO_4 ; предельное значение D , соответствующее полному подавлению гидролиза, наблюдается уже в 0,4—0,5 M растворах H_2SO_4 , в то время как для нитрозоэлектролита это достигалось в 0,8—1 M растворе H_2SO_4 , а для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \times \text{NOHSO}_4](\text{HSO}_4)_2$ — в 4—5 M растворе H_2SO_4 (°). Приведенные данные указывают на уменьшение гидролиза NO-группы или, в более общем виде, на падение ее электрофильных свойств при переходе от катионных комплексов к анионным. Это можно наблюдать и визуально, так как водный раствор $\text{K}_2[\text{PtNOCl}_5]$ имеет зеленую окраску, а $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NOCl}]\text{Cl}_2$ практически бесцветен. Величины молярных коэффициентов погашения в сернокислых растворах изученных комплексов, найденные из максимального значения D , равны 41—43.

С целью исследования природы образующихся нитрозокомплексов в различных средах мы измерили спектры поглощения $2 \cdot 10^{-2}$ M растворов K_2PtCl_6 и NaNO_2 (1:1) в достаточно кислой среде для подавления гидролиза NO-группы, с различными добавками ионов хлора (рис. 1). По мере увеличения $[\text{Cl}^-]$ до 3 г-ион/л полоса поглощения постепенно сдвигается от 630 до 690 мμ, дальнейшее добавление Cl^- -ионов не приводит к ее изменению. Такое смещение кривых поглощения может быть объяснено тем, что в условиях подавленного гидролиза наблюдается постепенный переход с четко выраженной изобестической точкой сернокислотной формы нитрозокомплекса λ_{max} 630 мμ в $[\text{PtNOCl}_5]^{2-}$ (λ_{max} 690 мμ) за счет присоединения Cl^- -ионов. Переход происходит обратимо как при увеличении концентрации ионов Cl^- , так и при ее уменьшении.

Растворение $\text{K}_2[\text{PtNOCl}_5]$ в воде и в серной кислоте сопровождается отщеплением иона Cl^- , так как полоса поглощения расположена при 630 мμ. Такое поведение нитрозохлорированных комплексов резко отличается от наблюдаемого в серно- и хлорнокислых растворах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NOCl}]^{2+}$, в которых полоса поглощения как в отсутствие, так и при добавке ионов Cl^- одна и та же, т. е. отщепления Cl^- -ионов не происходит. Можно предположить, что в кислых растворах $[\text{PtNOCl}_5]^{2-}$ наблюдаются следующие равновесия:



В достаточно кислых растворах ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 0,5$ M) гидролиз NO-группы подавлен и имеет место равновесие 2, которое при $[\text{Cl}^-] \geq 3$ г-ион/л практически полностью смещено влево. В менее кислых растворах следует учиты-

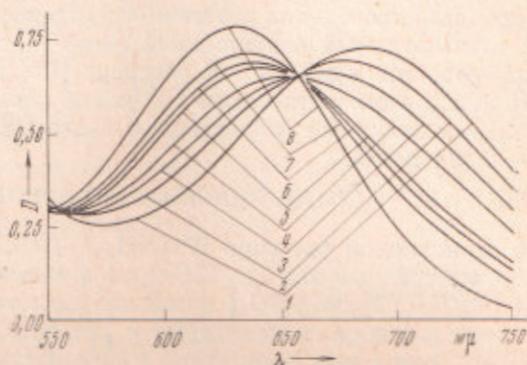
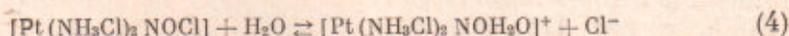


Рис. 1. Кривые светопоглощения $2 \cdot 10^{-2}$ M растворов $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + \text{NaNO}_2$ (1:1) в 1,5 M H_2SO_4 , при различных добавках ионов Cl^- . Концентрация Cl^- (в г-ион/л): 1—3; 2—1; 3—0,6; 4—0,3; 5—0,18; 6—0,14; 7—0,1; 8—0

вать и гидролиз NO-группы, т. е. равновесие 3. Образование в реакции (2) иона $[\text{PtNOCl}_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ кажется нам маловероятным по следующим причинам: 1) добавление HSO_4^- при постоянной кислотности не влияет на величину оптической плотности; в случае катионного комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \times \text{NOHSO}_4] (\text{HSO}_4)_2$, в котором предполагалась координация HSO_4^- -иона, подтвержденная данными и.-к. спектров, такой эффект имел место; 2) добавление хинолина к сернокислым растворам приводит к выделению зеленого комплекса с однозарядным нитрозоанионом, не содержащего HSO_4^- -иона состава $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}) [\text{PtCl}_2\text{NOH}_2\text{O}]$. Возможно также и образование пятикоординационного комплекса $[\text{PtCl}_2\text{NO}]^-$, ответ на этот вопрос будет получен после проведения рентгено-структурного исследования.

Аналогичный непрерывный переход по мере добавления Cl^- -ионов наблюдается и в $2 \cdot 10^{-2} M$ растворе $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ и NaNO_2 (1 : 1) в 2—3 M H_2SO_4 . В этом случае связь Cl^- -ионов оказывается значительно устойчивее, так как смещение равновесия 4 влево наблюдается уже при $C_{\text{Cl}^-} \geq 0,16 - 0,20$ г-ион/л.



В сернокислом растворе $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOCl}]$ полностью отщепления Cl^- не происходит, так как λ_{max} 630 мμ, а в растворе $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ и NaNO_2 (1 : 1) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}^{1/2}\text{SO}_4]$ в той же кислоте λ_{max} 618—620 мμ. Кроме того, в этом растворе присутствуют и $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOHSO}_4]$, так как добавление HSO_4^- -ионов при постоянной кислотности приводит к сдвигу гидролитического равновесия и увеличению концентрации нитрозокомплекса. Выделение комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}^{1/2}\text{SO}_4]$ также указывает на возможность координации HSO_4^- -ионов в сернокислых растворах нитрозоэлектролитов. Для количественной характеристики равновесия (2) мы определили константу равновесия K путем измерения оптической плотности на спектрофотометре СФ-4А в $(1-2) \cdot 10^{-2} M$ растворах K_2PtCl_6 и NaNO_2 (1 : 1) в 1,0 и 1,5 M H_2SO_4 (в условиях подавленного гидролиза NO-группы) с различными добавками Cl^- -ионов при температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Расчет K проводился по уравнениям:

$$K = [\text{Cl}] \alpha_1 / (1 - \alpha_1), \quad (I)$$

$$\alpha_1 = (D_{\text{HCl}} - D) / (D_{\text{HCl}} - D_{\text{H}_2\text{SO}_4}), \quad (II)$$

где α_1 — степень отщепления Cl^- , а D_{HCl} и $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — величины оптической плотности в 3 N HCl и в 3 N H_2SO_4 при λ 690 мμ. При λ 630 мμ определялась α_2 — степень присоединения Cl^- :

$$\alpha_2 = (D_{\text{H}_2\text{SO}_4} - D) / (D_{\text{H}_2\text{SO}_4} - D_{\text{HCl}}) \quad (III)$$

и далее $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$. Равновесная концентрация ионов хлора $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_0 - C\alpha_2$, где $[\text{Cl}^-]_0$ — общая концентрация ионов Cl^- ; C — концентрация $[\text{PtNOCl}_2\text{H}_2\text{O}]^-$, равная в отсутствие гидролиза концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Среднее значение K , полученное в этих опытах при двух длинах волн, равно $0,32 \pm 0,03$. Аналогичное определение K для $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOCl}]$ в соответствии с реакцией (4) привело к величине $(2,5-3,0) \cdot 10^{-2}$, что подтверждает большую устойчивость связи Cl^- -иона в нитрозоэлектролитах Pt по сравнению с нитрозоанионными комплексами. В этом случае величина константы относится к суммарному замещению Cl^- на H_2O и на HSO_4^- .

Представляет интерес сравнение величины K , характеризующей отщепление Cl^- -иона на транс-координате NO — Pt — Cl в $[\text{PtNOCl}_2]^{2-}$ с величиной первой константы нестойкости K_1^{-1} иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Ионная сила в 1,5 M H_2SO_4 с учетом концентраций всех ионов по данным раман-спектроскопии⁽⁸⁾ равна 2,3, поэтому мы определили оттитрованием щелочью аквакомплекса⁽⁹⁾ величину K_1^{-1} в 2 N растворе KNO_3 ; $K_1^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$. Из сопоставления K и K_1^{-1} следует, что связь Cl^- на транс-координате NO — Pt — Cl в комплексе $[\text{PtNOCl}_2]^{2-}$ примерно в 25 раз менее устойчива,

чем на координате Cl—Pt—Cl в квадрате. То же имеет место и для $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NOCl}]$: $K = 3,0 \cdot 10^{-2}$ ($\mu = 2,3$) в 15 раз больше $K_4^{-1} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ ($\mu = 0,1$)⁽¹⁰⁾; в последнем случае сравнение производится при разных ионных силах, но, как показали опыты с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, изменение μ от 0,1 ($K_4^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-2}$)⁽⁹⁾ до 2 мало сказывается на величине K_4^{-1} . Эти данные свидетельствуют о сильной лабильности Cl^- под влиянием NO-группы, т. е. о сильном транс-влиянии NO-группы, проявляющемся в том, что транс-расположенная NO-группа делает связь Pt с Cl более ионной. Увеличение длин связей Co—Cl и Co—N в комплексах $[\text{CoEn}_2\text{NOCl}]^+$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ под влиянием транс-расположенной NO-группы наблюдалось в работах^(11, 12). Имеется указание на проявление транс-влияния NO в реакциях замещения нитрозокомплексов платины⁽¹³⁾.

В заключение следует отметить, что известные к настоящему времени шестикординатные нитрозокомплексы Pt катионного, анионного типов и неэлектролиты удовлетворяют правилу эффективного атомного номера Сиджвика об устойчивости 18-электронной конфигурации, если считать, что NO является одноэлектронным лигандом. С помощью этого правила можно предсказать заряд нитрозокомплекса Pt данного состава.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
28 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Стеценко, ЖПХ, 61, в. 6, 1220 (1968). ² А. И. Стеценко, С. Ч. Дхара, В. М. Киселева, ЖПХ, 62, в. 3, 678 (1969). ³ А. И. Стеценко, В. М. Киселева, Л. С. Тихонова, ДАН, 190, № 2, 363 (1970). ⁴ А. И. Стеценко, В. М. Киселева, ЖНХ, 15, в. 5, 1322 (1970). ⁵ W. P. Griffith, J. Lewis, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1961, 775. ⁶ О. Н. Евстафьева, Н. Н. Чалисова, С. И. Гинзбург, ЖНХ, 11, 2587 (1966). ⁷ С. И. Гинзбург, Г. М. Софронкова, ЖНХ, 14, 3337 (1969). ⁸ F. F. Young, L. F. Maranville, H. M. Smith, The Structure of Electrolytic Solutions, N. Y.—London, 1959. ⁹ А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, ЖНХ, 5, в. 2, 280 (1960). ¹⁰ А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ЖПХ, 11, в. 6, 1323 (1966). ¹¹ D. A. Snyder, D. E. Weaver, Chem. Commun., 23, 1425 (1969). ¹² D. Hall, A. Taggart, J. Chem. Soc., 1965, 1359; D. Hall, D. C. Hodgkin, *ibid.*, 1965, 1364. ¹³ Л. Н. Назарова, И. И. Черняев, А. И. Колесникова, ЖНХ, 10, в. 12, 2829 (1965).