

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Н. В. ВАЛЬДЕНБЕРГ
О НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Статья XI

ЭТИЛАМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Настоящую работу мы предприняли, руководясь теми же соображениями, которые побудили одного из нас исследовать метиламиновые комплексы.¹ Нас интересовал вопрос, не скажутся ли при процессе внедрения этиламина во внутреннюю сферу индивидуальные свойства этиламина или этиламин будет вести себя подобно метиламину и аммиаку, подчиняясь общим правилам. То что метиламиновые комплексы платины оказались аналогичными аммиачным могло быть следствием сравнительно большого сходства между аммиаком и метиламином. Этиламин, стоящий дальше от аммиака, мог дать отступления от обычных закономерностей, но опыт показал, что и процесс внедрения этиламина во внутреннюю сферу и амидореакция протекают с этиламиновыми комплексами совершенно так же, как с аммиачными. Получилось еще одно подтверждение положения, что главную роль при процессе вступления заместителей во внутреннюю сферу играют обладающие большим трансвлиянием кислые заместители, а природа вступающего заместителя имеет второстепенное значение.

Мы начали наши опыты с действия этиламина на EnNO_2ClPt ,² полученную описанным ранее способом из $\text{En}(\text{HCl})_2$, теоретического количества едкого натра и теоретического количества $\text{K}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_3$. Для опыта бралось 5 г EnNO_2Cl , при нагревании на водяной бане с 25 куб. см воды, постепенно приливалось 6.7 куб. см 10% водного раствора этиламина. Постепенно вся взятая соль растворялась, причем раствор окрашивался в желтый цвет. Ввиду того, что исходный нитрохлорид содержал примесь динитрита, раствор охлаждался и оставлялся до следующего дня, причем выпадал осадок динитрита, а в растворе оставался $\text{EnEtNO}_2\text{PtCl}$,³ отфиль-

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 8, 1931, стр. 37.

² $\text{En} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

³ $\text{Et} = \text{этиламин} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

трованный от динитрита раствор упаривался в фарфоровой чашке на водяной бане до появления кристаллов около краев чашки. Кристаллизация начиналась в виде ромбических табличек, а потом получались постепенно бесцветные сrostки, заполняющие весь объем раствора. После ночи стояния маточный раствор отсасывался и через сутки стояния над серной кислотой в эксикаторе без всякой дальнейшей обработки подвергался анализу. Выход колеблется от 77% до 87% теории. Цифры анализов указывают на достаточную чистоту сырой соли и отвечают составу $\text{EnNO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{PtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, т. е. соль кристаллизуется с одной молекулой воды, которую мы определяли по разности в весе от просушки при 120%.

Навеска 0.1120 потеряла в весе 0.0045 г и дала Pt — 0.0553 г; $\text{H}_2\text{O} = 42.0\%$; Pt = 51.44% (на безводную соль)

Навеска 0.1088 потеряла в весе 0.0046 г и дала Pt — 0.0528 г; $\text{H}_2\text{O} = 4.22\%$; Pt = 50.67%; теория $\text{H}_2\text{O} = 4.54\%$; Pt = 51.14%

Определение хлора. Навеска 0.1698 г дала 0.0616 г; AgCl (на безводную соль) = 9.33%; теория = 9.29% Cl

Иногда соль плохо закристаллизовывается и раствор успевает сделаться очень вязким, прежде чем выделятся кристаллы, тогда лучше получить в малой порции кристаллы хлорида и затем внести затравку в раствор, при этом раствор закристаллизовывается довольно быстро.

Для получения более чистой соли мы перекристаллизовывали сырой хлорид из воды, растворяя его в возможно малом количестве холодной воды, и затем упаривая раствор. Анализ очищенной таким образом соли дал следующие цифры:

Навеска 0.1406 г потеряла в весе 0.0058 г и дала Pt — 0.0699 г; $\text{H}_2\text{O} = 4.12\%$; теория 4.54%; Pt (на безводную соль) = 51.41%; теория = 51.14%

Навеска 0.2058 г дала 24.6 куб. см N_2 при $t = 15.2^\circ$ и $\text{H} = 758.1$ мм; $\text{N} = 14.12\%$, теория (на кристаллогидрат) = 14.02%

Приняв в расчет обратно полученный динитрит и сильную растворимость соли $\text{EnNO}_2\text{EtPtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, можно считать доказанным, что при воздействии этиламина идет замещение только одного хлора, а внутрисферная нитрогруппа не затрагивается и вся разность от теоретического выхода обусловлена потерями на растворимость и нечистотой исходного EnNO_2ClPt . Определение электропроводности для $\text{EnEtNO}_2\text{PtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с несомненностью показало, что мы имеем двойной неэлектролит, при этом не меняющийся от времени.

v (литры на грамм-молекулу)	100	200	400	500	800	1000	2000	4000
μ (в обратных омах)	85.7	88.1	90.0	90.8	91.5	92.9	93.2	94.4

Через сутки величина электропроводности заметных изменений не дала. Попытки получить хлороплатинит состава $(\text{EnEt}\cdot\text{NO}_2\text{Pt})_2\text{PtCl}_4$ не удалось, хотя реакция обмена хлорида с хлороплатинитом калия велась в очень концентрированных растворах. Каких-либо характерных осадков

с другими отрицательными ионами тоже не получилось. Подобно метиламину этиламин, находясь во внутренней сфере, практически не изменяется от действия газообразного хлора, поэтому оказалось возможным перейти к этиламинным комплексам четырехвалентной платины, окисляя хлором $\text{EnNO}_2\text{EtPtEt}$. После довольно длительных опытов удалось выработать рецепт окисления двухвалентного хлорида в четырехвалентный по уравнению: $\text{EnNO}_2\text{EtPtCl} + \text{Cl}_2 = \text{EnNO}_2\text{EtCl}_2\text{PtCl}$.

В отличие от метиламинового соединения раствор после окисления нельзя выпаривать на водяной бане, потому что получается вязкая масса, из которой не удастся выделить ничего кристаллического.

$\text{EnNO}_2\text{EtCl}_2\text{PtCl}$ оказался сильно растворимым в воде, поэтому окисление хлором двухвалентного триамина производится так:



растворяется при подогревании в равном по весу объеме воды, раствор слабо подкисляется разбавленной соляной кислотой и в еще нагретый раствор пропускается газообразный хлор до появления красноватого окрашивания раствора. При этом обычно выпадает яркожелтый осадок, мало растворимый и в холодной, и в горячей воде, который нужно отфильтровать, и если есть подозрение, что вместе с ним успели выпасть и кристаллы триамина, промыть водой, которую следует присоединить к фильтрату. Эти желтые нерастворимые кристаллы нами пока подробно не исследовались, но они вероятно аналогичны побочным продуктам, получающимся при окислении соответственных аммиачных и метиламиновых производных. Фильтрат мы упаривали при комнатной температуре в токе воздуха. Выпадают желтые кристаллы с зеленоватым оттенком имеющие форму табличек. Содержание воды никогда не доходит до одной молекулы (совершенно аналогично метиламиновому комплексу). Условно я считаю комплекс безводным, поэтому все ниже приведенные анализы рассчитаны на безводную соль, если нет специальной оговорки.

Навеска 0.1142 г потеряла в весе 0.0009 г и дала Pt — 0.0493 г; $\text{H}_2\text{O} = 0.78\%$; Pt = 43.51%

Навеска 0.1065 г потеряла в весе 0.0012 г и дала Pt — 0.0453 г; $\text{H}_2\text{O} = 1.12\%$; Pt = 43.02%

Навеска 0.1263 потеряла в весе 0.0008 г и дала Pt — 0.0540 г; $\text{H}_2\text{O} = 0.71\%$; Pt = 43.03%; теория H_2O (1 молекула) = 3.82%; Pt = 43.13%

Навеска 0.2107 дала 0.1893 г AgCl; Cl = 22.38%

Навеска 0.2192 дала 0.2166 г AgCl; Cl = 24.64%; теория = 23.51%

Хотя содержание хлора колеблется, как и содержание платины, но эти колебания не превосходят обычных пределов и вполне естественны, так как анализу были подвергнуты образчики от разных операций окисления. Кроме суммы хлора, определенного путем прокаливании с содой, мы определяли и хлор, осаждаемый ляписом на холоду („свободный“ хлор)

Навеска 0.3019 г дала 0.0956 г AgCl; Cl = 7.89%; теория Cl = 7.83%

Выхода соли колеблются от 35% до 70% и величина, их зависит от сильной растворимости в воде. Можно несколько увеличить выхода, если высаживать фильтрат спиртом, но при этом повидимому образуется кристаллизационное соединение с одной молекулой спирта, потому что высаженные спиртом кристаллы имеют желтый цвет, а при промывании их на фильтре белеют и постепенно растворяются; состав их следующий:

Навеска 0.1484 г потеряла в весе 0.0116 г и дала Pt — 0.0595 г; H₂O = 7.81%; теория (на 1 молекулу) = 9.22%; Pt = 43.49%; теория = 43.13%

EnNO₂EtCl₂PtCl можно перекристаллизовать из воды, выпаривая на холоду раствор сырой соли, состав соли при этом начинает приближаться к моногидрату.

Навеска 0.0913 г потеряла в весе 0.0027 г и дала Pt — 0.0382 г; H₂O = 2.96%; теория = 3.82%; Pt = 42.63%; теория = 43.13%

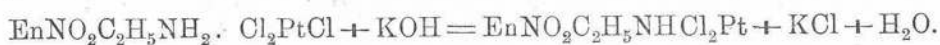
Навеска 0.0991 г дала 0.0907 г AgCl; Cl = 23.33%; теория = 23.51%

Навеска 0.2208 „ „ 0.0673 „ AgCl; Cl (своб.) = 7.77%; теория = 7.83%; 0.1154 г дали 11.8 куб. см N₂ при t = 16.7°; H = 762%; N = 11.86%; теория = 11.91%

Измерение электропроводности дало числа, укладывающиеся в пределы бинарного электролита. Электропроводность от времени не зависит.

v =	100	200	400	500	800	819	1000	1638	2000	4000
μ =	88.0	89.7	91.1	93.3	93.8	94.4	94.5	94.8	96.2	97.7

В отличие от метиламинового и аммиачного аналогов этиламинный триамин способен давать твердый осадок соответственного имида по уравнению:



Имидореакция, свойственная этиламинным комплексам, показывает, что способность к отщеплению иона водорода не зависит от длины углеродной цепи, присоединенной к атому азота. Точно так же способность давать имид доказывает равноценность связей в молекуле аммиака.¹

Однако получение данного имида представляет известные трудности, он достаточно хорошо растворим в воде, а кроме того способен очень быстро осмолиться от присутствия примесей. Для получения кристаллического имида поэтому нужно обязательно исходить из твердой соли, причем не рекомендуется брать ее в сколь-нибудь значительных количествах. Получение даже при соблюдении всех предосторожностей удается далеко не всегда, и легко можно испортить большое количество триаминхлорида. Мы брали 0.5 г твердого хлорида EnNO₂EtCl₂PtCl растворяли его в 2 куб. см воды, затем на холоду, а еще лучше при охлаждении льдом, сразу приливали 2 куб. см 10% раствора едкого натра. При поти-

¹ См. подробнее в 8 вып. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., статью Черняева: „О метиламинных соединениях платины“.

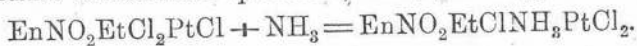
рании стенок пробирки стеклянной палочкой очень скоро появляются оранжевые кристаллы имида. Эти кристаллы следует сразу же отфильтровать на воронке Гирша и промыть два раза холодной водой в небольшом количестве, а затем 2—3 раза спиртом. При стоянии раствор осмолается, появляется густое фиолетовое окрашивание, и не удается выделить ничего кристаллического. Растворы, полученные хлорированием двухвалентного триамина, не дают никакого осадка от щелочи при всех концентрациях, а получается только осмоление, несмотря на несомненное наличие в растворе $\text{EnNO}_2\text{EtCl}_2\text{PtCl}$.

Недостаточно чистый твердый триамин вместо нормального выхода в 30—60% теории дает лишь незначительный осадок имида, который быстро осмолается на фильтре, а раствор тоже гораздо быстрее приобретает фиолетовую окраску, указывающую на осмоление.

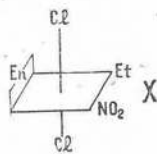
Как и хлорид, ими́д содержит некоторое неопределенное количество воды, почему все анализы нами пересчитаны на безводную соль.

0.0177 г потеряли в весе 0.0011 г и дали Pt—0.0498 г; H_2O = 1.02%; Pt = 46.72%
 0.1240 " " " " 0.0010 " " " Pt—0.0575 г; H_2O = 0.81%; Pt = 46.76%; теория H_2O = 4.32% (на молекулу); теория Pt = 46.91%
 0.1611 г дали 0.1090 г AgCl; Cl = 16.88%; теория = 17.04%

Свободного хлора нет, электропроводность ввиду легкой изменчивости соли мы не определяли, раствор имида в воде имеет щелочную реакцию. Как очевидно из анализов, вещество имеет более постоянный состав, чем исходный хлорид триамина. Ввиду отсутствия характерных реакций на ион $\text{EnNO}_2\text{EtPt}^+$ бесцельно было предпринять опыт восстановления триамина с целью строго доказать его строение путем определения строения продуктов восстановления. Не прямым, но довольно веским доказательством принимаемой нами формулы строения служит реакция получения этого триамина из $\text{EnNO}_2\text{EtPtCl}$. Впрочем мы смогли доказать одно, что при восстановлении этого триамина гидразин хлоридом не получается осадка неэлектролита. По праву трансвлияния один из внутрисферных хлоров триамина должен легко замещаться аммиаком. Нам удалось подтвердить это положение на опыте и показать, что в отличие от изомерных триаминов, описанных нами далее, с аммиаком выше описанный триамин реагирует по уравнению:



Если перевернуть постановку вопроса, то эта реакция с аммиаком может считаться вторым доказательством строения триамина. Разумеется для этого надо принять правило трансвлияния доказанным для этиламиновых соединений, т. е. принять на веру то, что требуется доказать. Для внедрения аммиака не требуется исходить обязательно из твердого и чистого триамина; можно использовать для этой цели фильтрат от упаривания триамина и слегка загрязненный кристаллический осадок. К концен-



Фиг. 1

трированному раствору триамина прибавляется на холоду избыток аммиака, при этом сначала получается оранжевый осадок (имида), а затем при слабом подогревании этот осадок растворяется и получается клейкая масса. По прибавлении 10% соляной кислоты выпадают белоснежные прямоугольные призмы хлорида тетрамина; если раствор был чересчур разбавлен, то его следует выпарить на холоду во избежание побочных реакций с соляной кислотой. Имида мы не могли получить даже в самых крепких растворах, хлорид очень хорошо растворим в воде, поэтому его нужно промывать небольшим количеством воды, а затем спиртом. Подобно всем предыдущим соединениям он содержит колеблющееся количество воды, близкое к полмолекуле. Все анализы пересчитаны на безводный хлорид. Выхода от 30% до 40% теории.

0.1448 г потеряли в весе 0.0025 г и дали Pt — 0.593 г; $H_2O = 1.73\%$; Pt = 41.67%

0.1107 " " " " 0.0022 " " " Pt — 0.0445 " $H_2O = 1.99\%$; Pt = 41.01%

0.0631 " " " " 0.0006 " " " Pt — 0.0255 " $H_2O = 0.95\%$; Pt = 40.80%;

теория для полмолекулы $H_2O = 1.85\%$; Pt = 41.56%

0.1280 г дали 0.1118 г AgCl; Cl = 22.04%; теория = 22.65%

0.1609 " " 0.0947 AgCl; Cl (активного) = 14.86%; теория = 15.10%

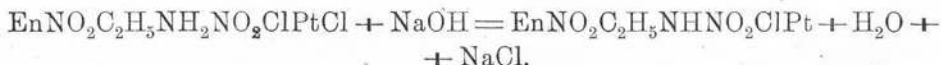
0.1295 " " 16.9 куб. см N_2 при $t = 16.2^\circ$ и $H = 743.5$ мм; $N = 15.21\%$; теория = 14.92%

Подобно аммиаку нитрит натрия также легко замещает один хлор в триамине $EnNO_2EtCl_2PtCl$, образуя динитротриамин по уравнению:



Реакция протекает очень гладко и при соблюдении некоторых условий дает около 90% выхода динитротриамин. Нельзя действовать нитритом при нагревании на водяной бане, так как получается какой-то желтый осадок, нерастворимый в соляной кислоте и нормальный продукт реакции получается с очень низким выходом, всего около 10%.

Приходится поэтому вводить нитрогруппу на холоду, работая по следующему рецепту: 0.9 г твердого дихлортриамин растворяются в 3 куб. см воды, прибавляется одна капля 10% раствора едкого натра (для того, чтобы избежать кислой реакции раствора, разрушающей нитрит) и двойное против теории количество $NaNO_2$ (0.28 г). Раствор остается до другого дня (на 24 часа). Хлорид динитротриамин достаточно легко переходит в трудно растворимый в воде имид по уравнению:



Благодаря этому обстоятельству гораздо выгоднее получать хлорид, переходя через амид. Последний подобно всем своим аналогам получается путем приливания на холоду раствора едкого натра к раствору динитротриаминхлорида. Сразу же выпадает мелко-кристаллический светложелтый осадок, представляющий неправильные звездчатые сrostки причудливо образованных кристаллов. Осадок можно хорошо промыть водой, он рас-

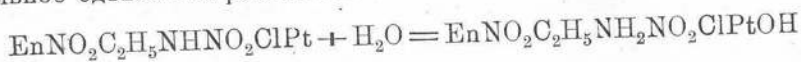
творяется, сообщая воде светложелтое окрашивание. Раствор имеет сильно щелочную реакцию. Вода содержится в неопределенном молекулярном отношении.

0.1448 г потеряли в весе 0.0009 г и дали Pt—0.0661 г; $H_2O = 0.62\%$; Pt = 45.93%; теория Pt = 45.75%

0.1940 г дали 0.0690 г AgCl; Cl = 8.80%; теория = 8.31%

0.1061 „ „ 14.9 куб. см N_2 при $t = 16^\circ$ и $H = 745$ мм; N = 16.35%; теория N = 16.42%

Электропроводность от времени уменьшается довольно заметно. Ее абсолютная величина указывает на очень большую силу основания, т. е. на сильное сдвижение равновесия



вправо и на сильную диссоциацию основания правой части уравнения. Как и для аммиачных производных вступление нитрогруппы во внутреннюю сферу сказалось в сторону увеличения силы основания,¹ т. е. нитрогруппа действует на имиды не ацидифицирующе как обычно, а подавляет кислотные свойства комплекса.

$v = 560.7$	1000	1121	2000	2242	4000	4484
$\mu = 85.0$	97.7	98.5	107.2	111.6	111.3	111.7

При обработке соляной кислотой амид моментально переходит в белый хлорид, легко растворимый в воде. Твердый хлорид в виде не совсем правильно образованных прямоугольных призм можно изолировать при испарении на холоду растворов имида в соляной кислоте.

Мы не рисковали растворять имид в концентрированной соляной кислоте, во избежание побочных реакций, а 10% соляная кислота, взятая в количестве 0.5 куб. см на 0.6 г имида, не дает осадка хлорида в заметных количествах. Выход твердой соли около 40—50% теории. Содержание воды близко к половине молекулы.

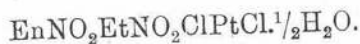
0.1113 г потеряли в весе 0.0027 г и дали Pt—0.0462 г; $H_2O = 2.42\%$; Pt = 42.54%

0.1132 „ „ „ „ 0.0022 „ „ „ Pt—0.0462 г; $H_2O = 1.94\%$; Pt = 41.62%; теория

полмолекулы $H_2O = 1.87\%$; Pt = 42.14% (анализы пересчитаны на безводную соль)

0.1059 г дали 13.15 куб. см N_2 при $t = 18.1^\circ$ и 749.6 мм; N = 14.36%; теория = 14.84%

Состав хлорида следовательно выразится формулой



Реакция замещения нитрогруппы на хлор двухвалентного триамина $EnNO_2EtPtCl$ протекает с некоторым осложнением. Вместе с реакцией уравнения: $2 EnEtNO_2PtCl + 8HCl = 2 EnEtCl_3PtCl + N_2O + Cl_2 + 4H_2O$ протекает какая-то побочная реакция, дающая нерастворимый и не меняющийся от действия щелочи осадок желтого цвета, которого получается от

¹ Ср. данные А. А. Гринберга и С. И. Хорунженкова в статьях А. А. Гринберга. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 8, 1931.

10% до 15% от веса, взятого в реакцию триамина. Ближе мы этот осадок не исследовали, можем только констатировать, что он не содержит воды, и содержание в нем платины колеблется от 48.06% до 43.60%. Разрушение нитрогруппы ведется путем постепенного подбрасывания двухвалентного триамина в кипящую соляную кислоту уд. веса 1.19. Соляной кислоты берется десятикратное количество против веса комплекса. Раствор нагревается до тех пор, пока не исчезнет синезеленое окрашивание, появляющееся вначале, и жидкость начинает приобретать желтый цвет. По охлаждении раствор снова приобретает зеленый оттенок. Осадок отфильтровывается, промывается холодной водой, которая присоединяется к фильтрату, и фильтрат выпаривается досуха на водяной бане, получается красноватый осадок в главной массе, состоящий из трихлорида, содержащий много хлористого водорода в поглощенном состоянии. Для его удаления осадок высушивается при 110°. От примеси красного соединения, нестойкого в отсутствии кислоты, довольно трудно избавиться. Требуется многократная перекристаллизация из холодной воды (растворение и последующее выпаривание на холоду), чтобы получить сколь-нибудь чистый трихлорид. Выход трихлорида 50—60% теории. Попытка очистить трихлорид путем перехода через имид не совсем удалась, так как имид, высаженный прямо из раствора, очень быстро осмоляется и, хотя такой осмоленный имид дает обратно хлорид трихлор триамина, но чистота хлорида получается сомнительной. Подобно предыдущим соединениям в хлориде содержится колеблющееся количество воды. Анализы пересчитаны на безводный хлорид.

0.1326 г потеряли в весе 0.0035 г и дали	Pt — 0.0568 г; H ₂ O = 2.64%; Pt = 44.00%
0.0819 " " " "	0.0008 " " " Pt — 0.0354 г; H ₂ O = 0.98%; Pt = 43.65%
0.0740 " " " "	0.0007 " " " Pt — 0.0320 г; H ₂ O = 0.95%; Pt = 43.66%
0.1565 " " " "	0.0004 " " " Pt — 0.0698 г; H ₂ O = 0.25%; Pt = 44.60%;
теория H ₂ O = 3.91% (1 мол.); Pt = 44.16%	
0.1184 г дали 0.1462 г AgCl; Cl = 31.87%; теория = 32.03%	
0.0686 " " 0.0869 " AgCl; Cl = 31.62%; теория = 32.03%	

При определении внешнесферного хлора выпадает хлористое серебро, окрашенное в желтый цвет, повидимому вследствие адсорбции трихлорида, поэтому и получаются повышенные цифры для активного хлора.

Если после приливания AgNO₃ раствору не давать стоять около 1—2 часов, а отфильтровать через 5 минут, то получаются сниженные значения, более близкие к теории.

0.2574 г дали 0.1182 г AgCl; Cl = 11.67%; теория = 8.02%
0.0845 " " 0.0209 " AgCl; Cl = 9.78%; теория = 8.02%

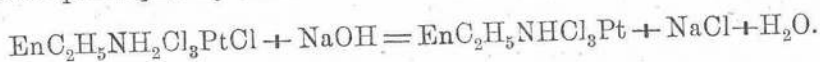
Определение азота во всех образчиках трихлорида дало снижение против цифры теории, вероятно часть азота почему то не определяется по способу Дюма.

0.1146 г дали 8.80 куб. см N_2 при $t = 15.8^\circ$ и $H = 751.9$ мм; $N = 8.98\%$
 0.1455 " " 10.9 куб. см N_2 при $t = 14.7^\circ$ и $H = 752.5$ мм; $N = 8.77\%$
 0.1286 " " 9.45 куб. см N_2 при $t = 15.9^\circ$ и $H = 755.4$ мм; $N = 8.66\%$; теория $N = 9.51\%$

Несмотря на довольно сильно колеблющиеся анализы мы придаем трихлориду состав $EnEtCl_3PtCl$, так как имидодиамин (см. далее) имеет очень точный состав. Колебания в анализах вызваны повидимому трудностью очистки хлорида от примесей, возникающих при реакции получения. Очистку затрудняет хорошая растворимость в воде и малая склонность трихлорида давать хорошо образованные кристаллы. Обычно он выпадает в виде очень мелких кристаллов желтого цвета. Величина электропроводности укладывается в границы Миолати-Вернера. От времени она не меняется.

$v = 470.2$	500	940	1000	1850	2000	3750	4000
$\mu = 92.3$	92.7	95	94.6	96	96	96	97

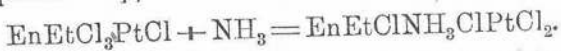
Крепкие растворы трихлорида с едкими щелочами дают осадок имидодиамина краснооранжевого цвета, хорошо растворимого в воде, довольно сложной кристаллической формы (короткие призмы), не осмояющийся только в том случае, если он получается из достаточно чистого, твердого трихлорида. Реакция течет по уравнению:



Как у всех веществ подобного состава реакция растворов имиды щелочная. Получение имидодиамина ведется так: к 0.7 г трихлорида растворенных в 3 куб. см воды прибавляется около 2 куб. см 10% раствора едкого натра. Выхода от 50% до 60% теории. Воды имид не содержит.

0.1448 г дали 0.0692 г Pt; $Pt = 47.79\%$; теория = 48.12%
 0.1053 " " 0.1104 г AgCl; $Cl = 25.94\%$; теория = 26.23%
 0.1271 " " 11.4 куб. см N_2 при $t = 14.4^\circ$ и $H = 741.3$ мм; $N = 10.39\%$; теория = 10.36%

В трихлориде по его координационной формуле имеется один подвижной внутрисферный хлор,¹ легко замещающийся аммиаком по реакции:

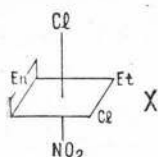


Реакция идет на холоду, достаточно просто облить аммиаком трихлорид и оставить раствор испаряться на воздухе. Реакция судя по окрашиванию раствора достигает предела через несколько минут. Выпадают крупные белые кристаллы табличатой формы, не слишком хорошо растворимые в воде. Анализ в точности отвечает составу, написанному в уравнении.

0.0957 г дали 0.0468 г Pt; $Pt = 42.69\%$; теория = 42.52%
 0.1179 " " 0.1501 г AgCl; $Cl = 31.49\%$; теория = 30.46%
 0.1620 " " 0.1017 г AgCl; $Cl = 15.53\%$; теория активн. $Cl = 15.23\%$

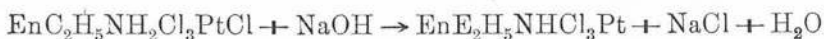
¹ Согласно правилу трансвляния.

Подобно всем соединениям такого строения способность замещению хлора аммиаком сопровождается одновременной способностью обмениваться и на нитрогруппу, причем получается хлорид координационной формулы (фиг. 2), изомерный ранее описанному, т. е. нитрогруппа встает



Фиг. 2

на то же самое координационное место, на которое легче всего вступает и аммиак. Введение нитрогруппы нужно производить на холоду по возможности в нейтральной среде (ср. выше внедрение нитрогруппы в $\text{EnNO}_2\text{EtCl}_2\text{PtCl}$, стр. 27). Для этого к крепкому раствору трихлорида, полученному растворением твердого трихлорида в воде, прибавляется по каплям раствор едкого натра до появления красноватого окрашивания. Затем прибавляется двойное против теории количество твердого нитрита натрия. В отличие от геометрического изомера, описанного ранее, имидодиамина, получающийся по реакции



представляет совершенно устойчивое вещество, не осмояющееся при стоянии. Благодаря этому мы выделяли из раствора после введения всегда имид, прибавляя избыток едкого натра. Осадок имида желтого цвета мелкокристаллический, не слишком хорошо растворимый в воде, выхода 60—70% теории. Воды не содержит. Соответственный хлорид повидимому довольно сильно растворим и так как для получения его требовались сравнительно большие количества имидодиамина, то временный недостаток в этиламине не позволит нам получить этот хлорид. Как и геометрический изомер, описанный далее, имидодиамина при восстановлении не дает неэлектролита.

0.0571 г дали 0.0269 г Pt; Pt = 47.11%; теория Pt = 46.91%
 0.1018 „ „ 0.472 „ Pt; Pt = 46.36%; „ Pt = 46.91%
 0.0918 „ „ 0.0429 „ Pt; Pt = 46.78%; „ Pt = 46.91%
 0.1917 „ „ 0.1368 „ Pt; Pt = 17.65%; „ Pt = 17.04%
 0.1095 „ „ 13.7 куб. см N_2 при $t = 15.6^\circ$ и $\text{H} = 733$ мм; $\text{N} = 14.27\%$
 0.1174 „ „ 14.4 „ „ N_2 при $t = 17.9^\circ$ и $\text{H} = 743.2$ мм; $\text{N} = 14.08\%$; теория = 13.47%

Электропроводность имидодиамина значительно ниже, чем у имидодиаминадинитрита, описанного выше. В больших концентрациях довольно сильно возрастает со временем, при малых концентрациях практически не меняется.

$v = 500$	1000	2000	4000
$\mu = 43.6$	59.9	70.6	79.8
μ через 24 ч. = 70.5	71.2	72	80

В отличие от своего геометрического изомера, имидодиамина не присоединяет аммиака ни на холоду, ни при нагревании. Все наши попытки перейти от него к производным тетрамина, кончились неудачей, поэтому мы должны принять наличие в нашем триамине координаты $\text{NO}_2\text{—Cl}$,

которая, как было показано предыдущими работами одного из нас, обычно не присоединяет аммиака.

Как уже было в свое время опубликовано, аммиак и метиламин способны дать третий триамин граневой, геометрически изомерный первым двум триаминам при действии свободных аминов на неэлектролит $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$. Совершенно подобным же образом этиламин, взятый в избытке 2.5 раза больше теоретического, замещает только один хлор неэлектролита по уравнению:



При большем количестве этиламина идет повидимому частичное восстановление до двухвалентной платины, так как получающийся осадок содержит платины от 53.12% до 48.11%, тогда как исходный неэлектролит содержит 47.89% платины, а имид 46.91%. Столь сильное повышение содержания платины может произойти только от восстановления, тем более что фильтрат имеет коричневый цвет, указывающий на какие-то реакции окисления этиламина. Неэлектролит $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ следует брать по возможности чистый. Этиламином мы пользовались в виде 10% водного раствора. Смесь этиламина и неэлектролита оставлялась стоять в продолжение шести дней в закрытом сосуде при взбалтывании. Изменение цвета осадка не очень резкое, хотя вполне заметное, так как имидодиамин окрашен немного ярче неэлектролита. Осадок содержит платины значительно меньше, чем имидодиамин и исходный неэлектролит и повидимому увлекает вместе с собой некоторое количество хлорида четырехвалентного триамина. Для очистки от примеси исходного неэлектролита мы переводим имидодиамин действием соляной кислоты 1:3 на осадок. Реакция течет по уравнению:



Хлорид белого цвета, не содержит воды, кристаллизуется в виде ромбических табличек. Растворимость его в воде не слишком велика, так что его можно кристаллизовать из воды без всяких затруднений.

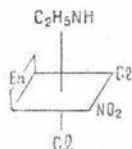
0.1147 г дали 0.0492 г Pt; Pt = 42.85%; теория = 43.13%
 0.1192 „ „ 0.0511 г Pt; Pt = 42.87%; „ = 43.13%

При действии щелочей на крепкие растворы хлорида, независимо от природы щелочи, получается осадок имидодиамина, состава и конфигурации $\text{EnNO}_2\text{ClC}_2\text{H}_5\text{NHClPt}$. Имид яркожелтого цвета, довольно хорошо растворим в воде, под микроскопом представляет сросшиеся кристаллы, не совсем правильной формы, воды не содержит. Мы осаждали имид едким натром, этиламином и аммиаком. Судя по анализам и по внешнему виду, наиболее чистый продукт дает действие аммиака и этиламина.

Na (OH) 0.0646 г дали 0.0307 г Pt; Pt = 47.52%; теория = 46.91%
 0.0768 „ „ 0.0361 „ Pt; Pt = 47.08%; „ 46.91%
 0.0830 „ „ 0.0391 „ Pt; Pt = 46.94%; „ 46.91%

0.0913 г дали 0.0432 г Pt; Pt = 47.30%; теория = 46.91%
 0.1145 " " 0.0834 " AgCl; Cl = 18.02%; теория = 17.04%
 0.1072 г дали 12.6 куб. см N₂ при t = 16.8° и H = 735.1 мм. N = 13.89%; теория = 13.48%

В отличие от обоих геометрических изомеров имидодинамин согласно своему геометрическому строению (фиг. 3) при восстановлении гидразин хлоридом дает неэлектролит EnNO₂ClPt. При восстановлении отходят два заместителя, находящиеся на одной и той же координате.

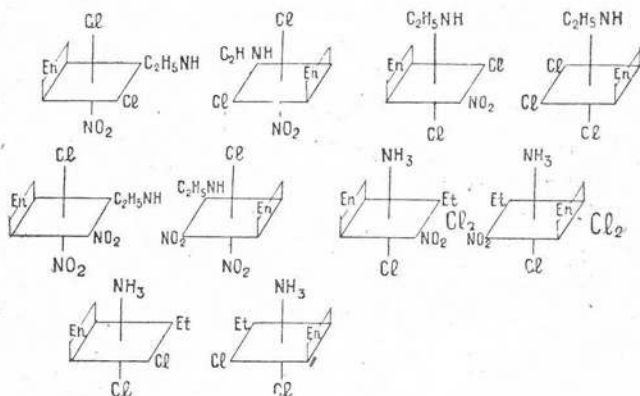


Фиг. 3

Благодаря кислой реакции хлористоводородного гидразина имид растворяется почти моментально, когда к смеси имида с небольшим количеством воды прибавляется гидразин хлорид взятый в количестве одной молекулы на две молекулы диаминамида. При слабом подогревании наблюдается обильное выделение газообразного азота и затем начинается выпадать мало растворимый неэлектролит.

Из полученных нами соединений могут быть разделены на оптические антиподы следующие пять, как это видно из фиг. 4.

По независящим обстоятельствам мы не смогли предпринять разделения этих соединений; это составит предмет дальнейшего исследования. Три из этих соединений, типа триаминов, содержат только этиламин без наличия аммиака во внутренней сфере и если метиламиновые соединения дают очень большой коэффициент амидоинверсии, то является совершенно необходимым исследовать оптические свойства производных этиламина.



Фиг. 4

ВЫВОДЫ

- 1) Этиламинные соединения являются полными аналогами метиламиновых и аммиачных соединений.
- 2) Получены три геометрических изомера триаминов состава $[EnEtPtNO_2Cl]Cl$.
- 3) Все три геометрических изомера дают имидореакцию с выделением твердой фазы.

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1932 г.).