

И. И. ЧЕРНЯЕВ

О ДЕЙСТВИИ АММИАКА НА СОЛЬ ГРО

В своем труде о пентаминах платины Л. А. Чугаев¹ упоминает о „неоднократных попытках“ получить эти пентамины, не приведших к положительному результату. Исходя из правила трансвлияния можно утверждать, что соль Гро — $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$, имеющая хлоры в транспорте друг к другу, должна легко давать пентамины Л. А. Чугаева $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtX}_3$. В совместной работе с А. Н. Федоровой² было показано, что для транс тетраминов платины более сложного состава, содержащих этилендиаминовый цикл — $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtX}_2$ ведут себя совершенно согласно теории трансвлияния. С другой стороны, к числу безуспешных попыток получить пентамины исходя из солей типа Гро, нужно отнести опыты Клеве, действовавшего аммиаком на нитрат соли Гро, а также на нитрат соответственной бромистой соли — $(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$.³ По анализам Клеве можно заключить, что ему не удалось получить производных пентамина, а реакция пошла с образованием довольно сложных двойных солей происходящих от того же самого основания Гро. Клеве пишет, что аммиак сначала растворяет хлоро- и бром-комплексы, а потом уже по испарении аммиака получаются осадки двойных солей тетрамина Гро. Чтобы внести ясность в эти противоречивые данные и была принята настоящая работа, имевшая цель добиться разрешения вопроса: реагирует ли соль Гро с аммиаком или нет? При нагревании соли Гро с избытком водного аммиака происходит довольно быстрое растворение соли, причем раствор окрашивается в светложелтый цвет. Растворение соли может происходить либо от реакции внедрения аммиака с образованием пентамина, либо из-за амидо-реакции или образования растворимых основных солей типа: $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtClOH}$, т. е. иметь ионную природу. Кроме того может произойти и гидролиз внутрисферного хлора и получиться гидроксоль. При нейтрализации избытка аммиака и легком подкислении соляной кислотой начинает выпадать обратно соль Гро, что

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 3.

² Ibid., 8, стр. 82.

³ P. T. Cleve. Om ammoniacaliska Platinaföreningar, pp. 78 и 86.

как-будто говорит за вторую возможность, т. е. за то, что аммиак действует как щелочь либо на внешнюю сферу, либо на внутреннюю. Однако было замечено, что выпадение соли Гро носит несколько необычный характер: сразу по прибавлении соляной кислоты иногда выделяется очень не большой осадок, а иногда и вовсе ничего не выделяется и лишь после нескольких часов или суток стояния осадок соли Гро образуется в заметных количествах. Между тем, мне приходилось довольно часто получать хлорид Гро, причем я имел возможность убедиться, что этот хлорид не способен давать пересыщенные растворы и выпадает сразу же по мере своего образования. Медленность выпадения соли Гро указывала на какую-то реакцию внутрисферного порядка, происшедшую с этой солью при растворении в аммиаке, причем эта реакция при обратном приливании кислоты идет обратно с большей или меньшей скоростью зависящей от концентрации кислоты. Самым правдоподобным предположением являлось образование пентамина по уравнению: $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_2$, а затем обратное расщепление этого пентамина по уравнению: $(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2\text{PtCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow (\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, причем возможность последней реакции подтверждалась и данными Л. А. Чугаева о нестойкости пентамин хлорида и данными полученными мною совместно с А. Н. Федоровой. Для того чтобы убедиться в наличии пентамина я использовал трудную растворимость пентамин сульфата,¹ позволившую А. Л. Чугаеву сравнить ион пентамина с ионами бария и свинца. Проведя достаточное количество опытов и варьируя количество аммиака взятого в реакцию от 5 до 100 раз против требований теории, я смог убедиться, что при взаимодействии аммиака с солью Гро всегда происходит замещение только одного хлора соли Гро с образованием пентамина и реакция в водном аммиаке никогда не идет дальше в сторону производных гексамина, причем, благодаря более низкой растворимости гексамин сульфата² исключена возможность оставить это соединение в растворе и выделить один пентамин сульфат. В цитированной уже работе Л. А. Чугаева нигде не говорится о точном составе пентамин сульфатов, а приводятся лишь границы разбавлений еще дающих осадок сульфатов пентамина гексамина и гидроксо-пентамина. Оказалось, что получить чистый хлор пентамин сульфат очень трудная задача, потому что сульфат непосредственно осажденный из хлорида всегда содержит некоторое количество свободного хлора из-за образования двойной соли состава $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtSO}_4\text{Cl}$ — увлекаемой в осадок. При перекристаллизации такого сульфата из раствора щелочи, с целью очистки наступает гидролиз внутрисферного хлора и получается смесь очень трудно растворимого сульфата гидроксо-пентамина и хлоропентаминовой соли. Очевидно затруднения, встреченные Л. А. Чугаевым при очистке

¹ А. Л. Чугаев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926.

² См. данные Л. А. Чугаева.

пентамин сульфатов и заставили его отложить вопрос о точном составе их до более полного исследования. При получении пентамина из соли Гро дело еще более осложняется тем, что во время самого процесса получения, аммиак действует как щелочь на образовавшийся хлор пентамин производя гидролиз его по уравнению: $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_3)_5\text{ONHPtCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Только один раз мне удалось получить почти чистый сульфат пентамина, действуя на соль Гро, взболтанную в стократном по весу объеме воды при нагревании до кипения с десятикратным от теории избытком аммиака. По растворении всей соли прозрачный раствор был быстро охлажден, затем была прибавлена серная кислота до исчезновения желтого окрашивания и осадок отфильтрован, промыт как обычно и высушен в эксикаторе. Кристаллизационной воды он не содержал. Состав его почти точно отвечал средней соли формулы $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]_2(\text{SO}_4)_3$.

Привожу данные анализа:

0.1050 г дали	0.0444 г Pt; Pt = 42.28%; теория = 42.45%
0.1968 " "	0.1559 " BaSO ₄ ; S = 10.88%; теория = 10.48%
0.1621 " "	22 куб. см N ₂ при t = 21.2° и H = 740 мм; N = 15.13%; теория = 15.23%;
	активного хлора следы

Повторение опыта дало результаты совершенно отличные от предыдущего.

Было взято 2.5 г соли Гро и растворены при нагревании в 200 куб. см воды с прибавлением 4 куб. см 18% аммиака. После приливания серной кислоты выпал осадок, похожий по внешнему виду на предыдущий сульфат, но резко отличный по составу с выходом 1.75 г сухой соли. Активный хлор содержался в нем в заметных количествах, кристаллизационной воды нет.

0.1121 г дали	0.0478 г Pt; Pt = 43.44%; теория = 48.45%
0.2378 " "	0.0888 " AgCl; Cl = 9.26%; теория = 7.71%
0.1775 " "	0.1150 " BaSO ₄ ; S = 8.90%; теория = 10.48%
0.1716 " "	24.9 куб. см N ₂ при t = 21.0° и H = 720 мм; N = 15.87%; теория = 15.23%

Данные анализа показывают, что получилась смесь хлоросульфата пентамина с нормальным пентамин сульфатом. Возможность смеси исходного хлорида Гро с гексамин Дрекслея-Гердеса $(\text{NH}_3)_6\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ мало вероятна из-за цифры азота, точно отвечающей стехиометрическому отношению = 5.00, а кроме того она исключается следующим опытом. Полученный осадок перекристаллизовывается с почти теоретическим выходом из щелочи путем растворения в едком натре и осаждением из этого раствора серной кислотой. После этой операции состав осадка в точности отвечает формуле $(\text{NH}_3)_5\text{ONHPtHSO}_4\text{SO}_4$, т. е. кислему сульфату гидроксопентамина.¹ Превращение осадка нацело в такой сульфат совершенно

¹ См. данные Л. А. Чугаева.

исключает возможность сколько-нибудь заметных количеств как соли Гро, так и гексамина в исследованной смеси. Осадок кислого сульфата гидроксо-пентамина по внешнему виду мало отличается от хлоросульфата и нормального сульфата хлоропентамина, только из меньшей растворимости в воде он еще более мелкокристалличен, трудней фильтруется и промывается. Хлора в нем содержатся следы, кристаллизационной воды нет. Цвет осадка снежнобелый.

0.1878 г дали 0.0753 г Pt; Pt = 40.10%; теория = 39.80%

0.1712 „ „ 0.1611 „ BaSO₄; S = 12.92%; теория = 12.93%

0.1709 „ „ 22.05 куб. см N₂ при t = 23.6° и H = 733.5 мм; N = 14.37%; теория = 14.30%

Если несколько долее нагревать раствор соли Гро в аммиаке, то вступление аммиака во внутреннюю сферу сопровождается процессом гидролиза соли Чугаева, который идет все далее и далее. Привожу анализы солей, полученных при нагревании в течение 2 часов почти до кипения: первый анализ относится к избытку аммиака в 50 раз против теорий, второй — в 100 раз.

I. 0.1382 г дали 0.0569 г Pt; Pt = 41.17%; теория = 42.45%

0.1481 „ „ 0.0116 „ AgCl; Cl = 1.94%; теория = 7.71%

0.1104 „ „ 14.7 куб. см N₂ при t = 18.2° и H = 728.6 мм; N = 14.95%; теория = 15.23%

II. 0.1074 г дали 0.0437 г Pt; Pt = 40.59%; теория = 39.80%

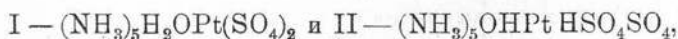
0.1712 „ „ 21.7 куб. см N₂ при t = 17.0° и H = 722 мм; N = 14.18%; теория = 14.30%

Если из этих данных взять атомные отношения N:Pt, то это отношение неизменно, колеблется около 5, что указывает с несомненностью на остановку реакции при выхождении первого аммиака во внутреннюю сферу. Неопределенность состава смеси в этом случае зависит от примеси гидроксо-пентамина. Перекристаллизацией из щелочи при нагревании и эти осадки переходят в совершенно чистый кислый сульфат гидроксо-пентамина.

0.1042 г дали 0.0416 г Pt; Pt = 39.92%; теория = 39.80%

0.1973 „ „ 24.6 куб. см N₂ при t = 17.6° и H = 743.5 мм; N = 14.33%; теория = 14.30%

Строение сульфата гидроксо-пентамина может быть представлено двумя формулами:



т. е. либо в виде акво-соли, отвечающей формуле I, либо в виде кислого сульфата формулы II. Вероятно оба соединения находятся в равновесии, но можно думать, что это равновесие сдвинуто в сторону образования акво-соли. В подтверждение этому можно привести следующие данные. Можно получить осадок этой соли из раствора в едком натре

приливая серной кислоты в количестве недостаточном для нейтрализации едкого натра, т. е. в щелочном растворе, когда кислой соли образоваться не может. Измерения электропроводности показывают слишком малые величины для кислой соли и достаточно точно соответствуют теоретической величине для акво-соли. Концентрация водородных ионов (рН) измеренная А. А. Гринбергом¹ близко подходит к акво-соли. По растворимости сульфата гидроксо-пентамина лежит гораздо ближе к сульфату гексамина, чем к сульфату хлорпентамина, что тоже отвечает акво-формуле потому что замена аммиака водой часто меняет свойства соединения не слишком сильно, а по акво-формуле мы должны отнести сульфат гидроксо-пентамина к классу гексаминов. Наконец акво-формула делает несколько более ясным вопрос о сравнительно большой стойкости гидроксо-пентамина по отношению к кислым агентам. В кислом растворе равновесие должно сдвинуться в сторону акво-соли еще сильнее и тогда ни аммиак, ни вода не могут дать достаточного трансвлияния в молекуле для того, чтобы могли пойти реакции замещения во внутренней сфере в кислой области.

Работа выполнена при содействии Комитета по химизации СССР.

ВЫВОДЫ

- 1) Транс-дихлор тетрамин хлорид (соль Гро) при взаимодействии с водным аммиаком переходит в пентамин.
- 2) При обычных условиях воздействия аммиаком гексамина не получается.
- 3) Сульфат гидроксо-пентамина образует только кислую соль по свойствам близкую к пентамин акво-соли.

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1982 г.).

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 8, стр. 165 (примечание к корректуре).