

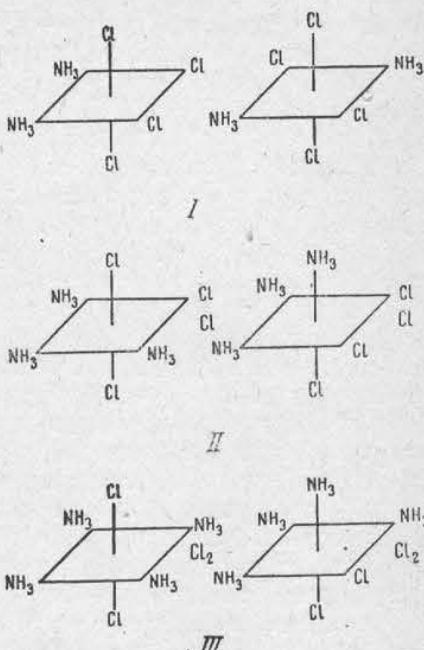
И. И. ЧЕРНЯЕВ

О ЦИС-ТЕТРАМИНЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Теория А. Вернера предвидит три следующих возможности изомерии для аммиачных хлоридов четырехвалентной платины (фиг. 1).

Однако только первый случай изомерии был осуществлен на опыте благодаря исследованиям Клеве и Жерара, т. е. уже очень давно. В литературе мы не находим никаких намеков, указывающих на возможность существования цис-тетраминов и граневых триаминов четырехвалентной платины, хотя еще Иергенсен в полемике с А. Вернером обращал внимание последнего на желательность осуществления второго типа изомерии, так как отсутствие его могло указывать на неполноту Вернеровской теории. Цис-транс-изомерия для тетраминов давно известна у соединений кобальта, где она хорошо исследована для хлоридов и нитросоединений; существование ее у этого элемента не внушает никаких сомнений и довольно легко воспроизводится на опыте. Отсутствие цис-транс-изомерии у аммиачных хлоридов четырехвалентной платины впоследствии уже не рассматривалось как обстоятельство, доказывающее несостоятельность теории А. Вернера, хотя и был ряд попыток строить некоторые теоретические предположения, основанные на этом отсутствии.

Мною в свое время было показано, что для нитросоединений четырехвалентной платины, а также для более сложных хлоридов цис-конфигурация у тетраминов может быть осуществлена на опыте. В некоторых случаях цис-строение полученных тетраминов доказывалось путем разделения их на оптические антиподы, в других это строение обосновывалось реакцией получения, а также тем, что все цис-тетрамины при восстановлении их до двухвалентной платины дают триамины, легко характеризующиеся аналитически и обладающие типичным внешним видом хлороплатинитов. Однако во всех исследованных мною случаях в цис-тетраминах всегда находились либо нитрогруппа, либо цикл этилендиамина, либо то и другое вместе. Можно было думать, что без наличия этих обстоятельств цис-конфигурация будет неустойчива, подобно тому как в соединениях кобальта неустойчивы

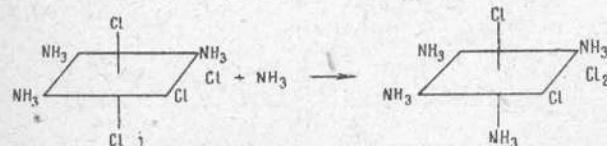


Фиг. 1. Аммиачные хлориды трехвалентной платины.

виолео-соли (в кислом растворе). Другой причиной отсутствия данных о существовании цис-дихлор-тетраминов платины могла быть невозможность их получения из-за отсутствия правильного пути для синтеза. По принципу транс-влияния цис-тетрамин состава $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$ должен был получиться либо из соли Жерара $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ (транс), либо из триамина Клеве $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$ при действии на эти соли аммиака.

Первый путь получения был испробован еще Клеве, но он не смог получить тетрамина, потому что аммиак дал нерастворимый осадок, близкий по составу к $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, благодаря чему реакция внедрения аммиака

остановилась. Кроме того, соль Жерара очень неудобна для внедрения аммиака, так как она мало растворима, а потому приходится всегда действовать большим из-



Фиг. 2.

бытком аммиака, чтобы ускорить реакцию, или вести ее при нагревании. Ясно, что в обоих случаях возможны и реакции гидролиза и реакции дальнейшего внедрения аммиака, которые могут протекать и не очень далеко, но из-за наличия этих примесей сильно затрудняется выделение тетрамина в чистом виде.

Второй путь получения — действие аммиака на триамин Клеве — гораздо более удобен, так как этот триамин достаточно растворим в воде, но сам триамин очень трудно доступен, поэтому никто до сих пор и не пошел этим путем.

В предыдущей статье был мною описан способ получения триамина Клеве, причем было показано, что замещение одного из хлоров нитрогруппой идет согласно принципу транс-влияния. Ясно, что тот же хлор должен заместиться и аммиаком, т. е. реакция должна была пойти по схеме фиг. 2.

Опыт вполне подтвердил эти ожидания теории, но реакция взаимодействия с аммиаком протекает с некоторыми осложнениями, из-за которых выхода цис-тетрамина довольно далеки от теории. Наиболее удобным способом является взаимодействие триамина с аммиаком. Реакция ведется путем обливания 20% аммиаком твердой соли триамина. При этом на поверхности триамина получается оранжево-красный осадок амидо-диамина, а раствор окрашивается в темножелтый цвет. Приблизительно через полчаса оранжевый цвет осадка переходит в светложелтый, и цвет раствора сильно бледнеет. Судя по внешним признакам, можно было подумать, что получился осадок ожидаемого цис-амидо-триамина и часть цис-тетрамина перешла в раствор. На самом же деле желтый осадок, если и содержит цис-тетрамин, то в очень небольшом количестве. Главная масса его состоит из непрореагировавшего триамина с примесью пентамина.

Очевидно, по мере протекания реакции, в растворе происходит увеличение концентрации ионов хлора, понижающих растворимость триамина-хлорида, а кроме того, получается некоторое количество хлористого аммония, который ослабляет основные свойства аммиака, из-за чего перестает осаждаться амидо-диамин. Следовательно, практически весь тетрамин-хлорид находится в растворе. Через три часа реакция практически заканчивается, и раствор, отфильтрованный от осадка, можно нейтрализовать соляной кислотой уд. в. 1.19. При этом сразу же получается снежно-белый осадок сырого триамина, с выходом порядка 50—60%.

Привожу описание одного из опытов: 10.51 г триамина были облиты 20% аммиаком, взятым в количестве 50 мл; через три часа было отфильтровано 2.72 г триамина, получено 6.12 г осадка тетраминхлорида. Сырой тетраминхлорид по анализу довольно близок к теоретическому составу, кристаллическая форма довольно неясна вследствие довольно плохого образования

граней. В мелких кристаллах он совершенно белого цвета, нерастворим в спирте, благодаря чему его можно очень легко отделить от примесей соляной кислоты и хлористого аммония. Анализы он дал следующие (от разных опытов получения):

Навеска (г)	Потеря (г)	Pt (г)	AgCl (г)	% Pt	% Cl	
					общ.	своб.
0.1152	—	0.0548	—	47.57	—	—
0.1573	—	—	0.1204	—	—	18.93
0.0935	При на- грев. до 12° 0.1%	—	0.1290	—	34.12	
0.1000	При про- сушив. 0.0013 г	0.0468		на бензод.		
0.1299	При про- сушив.	0.0483	0.0987	47.42	—	18.80
0.1088	0.38%	0.0548		47.62		
0.1011	0.2%	—		47.78		
Из других опытов получено:				47.84		
				47.95		
				47.69		
				48.18	35.00	17.50
Теория						

Для окончательной очистки тетрамина были испробованы три способа:

- 1) растворение в холодной воде и переосаждение крепкой соляной кислотой;
- 2) осаждение щелочью амидооснования и растворение его в соляной кислоте;
- 3) перекристаллизация из воды.

Последние два метода оказались наилучшими, причем более удобным оказался второй. Очистка по третьему способу является в сущности не перекристаллизацией, а кристаллизацией при упаривании, так как тетраминхлорид обладает очень малым коэффициентом растворимости. Растворимость при 20°—7.15%, при 30°—7.75%. Хлорид, подвергнутый очистке каждым из трех способов, дал приближение к теоретическому составу, не оставляющее сомнения в индивидуальности полученного вещества. Хлорид, очищенный по первому способу, показал следующий состав:

Навеска (г)	Pt (г)	AgCl (г)	% Pt	% Cl	
				общ.	своб.
0.0962	0.0460		47.82		
0.1196		0.0857			
0.0827		0.1129		33.76	17.73
Перекристаллизованный из воды:					
a) 0.1063	0.0512		48.16		
0.1319		0.0902			
0.0839		0.1147		33.82	16.92
b) 0.0981	0.0470		47.91		
0.1021	0.0491		48.09		
0.1260		0.0891			
0.0916		0.1283		34.65	17.49
Теория			48.18	35.00	17.50

Навеска (г)	Pt (г)	AgCl (г)	% Pt	% Cl	
				общ.	своб.
Полученный из амидооснования:					
0.1149	0.0551				
0.1199		0.0855			
0.1048		0.1469			
0.1040 при 26.3° и 752,5 мм (с по- правк. 725 мм)				34.68	17.64
Теория				N ₂	
		43.3 мл		13.92	
				13.83	

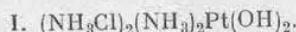
Потеря в весе при 120° во всех случаях не превосходила 0,2%, а иногда и вовсе отсутствовала.

Электропроводность хлорида (молекулярная при 25°) лежит в пределах, указывающих на нормальное распадение на ионы:

$$\begin{aligned} \nu &= 250; \quad 500; \quad 1000; \quad 2000; \quad 4000; \quad 8000 \\ \mu &= 245.2; \quad 255.2; \quad 262.8; \quad 268.1; \quad 275; \quad 275.7 \end{aligned}$$

Очень интересна реакция цис-тетраминхлорида с щелочью, резко отличающая его от изомерной соли Гро. Последнее вещество растворяется в водной щелочи, не образуя никаких осадков амидо-триамина, и при более длительном воздействии аммиака или при нагревании распадается с выделением аммиака. Насыщенные растворы цис-тетраминхлорида от прибавления щелочи (на холоду) сразу же выделяют бесцветные ромбические пластиинки состава $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NH}_2\text{NH}_3\text{PtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, довольно хорошо растворимые в холодной воде. Обычный состав осадков, получающихся при действии щелочей на тетраминхлориды четырехвалентной платины, отвечает составу $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Pt}]Cl$, т. е. они всегда содержат один ион хлора во внешней сфере и только иногда в них содержится кристаллизационная вода.

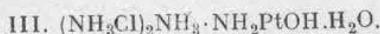
Амидооснование, полученное из цис-тетраминхлорида, при растворении его в азотной кислоте и прибавлении ляписа не дает никакой реакции на ион хлора. Кстати сказать, оно только немного желтей, чем исходный тетраминхлорид. Такое малое изменение цвета как будто говорит в пользу формулы I.



Потеря воды при нагревании до 120° говорит в пользу формулы II:



так как теряются две молекулы воды. Наконец, аналогия с остальными тетраминами говорит в пользу формулы III:



Вопрос о формуле строения этого амидооснования для формул II и III усложняется еще и возможностью геометрической изомерии, зависящей от положения NH₂-группы относительно хлора, так как амидореакция может произойти либо с транс-хлор-аммиаком, либо с транс-аммиак-аммиаком.

Амидооснование получается не только из хлорида, но также из других солей цис-тетрамина (сульфата и нитрата) и может служить прекрасным исходным веществом для получения этих солей. Привожу анализы амидооснования, полученного разными путями:

Навеска (г)	Потеря в весе (г)	Pt (г)	AgCl (г)	% Pt	% Cl	% H ₂ O
I. (Из хлорида)						
0.1110		0.0587		52.88		
0.0971		0.0517		53.24		
0.1012	0.0083	0.0534		52.77		8.20
0.0994			0.0792		19.71	
II. (Из нитрата)						
0.1009		0.0101	0.0529	52.43		10.01
Теория				52.95	19.23	9.78

БИБЛИОТЕКА
Химической
Академии Наук
СССР

При действии щелочи (10%) на твердый хлорид получается тот же амидо-диамин, но только более мелкокристаллический и, в силу условий реакции, содержащий некоторое количество свободного хлора из-за обволакивания твердого хлорида основанием. Выхода при таком способе работы получаются очень хорошие, и такой амидо-диамин можно использовать как для переочистки хлорида, так и для получения других солей тетрамина. Привожу анализ такого амидооснования:

0.1019 г дали 0.0534 г Pt; % Pt — 52.41; теория — 52.95%
 0.1379 » » 0.1067 » AgCl; % Cl — 19.19; » — 19.23%
 0.2032 » » 0.0061 » AgCl; % Cl (своб.) — 0.74

Амидооснование растворяется в слабой азотной кислоте, при выпаривании или при действии избытка кислоты осаждает нитрат, представляющий снежно-белые кристаллы, не содержащие кристаллизационной воды. Анализ их следующий:

0.0958 г дали 0.0408 г Pt; % Pt — 42.59; теория — 42.60%
 0.1011 » » 0.0430 » Pt; % Pt — 42.53; » — 42.60%
 0.1328 » » 0.0823 » AgCl; % Cl — 15.36; » — 15.47%

Нитрат хорошо растворим в воде. Теория вычислена для соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$.

Электропроводность нитрата имеет совершенно нормальную величину:

$$\sigma = 250; \quad 500; \quad 1000; \quad 2000; \quad 4000 \\ \mu = 237.6; \quad 248.9; \quad 258.1; \quad 269; \quad 281$$

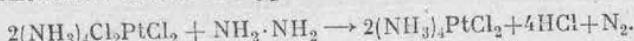
Совершенно аналогичным путем можно получить и сульфат в виде белых, хорошо растворимых в воде, кристаллов, имеющих нормальный состав $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2\text{PtSO}_4$. Анализ их:

0.1062 г дали 0.0480 г Pt; % Pt = 45.20; теория — 45.36%
 0.1391 » » 0.0886 » AgCl; % Cl = 15.76; » — 16.48%

Как уже упомянуто, и сульфат и нитрат при действии щелочи дают осадок амидооснования, аналогично хлориду. Нитрат соли Гро $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ при действии щелочи дает $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{PtNO}_3$. Следовательно, помимо разницы растворимости хлоридов цис- и транс-тетраминов, они дают совершенно определенное различие и при действии на них щелочи.

Однако эти различия доказывают только, что новый тетрамин изомерен соли Гро. Нужно было определить геометрическое строение нового тетрамина. Хотя его цис-строение можно было допустить на основании способа его получения, однако удалось с полной бесспорностью доказать, что новый тетрамин является цис-производным, в то время как соль Гро и ее производные имеют строение транс.

Известно, что хлорид Гро довольно легко восстанавливается щавелевой кислотой, хлористоводородным гидразином и другими восстановителями до солей 1-го основания Рейзе по уравнению:



Реакция эта обратима, и при окислении солей 1-го основания Рейзе хлором получаются соли Гро.

Восстановление цис-тетрамина идет совершенно иначе. Во-первых, он не восстанавливается ни щавелевой кислотой, ни хлористоводородным гидразином. Можно кипятить раствор цис-тетрамина с хлористоводородным гидразином часами без всякого заметного результата. С щавелевой кислотой происходит то же самое.

Для восстановления цис-тетрамина пришлось применить водород в момент выделения, т. е. действовать цинком и соляной кислотой. При этом получилась не соль 1-го основания Рейзе, а триамин Клеве с хорошим выходом. Восстановление пошло по уравнению, приведенному на фиг. 3.

Отошла одна координата, на которой находились аммиак и хлор, как это происходило во всех случаях восстановления цис-тетраминов.

Любопытно, что обратное окисление продуктов восстановления не дает уже цис-тетрамина четырехвалентной платины, а триамина.

Окисление-восстановление цис-тетрамина является процессом необратимым, в отличие от транс-тетрамина.

Образование триамина двухвалентной платины было констатировано путем осаждения хлороплатинита по уравнению:

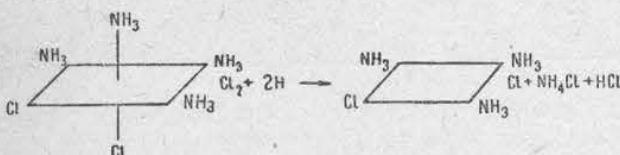


При этом процессе очень легко было обнаружить образование соли Магнуса $(\text{NH}_3)_4\text{PtPtCl}_4$, если бы она каким-нибудь образом получилась. Однако при рассмотрении осадка хлороплатинита триамина под микроскопом нельзя было заметить и следа характерных иголочек зеленой соли Магнуса, не говоря уже о том, что цвет осадка хлороплатинита триамина при рассматривании невооруженным глазом не показывал никакого зеленого оттенка.

Отсутствие соли 1-го основания Рейзе в продуктах восстановления тетрамина, а также отсутствие хлорида Гро в продуктах взаимодействия триамина с аммиаком свидетельствуют о том, что реакция внедрения аммиака во внутреннюю сферу триамина нацело идет по тому пути, который предсказывается теорией транс-влияния. Образование хлорида Гро очень легко было бы заметить, так как его растворимость в воде не превосходит 0.01%.

Получение простейшего аммиачного цис-тетрамина интересно не только с точки зрения химии комплексных соединений платины, но также и с общей точки зрения. Свойства полученного тетрамина позволяют подойти к вопросу об изомеризациях, наблюдающихся у некоторых комплексных соединений. Особенно характерны процессы изомеризации для комплексных соединений кобальта. Изомерные тетрамины платины совершенно соответствуют давно известной виолео-празео-изомерии кобальта.

Очень любопытно сравнить обе эти пары изомеров, различающихся друг от друга только природой центрального атома, но имеющих одну и ту же структуру внутренней сферы. На основании наблюдений над цис-тетра-



Фиг. 3. Восстановление цис-тетрамина платины в триамин Клеве.

амином платины могу сказать, что мне не удалось обнаружить у него никакой тенденции к переходу в транс-форму. Отсутствие изомеризации у транс-соли Гро было известно уже давно. Можно поэтому заключить, что виолеопразео-изомеризация зависит не от каких-либо специфических особенностей тетраминной конфигурации, а от природы центрального атома кобальта. Тетрамины платины отличаются от тетраминов кобальта отсутствием тенденции к образованию кислых солей, известных для празео-ряда кобальта в большом числе представителей. Ни цис-, ни транс-тетрамины платины таких солей не образуют. Следовательно, их образование свидетельствует о неполной насыщенности атома кобальта, более резко выраженной, чем у платины.

Такая большая ненасыщенность может способствовать образованию многоядерных соединений, содействуя более тесному сближению молекул простых комплексных соединений, необходимому для образования более сложных. Эта же ненасыщенность может, как уже было указано А. Вернером, приводить к реакциям замены, т. е. к изменению геометрической конфигурации под влиянием вновь вступающего заместителя и, наконец, вести к изомеризациям.

В заключение я должен выразить мою признательность М. М. Якшину за определение электропроводности и А. В. Яковлеву за выполнение определений растворимости. Особенную благодарность я обязан принести моей жене Александре Сергеевне Черниевой за помощь при выполнении многих вспомогательных операций. Помощь эта была тем более ценной, что болезнь, постигшая меня в начале работы, выбила меня из колеи, и я, возможно, еще долго не вошел бы в строй, не имея столь ценной поддержки.

ВЫВОДЫ

1. Получен цис-тетрамин платины, изомерный соли Гро $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$.
2. Доказано его строение методом восстановления до триамина двухвалентной платины.
3. Установлено большое различие в растворимости хлоридов обоих изомеров.
4. Соли цис-тетрамина при действии щелочи дают осадок состава: $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{PtOH.H}_2\text{O}$.

Поступило в редакцию
1 июля 1938 г.