

И. И. ЧЕРНЯЕВ и И. Б. ЛИТВАК

ОПТИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

В свое время было произведено (1) разделение на антиподы некоторых соединений четырехвалентной платины с целью подтверждения приписываемого им на основе правила трансвлияния (2) пространственного строения. Всего было разделено (1.3) семь соединений и восьмом случае получен обещающий успех разделения результат. Ввиду большого интереса изучения оптической активности, дающего бесспорное знание относительной пространственной конфигурации молекулы, мы решили продолжить эти работы.

В настоящее время нас больше всего интересует природа и механизм амидореакции. Первая амидореакция у платиновых соединений была открыта Чугаевым (4) в 1915 г. Им был получен амидотетрамин-хлороплатино-хлорид при действии концентрированного аммиака на пентамин-хлорплатинохлорид по уравнению



Амиды представляют собой большей частью плохо растворимые в воде кристаллические, окрашенные в желтый цвет вещества, вследствие своего значительного сродства к протону обладающие основным характером. Гринберг (5) и Гринберг и Фаерман (6) дали физико-химическую характеристику амидам и аммиакатам четырехвалентной платины.

Было показано, что при прибавлении щелочи к раствору оптически активного соединения, содержащего во внутренней сфере аммиак, происходит перемена знака вращения (инверсия), что этот процесс происходит мгновенно со скоростью ионной реакции и обратим, т. е. нейтрализация щелочи кислотой приводит к начальному значению; эта инверсия не является аналогом вальденовского обращения, не зависит от природы щелочи, не зависит от величины заряда комплексного иона, происходит у тетраминов и у триаминов, и единственное обязательное условие — это наличие во внутренней сфере аммиака или его аналогов (7) метиламина или этиламина.

При дальнейшем исследовании этих явлений мы преследовали следующие цели: 1) дать подтверждение пространственного строения для ряда соединений Pt^{IV}, предсказываемого правилом трансвлияния; 2) изучить влияние на оптические свойства длины углеродной цепи, связанной с азотом, а также влияние на величину коэффициента амидоинверсии ρ (ρ обозначает взятое с обратным знаком отношение $(M)_D^{\text{амид}} / (M)_D^{\text{хлорид}}$, это изучение, возможно, даст и косвенные данные для суждения о сравнительной прочности связи N—H в аммиаке и аминах, координированных вокруг центрального атома, и 3) воспользоваться относительной устойчивостью

соединений Pt^{IV} для изучения зависимости оптической активности от природы заместителей и их взаимного расположения.

Расчет удельной и молекулярной вращательной способности производился по формулам:

$$(\alpha) = \frac{100\alpha}{lC} \text{ и } (M) = \frac{M}{100} (\alpha),$$

где α — наблюденный угол вращения плоскости поляризации; l — длина трубы в дм; C — концентрация растворов в г на 100 мл раствора и M — молекулярный вес.

Значение α определялось для четырех длин волн: $C = 6563$, $D = 5893$, $E = 5461$ и $F = 4861$ Å. К сожалению, для амидов отсчет для линии F большей частью производить не удается ввиду сильного поглощения в этой области спектра; в этих случаях мы приводим α_E/α_C вместо α_F/α_C .

В 1931 г. были разделены на оптические антиподы два метиламиновых триамина: EnCH₃NH₂CINO₂ClPtCl и EnCH₃NH₂NO₂ClNO₂PtCl. Первый триамин показал при имидореакции, кроме перемены знака вращения на обратный, ненормально высокий коэффициент ρ повышения оптической деятельности, достигающий 29.5. Определить коэффициент ρ имидонверсии второго триамина не удалось ввиду малых углов вращения хлорида.

Настоящее исследование имело целью определить ρ для других метиламиновых соединений, чтобы установить независимость высокого значения этого коэффициента от природы кислотных заместителей и геометрического строения молекулы. Триамин, вновь разделенный нами, геометрически изомерен с первым триамином. На метиламиновых соединениях обнаружено полное изменение всех оптических постоянных при переходе от одного геометрического изомера к другому, характерное и для амиачных триаминов. Так, знаки нерастворимой комбинации у обоих геометрических изомеров разные, величина вращения для триамина 1 равна $M_D = \pm 8$, а для граневого изомера, разделенного нами, ± 13.4 ; получались также разные коэффициенты дисперсии, и ρ для граневого триамина оказалось равным 7.26 вместо 29.5 для изомера 1. Повторение опытов разделения второго триамина подтвердило данные, полученные прежде: так, ранее было получено $(M)_D^{\text{хлорид}} = -2^\circ$, $(M)_D^{\text{амид}} = 13$; $\rho = 6.5$. Вновь полученные цифры: $(M)_D^{\text{хлорид}} = 1.93^\circ$; $(M)_D^{\text{амид}} = -14.0^\circ$; $\rho = 7.25$. Факт успешного разделения на антиподы этих трех метиламиновых соединений указывает на полное стереохимическое тождество продуктов взаимодействия амиака и метиламина с комплексами четырехвалентной платины. Подчинение метиламиновых комплексов теории трансвлияния, найденное ранее, получает уже бесспорное стереохимическое подтверждение. Наличие высокого значения коэффициента ρ для метиламина может быть использовано для определения места отщепления протона у соединений, содержащих одновременно амиак и метиламин во внутренней сфере. Возможно, что путем определения ρ можно будет всегда отличать имидореакцию от амидореакции.

Экспериментальная часть

Соединение EnNH₃NO₂CINO₂PtCl описано ранее. Мы вели синтез в точном соответствии с прописью через промежуточные соединения K₂[PtNO₂Cl₃], EnNO₂ClPt, EnNH₃NO₂PtCl, EnNH₃NO₂Cl₂PtCl. Здесь, как и в дальнейшем, мы пользуемся способом написания структурных формул

в строку, предложенным ранее (1). Все эти соединения выделялись в индивидуальном виде, перекристаллизовывались для очистки, если в этом была необходимость, и анализировались, чаще всего на внешний Cl', общий Cl' и Pt. Данных анализов мы не приводим, так как они полностью отвечают принятым формулам и прежним данным, за исключением лишь одного случая, а именно: амиду $\text{EnNH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}$ был приписан состав $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$. Однако наши данные, основанные на нескольких опытах получения этого амида, не подтвердили наличия воды в этом соединении. Это расхождение, вероятно, объясняется тем, что в старой работе, еще не зная свойств амида, опасались избытка щелочи, и поэтому возможно, что к амиду было примешано основание $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtOH}$.

Разделение на антиподы было осуществлено кристаллизацией кислой виннокислой соли. 9.12 г амида были растворены в 60—70 мл воды, содержащей 3.74 г винной кислоты. Через несколько дней от раствора была отсогана 1-я фракция выделившихся бесцветных кристаллов, имеющих под микроскопом призматически-игольчатый вид; вес 1-й фракции 5.0 г. Знак менее растворимой комбинации (+).

Анализ $d\text{-EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}$ - $d\text{-C}_4\text{H}_5\text{O}_6$ показал:

0.040632 г дали платины 0.014468 г; % Pt — 35.62, теория — 35.57%.

0.035514 г 0.012598 г; % Pt — 35.47; теория — 35.57%.

Определение вращательной способности:

Навеска 0.3900 г: $v = 13$ мл; $l = 1.5$ дм; $t = 17^\circ$; $\alpha_C = +0.45^\circ$; $\alpha_D = +0.615^\circ$; $\alpha_E = +0.773^\circ$; $\alpha_F = +1.03^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2.28^\circ$; $c = 3.0$; $(\alpha)_D = +13.67^\circ$; $(M)_D = +75.03$.
 $\alpha_C = +0.067^\circ$; $\alpha_D = +0.04^\circ$; $\alpha_E = -0.03^\circ$.

К раствору было прибавлено 0.8 мл 10% раствора NaOH:

0.036100 г дали платины 0.017693 г; % Pt — 4%.01; теория — 48.95%.

Часть 1-й фракции тартрата была обработана щелочью, полученный амид для очистки растворен в HCl и осажден повторно NaOH.

Анализ $\text{EnNH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}$ показал:

Определение вращательной способности:

Навеска 0.2989 г амида, $v = 17.3$ мл воды, содержащей теоретическое количество плюс небольшой избыток HCl; $l = 2.0$ дм; $t = 17.5^\circ$; $\alpha_C = +0.24^\circ$; $\alpha_D = +0.35^\circ$; $\alpha_E = +0.473^\circ$; $\alpha_F = +0.64^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2.66$; $C_{\text{хлор}} = 1.88$; $\alpha_D^{\text{хлор}} = +9.31^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = +40.52^\circ$.

К раствору было прибавлено 0.35 мл 10% раствора NaOH:

$\alpha_C = -0.24^\circ$; $\alpha_D = -0.35^\circ$; $\alpha_E = -0.48^\circ$; $\alpha_E/\alpha_F = 2.0$; $C = 1.69$; $(\alpha)_D^{\text{амил}} = -10.33^\circ$; $(M)_D^{\text{амил}} = -41.3$; $\rho = 1.02$.

В щелочном растворе, в отличие от кислого, вращение исчезает через несколько часов. К другой части тартрата была прибавлена 10% HCl, и раствор оставлен упариваться при комнатной температуре. Через несколько дней были получены хорошо образованные кристаллы d -хлорида, показавшие, однако, несколько меньшее вращение, вероятно, вследствие частичной рацемизации.

Анализ $d\text{-EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtCl}$ показал:

0.043650 г дали платины 0.019540 г; % Pt — 44.77; теория — 44.85%.

Определение вращательной способности:

Навеска 0.4343 г хлорида; $v = 13$ мл; $l = 1.5$ дм; $t = 18^\circ$; $\alpha_C = 0.24^\circ$; $\alpha_D = +0.36^\circ$; $\alpha_E = +0.49^\circ$; $\alpha_F = +0.64^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2.66$; $C_{\text{хлор}} = 3.34$; $(\alpha)_D^{\text{хлор}} = +7.19^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = +31.30$.

К раствору было прибавлено 0.5 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = -0.33^\circ; \alpha_D = -0.45^\circ; \alpha_E = -0.64^\circ; \alpha_F/\alpha_C = 1.94; C_{\text{амид}} = 2.95; \alpha_D^{\text{амид}} = -10.17^\circ;$$

$$(M)_D^{\text{амид}} = 40.56^\circ; \rho = 1.29.$$

Из маточного раствора после отбора из него еще одной фракции кристаллов прибавлением щелочи не удалось осадить амида, однако при упаривании подкисленного HCl раствора при комнатной температуре удалось получить хлорид второго антипода, хотя, повидимому, с примесью рацемата.

Анализ *l*-EnNH₃NO₂CINO₂PtCl показал:

0.074614 г дали платины 0.033383 г; % Pt — 44.74; теория — 44.85%.

Определение вращательной способности:

$$\text{Навеска } 0.4560 \text{ г хлорида; } v = 17 \text{ мл; } l = 2.0 \text{ дм; } t = 18.5^\circ; \alpha_C = 0.33^\circ; \alpha_D = -0.41^\circ;$$

$$\alpha_E = -0.523^\circ; \alpha_F = -0.775; \alpha_F/\alpha_C = 2.35; C_{\text{хлор}} = 2.68; (\alpha)_D^{\text{хлор}} = -7.65; (M)_D^{\text{хлор}} = 33.30.$$

К раствору было прибавлено 0.5 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = +0.348; \alpha_D = +0.476^\circ; \alpha_F = +0.695^\circ; \alpha_E/\alpha_C = 2.0; C_{\text{амид}} = 2.39; \alpha_D^{\text{амид}} = +9.96^\circ;$$

$$(M)_D^{\text{амид}} = +39.72^\circ; \rho = 1.19.$$

Так как раньше все определения были произведены с хлоридами, то, желая показать, что природа внешнесферного иона, в случае триаминов, не отражается в заметной степени на величине ρ , нами были получены и нитраты разделенного нами триамина, причем получены они не из активных хлоридов, а непосредственно из виннокислых солей.

Как видно из данных измерений, ρ для нитратов — величина того же порядка, что и для хлоридов.

Анализ *d*-EnNH₃NO₂CINO₂PtNO₃ показал:

Навеска 0.027834 г дала платины 0.011764 г; % Pt — 42.27; теория — 42.28%.

Определение вращательной способности:

$$\text{Навеска } 0.6693 \text{ нитрата; } v = 17 \text{ мл; } l = 2.0 \text{ дм; } t = 19^\circ; \alpha_C = +0.44^\circ; \alpha_D = +0.595;$$

$$\alpha_E = +0.775^\circ; \alpha_F = +1.10^\circ; \alpha_F/\alpha_C = 2.50; C_{\text{нитрат}} = 3.94; \alpha_D^{\text{нитрат}} = +7.55^\circ; (M)_D^{\text{нитрат}} =$$

$$= +34.87^\circ.$$

К раствору было прибавлено 0.7 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = -0.50^\circ; \alpha_D = -0.72^\circ; \alpha_E = -1.01^\circ; \alpha_E/\alpha_C = 2.0; C_{\text{амид}} = 3.27; \alpha_D^{\text{амид}} =$$

$$= -11.01^\circ; (M)_D^{\text{амид}} = -43.91^\circ; \rho = 1.25.$$

l-EnNH₃NO₂CINO₂PtNO₃. Из маточного раствора тартрата прибавлением 10% HNO₃ и упариванием при комнатной температуре был получен нитрат второго антипода; однако ввиду довольно длительного времени упаривания он показал меньшее вращение, вероятно, вследствие примеси рацемата.

Анализ вещества показал:

Навеска 0.034784 г; получено платины 0.014655 г; % Pt — 42.16%; теория — 42.28.

Определение вращательной способности:

$$\text{Навеска } 0.3888 \text{ г нитрата; } v = 12.5 \text{ мл; } l = 1.5 \text{ дм; } t = 19^\circ; \alpha_C = -0.18^\circ; \alpha_D = -0.25^\circ$$

$$\alpha_E = -0.31^\circ; \alpha_F = -0.44^\circ; \alpha_F/\alpha_C = 2.45; C_{\text{нитрат}} = 3.11; \alpha_D^{\text{нитрат}} = -5.36^\circ; (M)_D^{\text{нитрат}} =$$

$$= -24.75^\circ.$$

К раствору было прибавлено 0.4 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = +0.19^\circ; \alpha_D = 0.30^\circ; \alpha_E = +0.38^\circ; \alpha_E/\alpha_C = 2.0; C_{\text{амид}} = 2.60; (\alpha)_D^{\text{амид}} = +7.69^\circ;$$

$$(M)_D^{\text{амид}} = +30.67^\circ; \rho = 1.24.$$

$\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtCl}$. Получение этой соли мы вели по ранее данной прописи. Промежуточные соединения: $\text{K}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_3$, EnNO_2ClPt , $\text{EnCH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ выделялись нами в индивидуальном виде, перекристаллизовывались, если в этом была необходимость, и анализировались. Следует указать, что когда мы попытались упростить работу и, не выделяя из раствора $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$, подвергли непосредственно полученный раствор окислению хлором, то, вместо ожидаемого желтого кристаллического вещества, было получено вишнево-красное кристаллическое вещество. При растворении в воде оно дало желтый раствор, из которого при упаривании на водяной бане осело то же вещество.

Анализ вещества показал:

$$\% \text{ Pt} = 49.07; \% \text{ Cl}_{\text{общ.}} = 18.53 \text{ (спекание с содой)}, \% \text{ Cl}_{\text{внешн.}} = 8.96, \% \text{ N}_{\text{внутр.}} = 2.86. \text{ Отношение Pt : Cl}_{\text{общ.}} : \text{Cl}_{\text{внешн.}} : \text{N}_{\text{внутр.}} = 1.00 : 2.07 : 1.00 : 0.81.$$

Определение электропроводности (любезно выполненное М. М. Якшиным) дало следующие результаты (молекулярный вес, на основании содержания платины 49.07%, принят для расчета молекулярной электропроводности μ равным 400):

v	250	500	1000	2000
μ	95.4	104.7	114.7	113

Электропроводность заметно росла во времени.

Таким образом, возможно, что это вещество следует отнести к числу малоисследованных веществ, полученных и другими авторами (2,3) при окислении соединений Pt^{II} до Pt^{IV} . В дальнейшем мы отказались от подобных „упрощений“ и получение амида удавалось безотказно.

r- $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtCl}$ осел в виде хорошо образованных кристаллов, которые и были измерены в лаборатории Г. Б. Бокий. Нам были сообщены следующие данные: кристаллы двуосные, отрицательные:

$$N_g = 1.750; N_m = 1.740; N_p = 1.67; 2V = -40^\circ.$$

Разделение на оптические антиподы было осуществлено кристаллизацией кислой виннокислой соли. 6.4 г имида были растворены в 25 мл воды, содержащей 2.4 г винной кислоты. Вскоре стали оседать бесцветные, иглообразные кристаллы. Через сутки была отделена от раствора 1-я фракция в количестве 2.5 г. Она была пущена на перекристаллизацию из 20 мл воды, упариванием при комнатной температуре. Знак менее растворимой комбинации ($-+$):

Анализ *l*- $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt-d-C}_4\text{H}_5\text{O}_6$ показал:

Навеска 0.036106; получено платины 0.012530 г; % Pt = 34.70; теория = 34.67%.

Определение вращательной способности:

$$\text{Навеска } 0.089 \text{ г; } v = 0.5 \text{ мл; } l = 1.25 \text{ дм; } t = 18^\circ; \alpha_C = +0.86^\circ; \alpha_D = +0.133; \alpha_E = +0.163^\circ; \alpha_F = +18^\circ; \alpha_F/\alpha_C = 2.09; C = 1.78; \alpha_D = +5.98^\circ; (M)_D = 3.67^\circ.$$

К раствору было прибавлено 0.3 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = +0.146^\circ; \alpha_D = +0.22^\circ; \alpha_E = +0.29.$$

l- $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtCl}$. Из кислой виннокислой соли при добавлением раствора NaOH был осажден имид, который для лучшей очистки был переосажден из разбавленной HCl.

Анализ этого вещества показал:

Навеска 0.026980 г; получено платины 0.012748 г; % Pt — 47.25; теория — 47.29%.

Определение вращательной способности:

Навеска 0.4831 г имида; $v = 20.5$ мл воды, содержащей теоретическое количество плюс небольшой избыток HCl; $l = 2.0$ дм; $t = 19^\circ$; $\alpha_C = -0.013^\circ$; $\alpha_D = -0.02^\circ$; $\alpha_E = -0.03^\circ$; $\alpha_F = -0.04^\circ$; $C_{\text{хлор}} = 2.56$; $(\alpha)_D^{\text{хлор}} = -0.39^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = -1.75^\circ$.

К раствору было прибавлено 0.6 мл 10% раствора NaOH:

$\alpha_C = +0.08^\circ$; $\alpha_D = +0.13^\circ$; $\alpha_E = +163^\circ$; $\alpha_E/\alpha_C = 2.04$; $C_{\text{имида}} = 2.29$; $(\alpha)_D^{\text{имида}} = +2.84^\circ$; $(M)_D^{\text{имида}} = +11.72^\circ$; $\rho = 6.7$.

Имид, полученный из 2-й фракции кислой виннокислой соли, дал следующие результаты:

Навеска 0.1933 г имида; $v = 20.3$ мл (воды + HCl); $l = 2.0$ дм; $t = 19^\circ$; $\alpha_D = -0.01^\circ$; $\alpha_E = -0.02^\circ$; $\alpha_F = -0.03^\circ$; $C_{\text{хлор}} = 1.03$; $\alpha_D^{\text{хлор}} = -0.49^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = -2.20^\circ$.

К раствору было прибавлено 0.5 мл 10% раствора NaOH:

$\alpha_C = +0.05^\circ$; $\alpha_D = +0.073^\circ$; $\alpha_E = +0.105^\circ$; $\alpha_E/\alpha_C = 2.10$; $C_{\text{имида}} = 0.93$; $\alpha_D^{\text{имида}} = +3.92^\circ$; $(M)_D^{\text{имида}} = +16.20^\circ$; $\rho = 7.36$.

d-EnCH₃NH₂NO₂CINO₂PtCl. Из маточного раствора кислой виннокислой соли, после отделения трех фракций кристаллов прибавлением раствора NaOH был осажден имид второго антипода и перекристаллизован точно таким же путем, как и первый.

Анализ этого вещества показал:

Навеска 0.027322 г; получено платины 0.012932 г; % Pt — 47.33; теория — 47.29%.

Определение вращательной способности:

Навеска 0.2583 г имида; $v = 10$ мл (воды + HCl); $l = 1.25$ дм; $t = 19^\circ$; $\alpha_D = +0.015^\circ$; $\alpha_E = 0.023^\circ$; $\alpha_F = +0.032^\circ$; $C_{\text{хлор}} = 2.81$; $\alpha_D^{\text{хлор}} = +0.43^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = +1.93^\circ$.

К раствору было прибавлено 0.4 мл 10% раствора NaOH:

$\alpha_C = -0.077^\circ$; $\alpha_D = -0.105^\circ$; $\alpha_E = -0.16^\circ$; $\alpha_E/\alpha_C = 2.08$; $C_{\text{имида}} = 2.48$; $\alpha_D^{\text{имида}} = -3.39^\circ$; $(M)_D^{\text{имида}} = -14.00^\circ$; $\rho = 7.25$.

Несмотря на малые величины наблюденных углов для хлоридов, мы полагаем, что разделение нам удалось осуществить; в этом нас убеждают не только величины наблюденных углов для имидов, которые лежат уже далеко от пределов ошибок опыта (мы полагаем возможным отсчитывать углы для D-линий с точностью $0.005 \pm 0.01^\circ$), но и то постоянство значений $(M)_D$ и ρ , которое нами было получено при измерении шести отдельных фракций, а с параллельными измерениями — в 10 случаях. Величина $(M)_D$ хлорида колебалась в пределах от 1.75 до 2.30° $(M)_D$ имида от 11.7 до 16.5° и ρ — от 6.7 до 7.4.

EnNO₂CICH₃NH₂CIPtCl + 1½H₂O. Получение этой соли шло через промежуточные соединения EnNO₂CIPt, EnNO₂Cl₃Pt, EnNO₂CICH₃NHCIPt, описанные в указанной выше статье. Там же указано, что кристаллизация виннокислой соли не удалась. Мы повторили эти опыты и также без успеха. Разделение на оптические антиподы было осуществлено при помощи аммоний-*d*-α-бромкамфорсульфоната. При этом мы воспользовались методом, впервые предложенным Попом и Пичи (4), т. е. вводили лишь 50% необходимого количества бромкамфорсульфоната. В последнем из наших опытов мы ввели лишь 40%, после отбора осадка

ввели еще 30%, а затем уже выделили из маточного раствора второй антипод.

Знак менее растворимой комбинации (++).

Анализ d -En $\text{NO}_2\text{CICH}_3\text{NH}_2\text{ClPt}-d\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrOSO}_3$ показал следующие результаты:

Навеска 0.033555 г; получено платины 0.008765 г; % Pt — 26.12; теория — 27.37%.

Навеска 0.044530 г; получено платины 0.011735 г; % Pt — 26.29; теория — 27.37%.

Определение вращательной способности.

Навеска 0.0933 г; $v = 30$ мл; $l = 2.0$ дм; $t = 1.85^\circ$; $\alpha_C = +0.17^\circ$; $\alpha_D = +0.23^\circ$; $\alpha_E = +0.30^\circ$; $\alpha_F = 0.36^\circ$; $C = 0.31$; $\alpha_D = +37.1^\circ$; $(M)_D = +264.5$.

К раствору было прибавлено 0.2 мл 10% раствора NaOH.

$\alpha_C = +0.08^\circ$; $\alpha_D = +0.126^\circ$; $\alpha_E = +0.18^\circ$; $\alpha_F \approx +0.22^\circ$.

$d = \text{EnNO}_2\text{CICH}_3\text{NH}_2\text{ClPtCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Осадок бромкамфорсульфоната этого триамина был обработан щелочью, полученный имид растворен в разбавленной HCl и вновь осажден щелочью.

Анализ показал:

Навеска 0.036636 г потеряла в весе 0.001470 H_2O (2 часа при 110°); % $\text{H}_2\text{O} = 4.00$; теория — 4.28%.

Навеска 0.036637 г; получено платины 0.017086 г; % Pt — 46.64; теория — 46.34%.

При определении вращательной способности мы столкнулись с такими трудностями: малые углы вращения для хлорида и малая растворимость имида в воде, что заставило нас прибегнуть к дополнительным разбавлениям.

Навеска 1.2094 г имида; $v = 16.94$ мл (вода + HCl); $l = 2.0$ дм; $t = 19.6^\circ$; $\alpha_C = +0.045^\circ$; $\alpha_D = +0.06^\circ$; $\alpha_E = 0.08^\circ$; $\alpha_F = 0.10^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2.22$; $C_{\text{хлор}} = 7.89$; $\alpha_D^{\text{хлор}} = +0.38^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = +1.77^\circ$.

Раствор был разбавлен до $C = 2.63$; $l = 2.0$ дм; $\alpha_C = +0.02^\circ$; $\alpha_D = +0.027^\circ$; $\alpha_E = +0.035^\circ$; $\alpha_D^{\text{хлор}} = +0.38^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = +1.77$.

Однако и в этом растворе при прибавлении щелочи началась кристаллизация имида. Раствор был разбавлен до $C_{\text{хлор}} = 1.31$, $l = 20$ дм. Отсчет для хлорида уже стал невозможен. К 30 мл раствора было прибавлено 2 мл 10% раствора:

$\alpha_C = -0.055^\circ$; $\alpha_D = -0.075^\circ$; $\alpha_E = -0.11^\circ$; $\alpha_E/\alpha_C = 2.00$; $C_{\text{имида}} = 1.23$; $\alpha_D^{\text{имида}} = -3.05^\circ$; $M_D^{\text{имида}} = -12.85$; $\rho = 7.26$.

Параллельные опыты дали результаты, близкие к указанным.

l -En $\text{NO}_2\text{CICH}_3\text{NH}_2\text{ClPtCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Из маточных растворов прибавлением 10% раствора NaOH не удалось высадить имида второго антипода, но изменение вращательной способности его от прибавления щелочи несомненно указывало на наличие последнего в растворе. В последнем опыте по разделению мы оставили фильтрат хлорида упариваться при комнатной температуре после указанной выше обработки 40 и затем 30% необходимого по расчету бромкамфорсульфоната. Были получены прекрасно образованные кристаллы хлорида второго антипода.

Анализ показал:

Навеска 0.033700 г потеряла в весе 0.001890 г H_2O (2 часа при 110°); % $\text{H}_2\text{O} = 5.61$; теория — 5.8%.

Навеска 0.033700 г; получено платины 0.014160 г; % Pt — 42.02; теория — 41.92%.

Определение вращательной способности:

Навеска 0.7215 г хлорида; $v = 12$ мл; $l = 1.5$ дм; $t = 18.5^\circ$; $\alpha_C = -0.21^\circ$; $\alpha_D = -0.26^\circ$; $\alpha_E = -0.326^\circ$; $\alpha_F = -0.443^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2.11$; $C_{\text{хлор}} = 6.01$; $(M)_D^{\text{хлор}} = -2.88^\circ$; $(M)_D^{\text{хлор}} = -13.4^\circ$.

Было взято 2 мл этого раствора и прибавлено 10 мл воды и 0.5 мл 10% раствора NaOH:

$$\alpha_C = +0.19; \alpha_D = +0.29; \alpha_E = +0.38; \alpha_F = +0.60; \alpha_{F/C} = 3.33; C_{имид} = 0.87;$$

$$\alpha_D^{имид} = +22.22^\circ; (M)_D^{имид} = +93.61^\circ; \rho = 7.00.$$

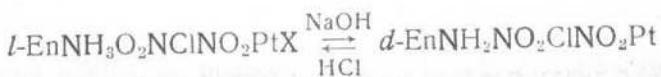
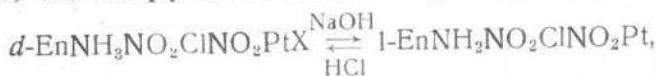
Столь значительную разницу, полученную в величинах вращения для обоих антиподов, следует, повидимому, объяснить наблюдающимся исчезновением вращения в щелочном растворе. Специально поставленный опыт показал, что особенно быстро это происходит в первое время после прибавления щелочи, а так как при выделении второго антипода мы имели дело с почти нейтральным, слегка кислым раствором, то, очевидно, этим и следует объяснить полученную разницу.

Выводы

1. Разделен на оптические антиподы триамин состава $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtX}$.

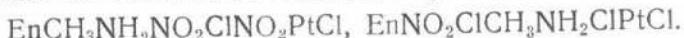
2. Определена вращательная способность и вращательная дисперсия соединений: d - $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}-d$ - $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$; $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtCl}$; $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtNO}_3$; $\text{EnNH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}$.

3. Показано, что коэффициент амидоинверсии ρ для реакций



имеет значение в среднем около 1.2.

4. Разделены на оптические антиподы триамины состава



5. Определена вращательная способность и вращательная дисперсия соединений: $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{Pt}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$;



6. Найдено, что коэффициент имидоинверсии больше, чем у амиачных аналогов этих соединений, и достигает в среднем значения порядка 7 и знак менее растворимой комбинации противоположен таковому у амиачных аналогов.

Поступило в редакцию 15 февраля 1943 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Черняев. Изв. Инст. платины, 6, 40 (1928).
2. И. Черняев. Там же 4, 243 (1926); 5, 402 (1927).
3. И. Черняев. Там же 8, 37 (1831).
4. Л. Чугаев. С. Р. 160, 840 (1916); С. Р. 161, 699 (1916); Z. anorg. Chem. 137, 1 (1924).
5. A. Grünberg. Z. anorg. Chem. 138, 333 (1924).
6. A. Grünberg, Staegmann. Там же 193, 193 (1930); ЖФХ 4, вып. 2, 204 (1933).
7. И. Черняев, Вальденберг. Изв. Инст. платины 11, 21 (1933).
8. Л. Чугаев, И. Черняев. Изв. Инст. платины 7, 124 (1929).
9. И. Черняев, А. Бабаева. Изв. Инст. платины 13, 59 (1936).
10. W. Ropé. S. Peachy, J. Chem. Soc. 75, 1066 (1899).