

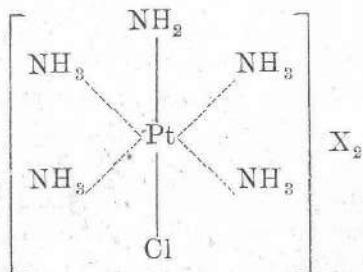
~~О новом ряде ацидо-амидо-тетраминовых производных четырехвалентной платины.~~

Л. А. Чугаева.

В тесной связи с описанными в предыдущей статье платинопентаминовыми солями стоит открытый совсем недавно новый ряд комплексных солей четырехвалентной платины, который на основании всего до сих пор известного фактического материала, приходится признать за соли плати-амидо-хлор-тетрамина, приписав им координационное строение



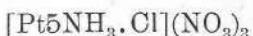
или в развернутом виде:



Соединения, принадлежащие к этому ряду, образуются при действии едких щелочей или аммиака на хлорпентаминовые соли. При этом продукт реакции часто выделяется в виде относительно трудно растворимого осадка. Так как этот осадок растворяется в избытке щелочи и в то же время мало растворим в аммиаке, то этим последним предпочтительнее пользоваться для preparативных целей. Выход обычно близок к теоретическому.

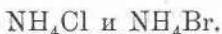
Рис.

Хлористый амидо-хлор-пентамин получается всякий раз, когда в раствор какой-либо соли хлоро-пентаминового ряда вводятся одновременно, ионы хлора и гидроксила в достаточной концентрации. Так, напр., это соединение выделяется, если к насыщенному на холода раствору нитрата



или к раствору соответственной уксуснокислой соли прибавить хлористого аммония и аммиака. Если в этом случае вместо хлористого аммония взять бромистый аммоний, то получается бромид того же ряда $[\text{Pt}_4\text{NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}] \text{Br}_2$, обладающий совершенно аналогичными свойствами.

Равным образом только что упомянутые хлорид и бромид выделяются в кристаллическом состоянии, если к насыщенному водному раствору их прибавить соответственно



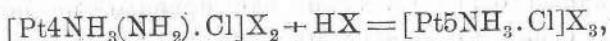
Все эти реакции подтверждают, что мы имеем здесь дело с солями не полученного в свободном виде комплексного основания $\left[\text{Pt}_4\text{NH}_3\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}} \right] (\text{OH})_2$, характеризующегося комплексным катионом $[\text{Pt}_4\text{NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+++}$.

Для получения нитрата $[\text{Pt}_4\text{NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}] (\text{NO}_3)_2$, отличающегося более значительной растворимостью в воде, обрабатывают азотнокислую соль плати-хлор-пентамина кипящим аммиаком и охлаждают полученную жидкость.

Соли плати-амидо-хлор-тетрамина как в растворе, так и в твердом состоянии, отличаются желтым цветом, который особенно ясно заметен на сравнительно легче растворимых членах этого ряда, напр., на нитрате, ацетате и др. Достаточно, напр., к насыщенному раствору нитрата хлорпентамина прибавить аммиака, чтобы желтая окраска стала ясно заметной.

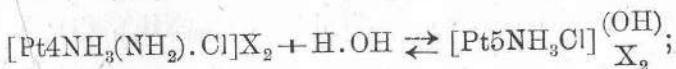
Характерным свойством этих солей должно считать их отношение к кислотам. Растворы их обладают сильно щелочной реакцией. С индикаторами типа метилоранжа они превосходно титруются как одноэквивалентные основания. С фенолфталеином, однако, конец реакции не резок, и потому следует признать, что по силе основной функции эти соединения уступают

извести и бариту. Как уже было упомянуто выше, кислоты присоединяются к ним согласно схеме:



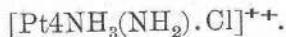
при чем амидная группа превращается в молекулу амиака, а валентность комплексного катиона повышается на одну единицу.

Такое отношение солей ряда $[\text{Pt4NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{X}_2$ показывает, что в водном растворе они частью подвергаются гидратации по уравнению:

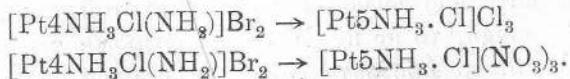


при чем щелочная функция и обуславливается присутствием гидроксила в образующейся при гидратации основной соли.

Весьма существенным пунктом в конституции амидо-хлорпентаминовых солей является то обстоятельство, что в молекуле их содержится один атом галоида, прочно связанный с атомом платины и входящий в состав комплексного катиона



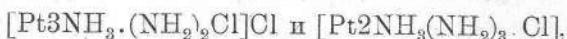
Это тот самый атом хлора, который входит в катион хлорпентаминовых солей и сохраняется со своими характерными функциями при переходе к амидо-хлор-тетраминовому ряду. Такой вывод с несомненностью вытекает из целого ряда согласных между собой фактов. Так, обрабатывая бромид *амидо*-хлортетраминового ряда соляной кислотой, мы получаем хлорид хлорпентаминовой соли; равным образом обрабатывая тот же бромид азотной кислотой, получаем нитрат хлорпентамина:



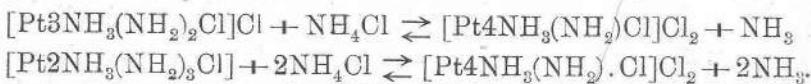
Вообще, какую бы соль амидо-хлор-тетрамина мы не взяли, неизменно при обработке кислотами в полученном продукте остается 1 атом прочно связанного хлора, и представляется совершенно ясным, что в процессе отнятия элементов кислоты HX из молекулы ацидопентаминовой соли в молекулу амидо-хлор-тетраминовой соли, этот атом хлора участия не принимает.

Факт существования подобного рода соединений представляется весьма интересным, особенно если принять во внимание, что типичные основные соли, как правило, не показывают щелочных свойств и, вообще, происходят от слабых оснований.

Легкая растворимость амидо-хлор-тетраминовых солей в едких щелочах указывает на то, что они под влиянием избытка гидроксильных ионов, повидимому, подвергаются еще более глубокому изменению. По аналогии можно предположить, что при этом продолжается переход молекул амиака в амидные группы и образование ряда соединений:



из которых последнее теоретически должно уже быть не электролитом. Опыт показывает, что прибавление к щелочному раствору, содержащему эти гипотетические соединения, хлористого аммония влечет за собой обратное образование хлористого амидо-хлортетрамина. Таким образом мы имеем здесь дело с процессами обратимыми. Именно согласно нашей гипотезе:



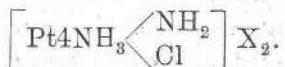
Обратимость эта, однако, имеет предел, так как постепенно протекает другой необратимый процесс, сопровождающийся гидролизом и замещением хлора гидроксильной группой.

Эта реакция, как мы уже видели выше, позволяет перейти от солей хлорпентаминового к солям оксипентаминового ряда.

Если сопоставить исключительную прочность связи внутрирадикального хлора, с атомом платины, проявляющуюся в кислой среде с относительно легкой подвижностью той же связи в присутствии щелочей, то не исключается возможность причинной зависимости этого обстоятельства от предположенных нами последовательных превращений, претерпеваемых комплексным катионом $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]^{++}$ при действии избытка гидроксильных ионов. На самом деле при постепенной замене молекул NH_3 амидными группами должна получаться „металличность“ катиона, а вместе с тем возможно и соответственное изменение функции хлора, находящегося в первой сфере атома платины.

Часть экспериментальная.

Соли амидо-хлор-пентамина.



Хлористая соль $[\text{Pt.4NH}_3(\text{NH}_2).\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

К сказанному выше относительно получения этой соли из $[\text{Pt5NH}_3.\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и аммиака ничего нельзя прибавить. Промытая ледяной водой, спиртом и эфиром, она является аналитически чистой:

Навеска 0,1507 гр.: 0,0762 гр. Pt.

Навеска 0,1580 гр.: 0,0800 гр. Pt.

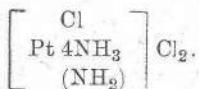
Навеска 0,1651 гр.: 0,0834 гр. Pt.

Навеска 0,1544 гр.: 0,0425 гр. Cl (титрованием по Фольгарду после предварительного плавления с содой).

Навеска 0,1604 : 0,0443 гр. Cl.

Навеска 0,1714 : 0,0472 гр. Cl.

Вещество ничего не теряет при нагревании до 100° в течение 3 часов



Вычислено % Pt 50,60 Cl 27,58.

Найдено % I 50,56 Cl I 27,55.

II 50,63 Cl II 27,63.

III 50,51 Cl III 27,51.

Для водной (основной) соли $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]_{\text{Cl}_3}^{\text{OH}}$ требуется 48,57 % Pt и 26,35 % Cl, и потому можно считать доказанным, что действие щелочей на хлорпентаминхлорид сопровождается отщеплением воды от образующегося промежуточного продукта гидролиза.

При титровании амидо-хлорида $1/10$ н. HCl в присутствии метилоранжа получились следующие результаты:

Навеска	Количество потраченной HCl.	Количество HCl в % от взятого хлорида	Теоретический % HCl.
0,1353 гр.	0,0131 гр.	9,67	9,46
0,1970 гр.	0,0188 гр.	9,52	"
0,1798 гр.	0,0173 гр.	9,64	"
0,1365 гр.	0,0131 гр.	9,58	"

Таким образом для нейтрализации $[Pt4NH_3(NH_2)_2Cl]Cl_2$ на каждую молекулу этого соединения потребляется 1 грамм эквивалент кислоты.

Вещество несколько растворимо в воде, и растворы его окрашиваются фенолфталеином в ярко-красный цвет. При нагревании с разбавленными едкими щелочами с последующим подкислением раствора образуются соли гидроксо-пентаминового ряда. Подобный же результат получается при действии цианистого калия и амиака в водном растворе, но окончание реакции в этом случае требует продолжительного времени.

Бромистая соль $[Pt4NH_3(NH_2)_2Cl]Br_2$ по способу получения, свойствам и реакциям весьма близко напоминает только что описанный хлорид. Анализ воздушно-сухого препарата дал такие результаты:

Навеска 0,1538 гр.: 0,0629 Pt.

Навеска 0,2873 гр.: при титрованиишло 6,0 к. с.
 $\frac{1}{10}$ н. HCl (индикатор-метил-оранж.).



Вычислено % Pt 41,12 % HCl 7,68.

Найдено % Pt 40,89 % HCl 7,62.

Растворяя вещество в разбавленной соляной кислоте и осаждая избыток у той же кислоты в концентрированном состоянии легко получить хлористую соль хлорпентамина, а заменяя в этом опыте соляную кислоту азотной — соответствующий нитрат.

Азотнокислая соль $[Pt4NH_3(NH_2)_2Cl](NO_3)_2$.

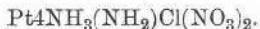
Для получения ее растворяют нитрат хлорпентамина в возможно меньшем количестве кипящего 5—10% амиака и

полученную жидкость, окрашенную в ясно желтый цвет, охлаждают до кристаллизации. Дальнейшие количества кристаллов могут быть получены прибавлением к маточному раствору чилийской селитры. Вещество выделяется из теплого раствора в бледно-желтых коротких призмах.

Для анализа был взят препарат, тщательно отжатый между листами фильтровальной бумаги.

Навеска 0,1702 гр.: 0,0754 гр. Pt.

Навеска 0,2139 гр.: при титровании (индикатор метил-оранж) пошло 4,95 к. с. $1/10$ н. HCl.



Вычислено % Pt 44,48; % HCl 8,29.

Найдено % Pt 44,30; % HCl 8,42.

При действии азотной кислоты обратно получается нитрат хлорпентаминового ряда.

Бромистый амидо-бромтетрамин $[\text{Pt.4NH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Br}] \text{Br}^2$, единственный известный представитель ряда амидо-бром-тетраминовых солей $[\text{Pt.4NH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2] \text{X}_2$, получается действием водного амиака на возможно концентрированный раствор бромистого бромпентамина; выделяется в виде желтого микрокристаллического порошка.

Несколько растворим в воде, которой сообщает щелочную реакцию (окрашивает фенолфталеин в красный цвет). По всем своим свойствам и реакциям бромид, как было указано, представляет полную аналогию с амидо-хлортетраминовыми солями, что и лишает нас необходимости ближе останавливаться здесь на этом предмете.

Анализ воздушносухого препарата дал такие результаты:

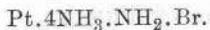
I Навеска 0,1082 гр.: 0,0887 гр. Pt.

II Навеска 0,1501 гр.: 0,1649 гр. AgBr.

III Навеска 0,1258 гр.: при титровании пошло 2,4 к. с. $1/10$ н. HCl
и в той же навеске: 0,0474 гр. Pt.

IV Навеска 0,1238 гр.: 2,50 к. с. $1/10$ н. HCl: 0,0465 гр. Pt.

V Навеска 0,0757 гр.: 9,3 к. с. (15°, 744 мм.).



Вычислено % Pt 37,60 % Br 46,19 % N 13,50 % HCl 7,03.

Найдено % I 37,50 % Br 46,75 % N 14,01 % HCl III 6,96.

Найдено % III 37,68 % HCl IV 7,40.

Найдено % IV 37,71.