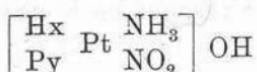


Нитриты платины.

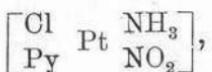
И. И. Черняев¹⁾.

Статья II²⁾.

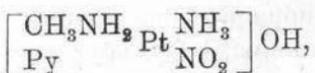
В последнее время мне удалось получить некоторые дополнительные данные в подтверждение результатов моей предыдущей работы). Опытной проверке подверглись главным образом два вывода: I устойчивость последней нитрогруппы и II уменьшение пассивного сопротивления (повышение активности) радикала, стоящего в транс положении к нитрогруппе. При ближайшем исследовании выяснилось, что оба эти положения в полной мере приложимы и к соединениям четырехвалентной платины, несмотря на различие в заряде центрального атома, стереохимической конфигурации и гораздо большей устойчивости заместителей в октаэдре четырехвалентной платины по сравнению с двувалентной. Некоторым подтверждением плоскостной конфигурации молекулы двувалентной платины можно считать то обстоятельство, что мне не удалось раскристаллизовать виннокислые соли основания



на оптически деятельные антиподы, точно также и бромкамфорсульфонаты того же основания дали отрицательный результат. Так как не исключена возможность, что в молекуле двувалентной платины отклонения от плоскостного расположения все-таки имеются и величина их при различных заместителях тоже различна и может достигнуть предела, при котором получится явление раскристаллизации на оптические антиподы, то я получил действием CH_3NH_2 на



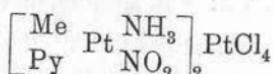
основание



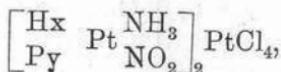
1) Деложено на IV Менделеевском съезде 23 сент. 1925 г.

2) См. „Изв. Плат. И-та“ вып. 4, стр. 243. 1926.

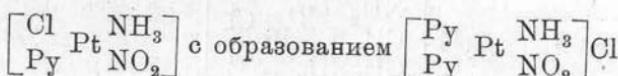
которое и пробую разделить на оптические антиподы. Хлороплатинит его



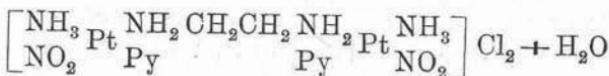
по цвету и кристаллической форме до последней степени похож на хлороплатинит



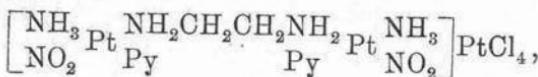
хлорид пока не выделен в твердой фазе. Реакция замещения хлора метиламином совершается с такой же легкостью как и гидроксиламином или аммиаком (см. ст. I). Точно также пирдин способен очень легко заместить хлор в



(хлорид пока не выделен, хлороплатинит обычного вида). Этилендиамин аналогично ранее описанным реакциям замещает два хлора в двух молекулах хлорнитрита образуя соединение

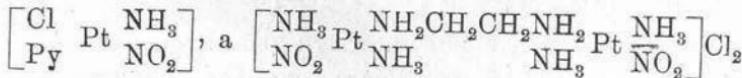


(белый хорошо кристаллизующийся осадок, имеющий около 100° точку плавления с частичным разложением). Обменным разложением с K_2PtCl_4 получается хлороплатинит

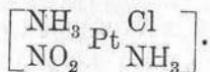


выпадающий сначала в аморфном виде, а потом закристаллизовывающийся в розовые таблички. Что строение этих соединений выражается написанными формулами, с полной несомненностью доказывается действием на хлорид соляной кислоты.

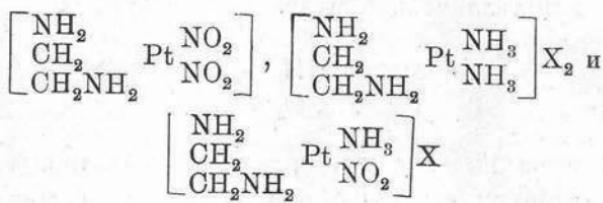
Уже десятипроцентная кислота легко отщепляет этилендиамин образуя исходную соль



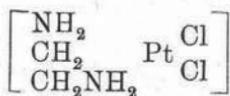
дает в тех же условиях



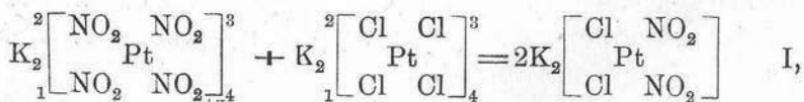
Эта реакция представляет прямое доказательство правила циклов Л. А. Чугаева, так как показывает, что при переходе от соединений этилендиамина цепеобразных к циклическим прочность комплекса чрезвычайно сильно повышается. Соединения



в тех же условиях совершенно не отщепляют этилендиамина, а



не изменяется ни при каких концентрациях соляной кислоты. Замечательно, что замыкание цикла может в комплексах содержащих нитрогруппу, преодолеть ее ослабляющее влияние на противоположный заместитель. В предыдущей статье мною было высказано предположение, что образование цис-диаминных комплексов при действии аминов на Me_2PtX_4 (закономерность Пейроне) зависит от способности кислого заместителя (NO_2 , Cl, Br и т. п.) понижать пассивное сопротивление противоположной группы, причем это понижение не зависит от электрохимического характера ослабляемой группы. Прилагая такое рассуждение к взаимодействию K_2PtCl_4 с $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, получаем любопытный вывод: во-первых должен произойти обмен, во-вторых продукт обмена должен иметь цис-строение (если трансвлияние NO_2 больше трансвлияния хлора). Реакция должна изобразиться таким уравнением:

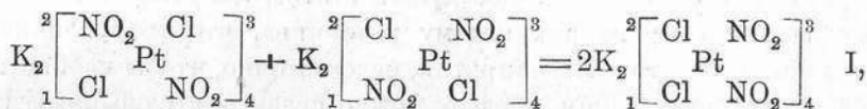


так как в платонитrite могут отойти две нитрогруппы, и если первая нитрогруппа уйдет с места 1, то следующая может уйти только со 2 или 4 места и в обоих случаях должен получиться цис изомер, если же на место ушедших нитрогрупп встанут хлоры, то они чересчур мало по сравнению с нитрогруппой

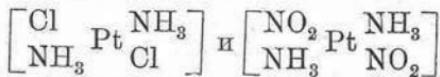
ослабляют противоположный заместитель и в получившейся I соли дальнейшего обмена произойти не может. При действии двух молекул NO_2 на одну молекулу хлорплатинита должен получиться в первый момент изомер транс



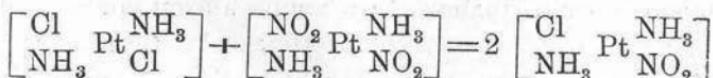
так как если первая нитрогруппа встанет в положение 1, то активным сделается хлор 3 и сюда преимущественно и должна встать вторая нитрогруппа. Однако II конфигурация не может быть стойкой, так как возможна реакция



в силу той же активирующей способности нитрогруппы. В конфигурации I хлоры должны быть активны гораздо более чем в хлорплатините, что и подтверждается действием аммиака. Теоретическое количество аммиака на холодае почти мгновенно дает осадок цис-динитрита, тогда как хлорплатинит при наличии двойного против теории количества аммиака на цело превращается в соль Пейроне через 24 часа. Строение цис для динитрита было проверено по реакции с этилендиамином (см. ст. I). В подтверждение нестойкости второго изомера можно привести тот факт, что Л. А. Чугаеву совместно с В. Г. Хлопиным не удалось получить его несмотря на все попытки (работа не опубликована). Совершенно также рассуждая можно прийти к выводу, что при совместной кристаллизации солей

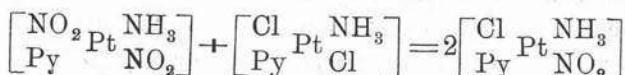


должен легко произойти обмен одного хлора на нитрогруппу несмотря на то, что обе соли принадлежат, по теории А. Вернера, к классу неэлектролитов. Действительно, реакция

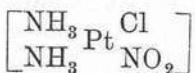


имеет место при простой совместной кристаллизации смеси эквимолекулярных количеств этих комплексов из воды, причем она совершенно необратима, и течет так же быстро, как и

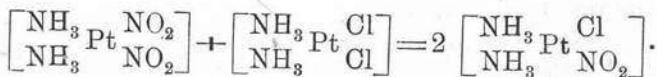
реакция обмена между хлороплатинитом и платонитритом.
Реакция



протекает совершенно таким же образом и такой способ получения нитрохлоридов следует признать наиболее удобным, так как он дает количественные выходы, прост и нитрохлориды получаются совершенно чистыми. Эта способность к обмену приводит к совершенно естественной мысли, что можно, отбросив все объяснения устойчивости последней нитрогруппы, предложенные мной в предыдущей статье, попросту сказать — последняя нитрогруппа потому устойчива, что трансвлияния заместителей, стоящих напротив, недостаточно, чтобы сообщить ей активность. Таким образом можно связать в одно целое не только транс-закономерность Иергенсена и цис-закономерность Пейроне, а также и устойчивость последней нитрогруппы, причем так как одно является следствием другого, то те центральные атомы, которые не дают закономерности Иергенсена, не должны давать и следующих двух явлений. Чтобы окончательно проверить этот способ рассуждения нужно было получить цис-нитрохлорид

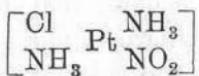


и, после ряда неудачных попыток, его удалось получить по реакции

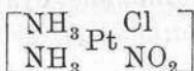


В отличие от транс-изомеров, эта реакция течет типичным комплексным образом и требует для своего окончания 9—10 часов нагревания на водянной бане. Систематическое исследование подвижности хлора в цис-нитрохлориде показало (в полное подтверждение ожиданию теории) чрезвычайную прочность комплексной связи. Подвижность хлора в этом соединении, под микроскопом похожего на желтые кристаллы горного хрусталия, поразительно мала и является совершенно необычной в соединениях двувалентной платины, имеющих, по теории Вернера, хлор во внутренней сфере. Известно, что гидролиз хлористых соединений двувалентной платины, особенно при повышении

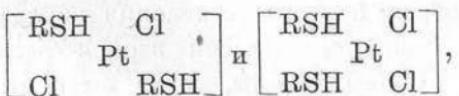
температуры, достигает значительной величины и имеется очень мало соединений, не дающих ляписом в первый момент мути хлористого серебра. Это же соединение мне удавалось нагреванием переводить в раствор ляписа и этот раствор долгое время оставался прозрачным. Если получить нагреванием, примерно, 5% раствор цис-нитрохлорида и, охладивши раствор, прилить ляписа, то никакой мути в первый момент не появляется и лишь через некоторое время появляется опалесценция, а потом постепенно муть и осадок, т. е. признаки типичного комплексного хлора имеются на лице. В совершенно тех же условиях транс изомер



реагирует ионным образом. Замещение хлора аммиаком в изомере цис

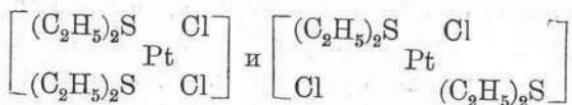


идет также чрезвычайно туго: этот комплекс можно частично перекристаллизовать из водного аммиака, взятого в большом избытке, причем в растворе остается ион $[3\text{NH}_3\text{PtNO}_2]^+$, что доказывает индивидуальность нитрохлорида. Если бы происходило только образование твердого раствора $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ в $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$, то при действии аммиака в растворе должна была получиться смесь $[3\text{NH}_3\text{PtNO}_2]^+x$ и $[4\text{NH}_3\text{Pt}]^{++}x_2$, причем последний ион легко можно было бы обнаружить хлороплатином. Очень чувствительная реакция на соль Пейроне (с крепкой H_2SO_4), предложенная Л. А. Чугаевым, тоже отсутствует. Водные пиридин, этиламин, метиламин, этилендиамин не замещают хлора в комплексе; его можно перекристаллизовывать из означенных растворителей, что указывает на стойкость хлора по отношению вообще к аминам, а не только к ляпису или аммиаку. Любопытно, что в аналогичных изомерных сульфидах платины

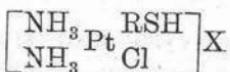


хлор в транс-изомере реагирует с ляписом ионным образом, а в изомере цис показывает функции комплексного хлора. Измененная Аррениусом электропроводность изомеров согласуется

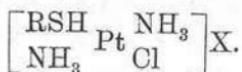
с данными Класона¹⁾, а на комплексных соединениях диэтилсульфида с дихлоридом платины



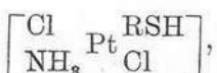
у Л. А. Чугаева совместно с Мальчевским²⁾ результаты получились совершенно сходные: в метильно спиртовом растворе изомер цис не давал осадка с ляписом, а изомер транс реагировал ионным образом. Если формулировать все высказанное таким образом: к внутримолекулярному катализу друг друга (транс-влиянию) способны только радикалы, находящиеся на одной и той же координате Вернеровских фигур, то следует принять из этих данных, что трансвлияние сульфидов не более трансвлияния аммиака. Если же принять во внимание другие данные Класона, то трансвлияние сульфидов оказывается значительно меньшим, чем аммиака. Класон показал, что в соединениях I



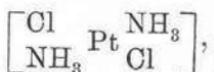
хлор реагирует с ляписом гораздо легче, чем в изомерных II



Обратно этому, соляная кислота из I изомера дает смешанное соединение



а из II соль II основания Рейзе

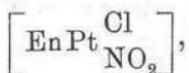


так как в I соединении хлором лабилизован аммиак, а во II меркаптан. Подобным образом те явления в сульфидах платины, для объяснения которых Класон вводил различный способ связи серы с атомом платины, могут быть истолкованы как

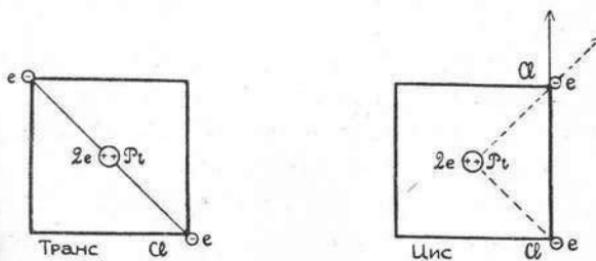
1) Ber. 28—1477; 37—1349; Journ. f. Prakt. ch. N. F. 67, 1.

2) Изв. Пл. Ин. вып. 4, стр. 146 и Л. А. Чугаев „О химическом строении комплексных соединений“ стр. 91.

простое следствие трансвлияния. Замечательно, что совместная кристаллизация цис-солей $[EnPtCl_2]$ и $[EnPt(NO_2)_2]$ не ведет к образованию соединения



а получающиеся при долгом кипячении светло-желтые однородные иголочки представляют смесь обеих солей, которую можно разделить едкими щелочами или аммиаком. Обмен кислых групп, стоящих в цис-положении, не представляет общего правила. (Недавно мне удалось найти общий метод получения цис-нитрохлоридов и, пользуясь им, выделить $[EnPtClNO_2]$. Хлор в нем оказался комплексным. Цвет почти белый. Кристаллическая форма совершенно непохожая на иголочки и химическое поведение совершенно отличное от вышеописанной смеси, дальнейшие подробности в следующей статье).

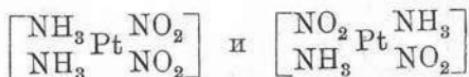


Черт. I.

Объяснения этих странных различий между цис-и трансизомерами (а они, как я надеюсь показать, свойственны всем комплексным соединениям в такой же степени, как октаэдрическая конфигурация и могут уяснить многие факты в этой области) нельзя дать, если исходить из электронных соображений. Сделавши весьма вероятные допущения, что хлоры и нитрогруппы, находясь во внутренней сфере комплекса, сохраняют свой отрицательный заряд и что химическая активность обратно пропорциональна силе притяжения между атомами, неизбежно приходим к выводу, что цис-изомеры должны быть более активны, чем транс. Легко вычислить из чертежа I, что отталкиватальная сила, зависящая от отрицательных зарядов, по закону Кулона для изомера цис (приняв составляющую

в направлении сплошной стрелки), будет в два раза более, чем для транс. Если же принять, что на химическую активность влияет только составляющая по пунктирной стрелке (как и в транс-изомере, имеющая направление нормальное к поверхности атома платины), получается увеличение химической активности для цис-изомера в $\sqrt{2}$ раза. Опытные данные дают не только обратный знак, но и абсолютные величины активности, несоизмеримые друг с другом. Отмечу, что в последнее время Connant¹⁾, исследуя лабилизацию в соединениях углерода, пришел к тому же выводу, а именно, что лабилизация, если она имеет место, не зависит от электрохимического характера лабилизируемого радикала. Повидимому, объяснение этих явлений следует искать в процессе передачи энергии при столкновении молекул и, возможно, что в комплексных соединениях мы имеем иллюстрацию того „Dreierstoss“, идею которого недавно развили Франк и Борн²⁾. По крайней мере можно высказать положение, что присутствие третьего тела радикально меняет активность атома.

Как уже было указано, нитрогруппа, находящаяся в транс-положении не к кислому остатку, аналогична нитрогруппе углеродных нитросоединений, а известно что, например, в нитробензоле нитрогруппа не поддается окислению до азотной кислоты, следовательно, прочно связанная нитрогруппа стойка и относительно окислителей. Значит, нужно было ожидать, что при окислении платины из двувалентного состояния в четырехвалентное последняя нитрогруппа не должна окисляться, кроме того она должна быть еще более стойка, чем в двувалентной платине. Опыт вполне подтвердил это ожидание. Обработка, при нагревании, 10% соляной кислотой, взятой в большом избытке изомерных соединений

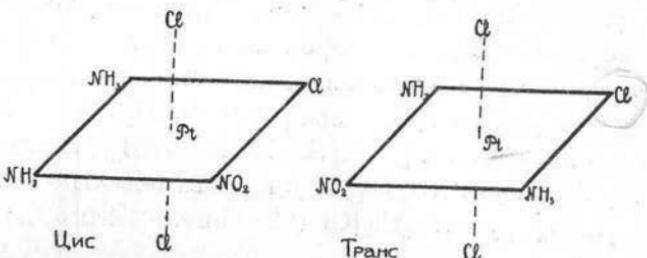


дала две стереоизомерные соли (черт. II). При тех же условиях транс-динитрит $[\text{Py NH}_3 \text{ Pt } 2\text{NO}_2]$ отщепляет тоже только одну нитрогруппу, происходит одновременное окисление атома платины до четырехвалентного состояния и получается желтый

1) Amer. Chem. Journ.-VI-325. 1925

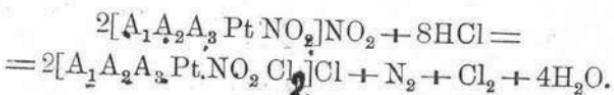
2) Zeitschr. für Phys.-5. 1925.

мелко-кристаллический осадок $[NH_3 Pt NO_2 Cl_3]$. Этой стойкостью последней нитрогруппы я воспользовался для перехода от нитросолей типа Клеве, описанных мною ранее, к нитро-триаминам четырехвалентной платины. Для этого перехода,



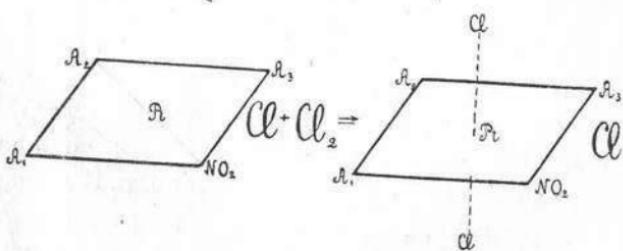
Черт. II.

в зависимости от исходного вещества, можно воспользоваться двумя способами почти одинаково хорошо ведущими к цели. Первый способ состоит в действии соляной кислоты на нитриты оснований Клеве и может быть изображен в общем виде уравнением



Второй — в действии газообразного хлора на растворы хлоридов Клеве по уравнению (черт. III).

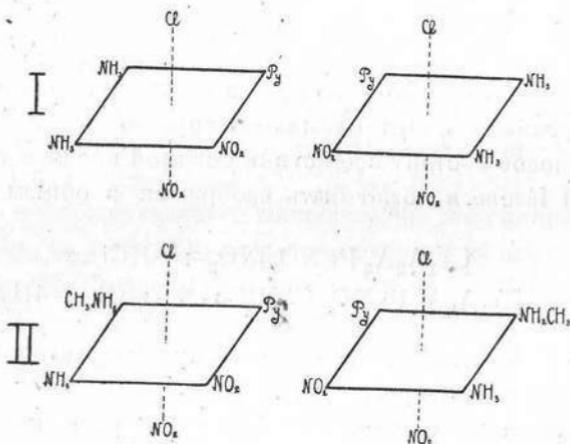
В триаминах, полученных и тем и другим путем, 2 атома хлора, присоединяющиеся к плоскости двувалентной платины,



Черт. III.

становится в транс положение друг к другу, а то плоское кольцо заместителей, которое имелось в двувалентной платине, сохраняет свое прежнее расположение, т. е. конфигурация получающегося триамина в точности соответствует изображенному

на черт. III рисунку. В этом обстоятельстве можно убедиться благодаря тому, что триамины без труда восстанавливаются до исходных солей Клеве, причем перемена аминами места (изомеризации) не наблюдается. Восстановление идет настолько легко, что хлороплатиниты $[A_1 A_2 A_3 Pt NO_2 Cl_2]_2 Pt Cl_4$ в чистом виде пока не удалось получить, так как они, в присутствии растворителя, переходят в смесь хлороплатината калия, вышеописанного хлороплатинита и хлороплатинита нитро соли Клеве. Пока получены следующие триамины: $[3NH_3 Pt NO_2 Cl_2]Cl$ (блестящие желтоватые пластинки); $[2NH_3. Py. Pt. NO_2. Cl_2]Cl$ (белые иглы); $[CH_3 NH_2. NH_3. PyPt NO_2 Cl_2]Cl$ (зеленовато-желтые пластинки); $[C_2H_5 NH_2. NH_3. PyPt NO_2 Cl_2]Cl$ (зеленовато-желтые пластинки).

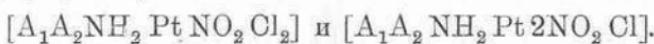


Черт. IV.

Один хлор в этих соединениях легко заместить нитрогруппой, действуя теоретическим количеством $NaNO_2$ на раствор хлоридов. Триаминдинитриты, катионы которых изображены на черт. IV, способны дать две энантиоморфные модификации и могут быть разделены на оптические антиподы. В случае успеха разделения II катиона, возможно будет сравнить знак и величину вращения тех трех стереоизомерных форм, которые можно получить, пользуясь путями получения, описанными ранее, и таким образом исследовать зависимость величины вращения от конфигурации внутренней сферы.

Общей чертой всех полученных мною триаминов, является способность отщеплять одну молекулу соляной кислоты при

действии щелочей и переходит при этом в амидодиамино-соли общей формулы



Реакция всегда сопровождается пожелтением раствора, następuющим моментально после прибавления щелочи, а сами амидосоли представляют желтого цвета кристаллические тела менее растворимые в воде, чем исходные хлориды. (Некоторые из амидодиаминов растворяются в метиловом спирте лучше чем в воде). Все амидосоли, соответствующие вышеупомянутым нитро-и динитротриаминам, кроме $[2NH_3 NH_2 Pt NO_2 Cl_2]$, удалось изолировать в твердой фазе. Таким образом амидореакция, обнаруженная в комплексах двувалентной платины пока только на соединениях гидроксиламина и притом не на всех, для четырехвалентной платины является общим правилом. При обратном приливании кислот, амидосоли, практически моментально, переходят обратно в соли исходных триаминов, причем кислоты требуется точно по уравнению

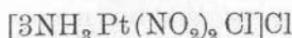


Благодаря изменению цвета их можно титровать кислотой без индикатора¹⁾. Кроме того способность переходить в малорастворимые амидосоли, служит очень удобным средством для перемены анионов в солях триаминов.

Триамин $[3NH_3 Pt NO_2 Cl_2]Cl$ повидимому не представляет исключения из общего правила; при действии крепкой щелочи в концентрированном растворе он тоже дает желтый кристаллический осадок, похожий по внешнему виду на амидосоль, но этот осадок нельзя отмыть от избытка щелочи, ибо он переходит в аморфную желтую массу, иногда принимающую смоловообразный вид — вероятно смесь амида с основанием

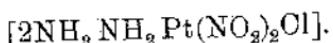


Оба, аморфное и кристаллическое, тела моментально растворяются в кислотах и при действии HCl получается исходный хлорид $[3NH_3 Pt NO_2 Cl_2]Cl$. Вероятность того, что и в этом случае мы имеем ту же самую амидо-реакцию подтверждается еще и тем, что совершенно аналогичный триамин

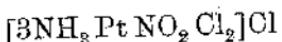


1) Cp. Grünberg. Zeitschr. für anorg. Chemie. B. 138, s. 333. 1924.

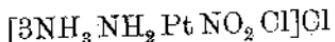
(полученный из предыдущего путем взаимодействия с 1 молекулой NaNO_2) дает, в тех же условиях, нормальный амид



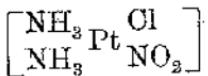
Согласно всему вышесказанному в полученных мной триаминах один хлор должен легко обмениваться на аммиак, ибо против него находится кислая группа. Действительно



уже на холodu от небольшого избытка аммиака переходит в тетрамин $[4\text{NH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, а это соединение с избытком аммиака (или щелочи) дает амидотриамин



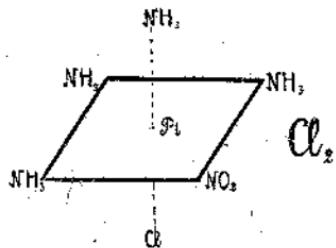
(прекрасно образованные светло-зеленовато-желтые кристаллы). (Факт легкого реагирования триаминного хлора, недавно был проверен мной на соединениях, имеющих совершенно другие группы в аминной части внутренней сферы и вполне подтвержден). Эта особенность триаминов, мне кажется, сильно уменьшает возможность того, что малая подвижность хлора в



зависит от защищающего влияния нитрогруппы, так как в триаминах оба хлора занимают по отношению к нитрогруппе цис-положение, а, следовательно, такое влияние обнаружилось бы.

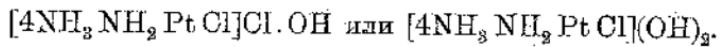
Оба соединения, амид-и нитротетрамин, имеют конфигурацию цис (см. черт. V), способ получения может служить, в данном случае, тому доказательством, а кроме того это строение мне удалось доказать и иначе, способом, который будет изложен в следующей статье. Нитротетрамин, имеющий хлор не лабилизованный другим хлором, выдерживает довольно продолжительное кипячение

с водным аммиаком без изменения и переход от него к нитропентаминам, как и следовало ожидать, представляет трудности. Хотя пока еще и не удалось получить изомера со-



Черт. V.

ответствующего транс-конфигурации, но получение цис-изомера дает належду на то, что виолео- и празео-, кропео- и флаво-изомерия, свойственная кобальту, свойственна и четырехвалентной платине и, по всей вероятности, с теми же самыми характерными различиями в связи заместителей. В подтверждение можно привести хотя бы то, что А. Вернер, при действии жидкого аммиака на аналогичные нитрохлориды кобальта типа $[2\text{En Co NO}_2\text{Cl}]_x$, написал, что изомер транс легко дает нитропентамин, а цис-соединение остается неизменным. Триамин $[2\text{NH}_3\text{Py Pt NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ тоже не удалось перевести в соответствующий, нитропентамин состава $[4\text{NH}_3\text{Py Pt NO}_2]\text{Cl}_3$, несмотря на продолжительное кипячение с аммиаком. Реакция идет только до образования тетрамина $[3\text{NH}_3\text{Py Pt NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, от приливания щелочи дающего аморфный желтый осадок. По этим признакам и здесь вероятна амидореакция, что указывает, вместе с фактами, приведенными ранее, на чрезвычайную распространенность этой любопытной особенности комплексного аммиака. Единственным химическим отличием амидов, полученных мною от амидов полученных Л. А. Чугаевым¹⁾ (хлор- и бром-тетрамин-амидов), является их неспособность растворяться в избытке щелочи, обстоятельство, как будто указывающее на то, что растворение амидов Чугаева происходит благодаря образованию основных солей амидо-тетраминов

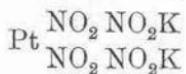


Когда же никаких основных солей образоваться не может, тогда нет и растворения.

Амидореакции, описанные выше, любопытны тем, что они показывают на отсутствие принципиальной разницы между соединениями углерода и комплексными соединениями металлов. Обычно принимается, что комплексные соединения представляют собой „аммиакаты“, так как в них содержится группировка Me NH_3 , в то время как углерод неспособен дать этот тип соединений, и его соединения суть амидосоединения с группировкой CNH_2 . С полным правом можно сказать, что разница в этом отношении чисто количественная, но не качественная и, в зависимости от концентрации гидроксильных ионов, для углерода возможен переход от CH_3NH_2 к $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$, со-

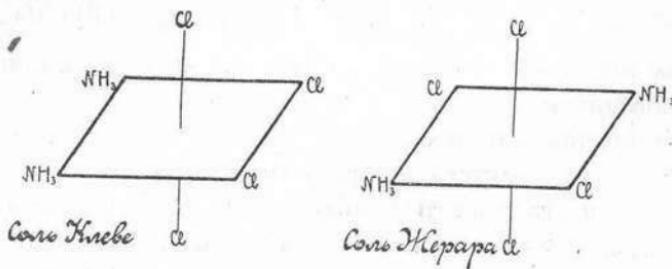
¹⁾ Ж.Р.Ф.Х.О. т. LV, в. 5—9, стр. 319. 1924.

вершенно аналогичный переходу от $[2\text{NH}_3\text{PyPtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ к $[\text{NH}_3\text{NH}_2\text{PyPtNO}_2\text{Cl}_2]$. Разница только в том, что первый переход легко себе представить руководясь теорией строения углеродных соединений, тогда как второй из представлений координационной теории вовсе не вытекает сам собой, так как по А. Вернеру кислый радикал внешней сферы вовсе не связан с металлом через азот. Это обстоятельство невольно заставляет вспомнить оставленную теперь теорию Иергенсена, исходя из которой образование амидо-форм, как переход от PtNH_3Cl к PtNH_2 путем отщепления молекулы HCl , напрашивается сам собой. Точно также, практически совершенно различная, химическая функция двух пар нитрогрупп в



по этой структурной формуле тоже совершенно ясна, и, хотя я далек от мысли признать старую теорию Копенгагенского ученого более правильной, чем взгляды А. Вернера, однако, есть какое-то зерно истины и в старом взгляде на строение комплексов.

В заключение добавлю, что в настоящее время я предпринял систематическую работу по определению порядка замещения хлора аммиаком в изомерных солях Клеве и Жерара (см. черт. VI).



Черт. VI.

Как легко видеть из чертежа, замещение хлора в этих соединениях при переходе в хлорпентамин (ср. Л. А. Чугаев. О пентаминовых соединениях платины¹), не может идти через транс — тетрамины, так как в первую очередь должен заместиться хлор, находящийся в транс-положении к другому хлору и, таким

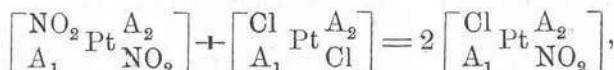
¹⁾ Изв. Плат. Инст., в. 4, стр. 3. 1926.

образом, реакция должна пойти через цис-тетрамины. Мной получен продукт по анализу чрезвычайно близкий к хлориду цис-тетрамина, исследование свойств которого продолжается, но транс-тетрамина ни из первой, ни из второй соли не получилось и следов. Открыть транс-тетрамин чрезвычайно легко, так как он легко редуцируется до I основания Рейзе. Далее из цис $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} \text{NO}_2 \text{Cl}_3]$ (см. черт. II) при действии аммиака на это соединение не получилось и следов транс-триамина, полученного мной (этот транс-дихлортриамин очень легко обнаружить по реакции со щелочью), а получается другой триамин, повидимому угловой, т. е. такой, у которого все три кислых группы находятся на одной грани октаэдра, в полном согласии с предположением трансвлияния.

Работа продолжается.

Выводы¹⁾.

- 1) Попытка разделения основания $\left[\begin{smallmatrix} \text{Hx} & \text{NH}_3 \\ \text{Py} & \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{OH}$ на оптические антиподы успеха не имела.
- 2) В транс-динитритах одна из групп NO_2 способна обмениваться на хлор по реакции



что может служить способом получения нитрохлоридов строения транс.

- 3) Получен цис-нитрохлорид $\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{NH}_3 & & \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]$, в котором хлор имеет явно комплексный характер.
- 4) $\text{En Pt}(\text{NO}_2)_2$ и En Pt Cl_2 не дали явления обмена.
- 5) Соль $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ имеет цис-строение.
- 6) Устойчивость последней нитрогруппы сохраняется в 4-х-валентной платине.
- 7) Дан способ получения моно- и динитротриаминов платины.

1) Анализы и другие экспериментальные данные составляют предмет III статьи, предназначеннной для напечатания в 6 вып. „Известий Плат. Института“. (Ред.).

8) При действии щелочи соли триаминов переходят в дипамино-амидо соли.

9) Один хлор в нитротриаминах легко замещается аммиаком с образованием цис-хлор-нитротетраминов.

10) Цис-хлорнитротетрамины дают амидореакцию при действии щелочи.

11) Допущение трансвсияния в октаэдре четырехвалентной платины приводит к выводам согласным с фактами.

Лаборатория Неорганической Химии
Ленинградского Университета.

К теории комплексных соединений.

И. И. Черняева.

[Час. Чисто химическое письмо, 5, № 118 (1927)]

Общеизвестно, что характерным отличием комплексных соединений от кислот, солей и оснований, является сильно пониженная способность к ионизации у радикалов, находящихся во внутренней сфере комплекса. В большинстве случаев эта малая подвижность обусловливается не тем, что свободная энергия системы до диссоциации больше таковой после диссоциации, т. к. обычный ход изменения электропроводности комплексных соединений, имеющих кислые остатки во внутренней сфере, указывает на стремление таких остатков перейти в состояние ионов, даже величина электропроводности часто бывает сравнимой с величиной электропроводности обычных солей и лишь точка равновесия достигается для комплексов гораздо медленнее. Известно что скорость химического превращения может быть выражена формулой $V = KC$ (где V скорость реакции, C концентрация, а K индивидуальный коэффициент реакции). Коэффициент K , обычно представляется в виде дроби: движущая сила реакции, деленная на пассивное сопротивление. В то время как движущая сила реакции приравнивается к изменению свободной энергии^{*} системы и величина ее может быть найдена физико-химическим путем, пассивное сопротивление представляет собою молекулярное или атомное свойство, природа которого совершенно неясна. Ясно только, что наличие большого

¹⁾ Доложено Отделению Химии Р.Ф.Х.О. 4 марта 1926 г.