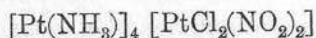


Нитриты платины.

И. И. Черняев.

Статья III.

В предыдущих статьях¹⁾ были описаны некоторые общие способы получения транс-нитрохлоридов двувалентной платины. Попытки применить эти способы для получения цис-нитрохлоридов не привели к удовлетворительным результатам. Для цис-нитрохлоридов общей формулы $[A_2PtNO_2Cl]$ удалось найти общий способ получения дающий довольно чистые продукты путем действия свободного амина на комплексную соль $K_2[PtCl_3NO_2]$. Это последнее тело легко получается при обработке хлороплатинита калия одной молекулой нитрита натрия по ур-нию: $K_2PtCl_4 + NaNO_2 = NaCl + K_2[PtCl_3NO_2]$. В силу положения об устойчивости последней нитрогруппы, раз образовавшись, $K_2[PtCl_3NO_2]$ не должно переходить в смесь хлороплатинита и соли $K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$, но в виду условий эксперимента трудно провести реакцию без образования последнего соединения, которое должно быть устойчиво приблизительно в такой же степени, как и $K_2[PtCl_3NO_2]$. Поэтому реакция действия нитрита на хлороплатинит не выражается точно выше-написанным уравнением, но почти всегда некоторая часть хлороплатинита (от одного до 10%, а иногда и гораздо более) остается без изменения и одновременно получается эквивалентное количество $K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$. С первым основанием Рейзе соль $K_2[PtCl_3NO_2]$ дает осадок, резко отличный по внешнему виду и от зеленой соли Магнуса и от соли



отвечающий составу $[Pt(NH_3)_4][PtCl_3NO_2]$, то-есть являющийся солью комплексной кислоты $H_2[PtCl_3NO_2]$.

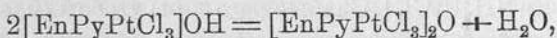
¹⁾ Известия Института по изучению платины и др. благородн. металлов. в. 4, стр. 243 (1926) и в. 5, стр. 102 (1927).

При продолжительном, около суток, нагревании одной молекулы платонитрита с тремя молекулами хлороплатинита, главным продуктом реакции является та же мононитросоль по ур-нию: $3K_2PtCl_4 + K_2Pt(NO_2)_4 = 4K_2[PtCl_3NO_2]$, при чем, в отличие от реакции $K_2PtCl_4 + K_2Pt(NO_2)_2 = 2K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$, обмен не доходит до конца и часть платонитрита переходит только в соль $K_2[Cl_2Pt(NO_2)_2]$. При чем выхода мононитросоли по первому способу получаются гораздо лучшие, и прямое действие нитрита натрия на хлороплатинит следует предпочесть также и по причине его большей простоты.

При действии аммиака на растворы, полученные по первому или второму способу, получается почти чистая цис-соль $[(NH_3)_2PtNO_2Cl]$. Свободный этилендиамин реагирует почти моментально с образованием $[EnPtClNO_2]$; сырой нитрохлорид содержит небольшую примесь $[EnPt(NO_2)_2]$. Благодаря отсутствию у динитрита способности реагировать с аммиаком и растворяться в щелочах можно очень легко избавиться от этой примеси, растворив при нагревании сырой нитрохлорид в 10% едком натре. При последующем охлаждении динитрит выделяется обратно в неизменном виде. К профильтрованному щелочному раствору прибавляется соляная кислота, которая выделяет чистый нитрохлорид, представляющий по внешнему виду короткие призмы слабо-желтого цвета с явно-комплексным хлором, но реагирующий с ляписом и аминами значительно легче, чем цис $[(NH_3)_2PtClNO_2]$. Это обстоятельство позволяет с очень большим удобством синтезировать соли Клеве типа $[EnAPtNO_2]X$ исходя из $[EnPtClNO_2]$. Большая часть настоящей работы и представляет исследование производных этого нитрохлорида, предпринятое с целью выяснить влияние наличия цикла в комплексном соединении на правильность трансвлияния. Так как циклические комплексы иногда очень сильно разнятся от не-циклических, то имелось некоторое основание надеяться найти отступления от обычных правильностей при их превращениях. В результате выяснилось, что наличие одного цикла в комплексном соединении на правильность трансвлияния никакого действия не имеет и, таким образом, эта правильность сохраняется несмотря на то изменение в конфигурации внутренней сферы, которую вносит циклообразование. При взаимодействии даже с очень большим избытком аммиака $[EnPtClNO_2]$ обменивает на молекулу аммиака только

хлор, нитрогруппа остается не замещенной, и количественно получается соль $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$, белый хорошо кристаллизующийся комплекс дающий, в неслишком разведенных растворах с хлороплатинитом характерный осадок ранее описанной соли $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]_2\text{PtCl}_4$. Аммиак, не имеющий в этих соединениях супротивного кислого заместителя, должен быть устойчив по отношению к соляной кислоте, благодаря чему возможно направление реакции в сторону вытеснения соляной кислотой нитрогруппы с последующим окислением двухвалентной платины в четырехвалентную с образованием трихлоротриаммина. При кипячении твердого $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$ с большим избытком соляной кислоты уд. в. 1,19 происходит реакция $2[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl} + 8\text{HCl} = 2[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl} + \text{N}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Аммиак остается нетронутым, а разрушается нитрогруппа, благодаря чему возможен переход от нитро-солей типа Клеве к хлористым солям того же типа. Реакция эта возможна только для циклических нитритов, потому что процесс размыкания этилендиаминового цикла происходит сравнительно медленно, чем задерживается нормальная для не циклических солей Клеве реакция вступления хлора в трансположение к нитрогруппе. Напомню, что, напр., при взаимодействии $\left[\begin{smallmatrix} \text{Pu} \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$ с соляной кислотой легко получается исходный транс-нитрохлорид $[(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]$. Если при последней реакции взять крепкую соляную кислоту, то может быть частично и протекает разрушение нитрогруппы и переход в соответствующий хлоротриаммин, но выход этого триаммина настолько мал, что его присутствие не удастся обнаружить. Триаммин $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl}$, представляющий по внешнему виду блестящие короткие призмы, окрашенные в желтый цвет, при действии щелочи дает осадок кристаллического амида кирпично-красного цвета по уравнению $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + [\text{EnNH}_2\text{PtCl}_3]$. Слабые растворы этого амида окрашены в темножелтый цвет, а крепкие (пересыщенные) имеют ярко-красную окраску, похожую на окраску растворов хлороплатинита калия. Любопытно, что сдвигание окраски к красному концу спектра тем сильнее, чем больше хлоров находится во внутренней сфере; при замене их азотом, безразлично представляет ли этот азот нитрогруппу или аммиак, окраска сдвигается к фиолетовому концу спектра, напр., K_2PtCl_4 — красного

цвета, $K_2Pt(NO_2)_4$ — белый; $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ — тоже белый; $[NH_3NH_2PyPt(NO_2)Cl_2]$ — желтый, $[NH_3NH_2PyPt(NO_2)_2Cl]$ — светло-желтый; $[(NH_3)_2NH_2PtCl_2NO_2]$ — темножелтый; $[(NH_3)_2H_2Pt(NO_2)_2Cl]$ — зеленовато-желтый, $[(NH_3)_3NH_2Pt(NO_2)Cl]Cl$ — зеленовато-желтый и т. д. Пиридин замещает хлор нитрохлорида $[EnPtNO_2Cl]$ так же легко как и аммиак, очевидно с образованием $[EnPyPtNO_2]Cl$. Выделить последнее тело в твердой фазе из раствора пока не удалось в виду его очень большой растворимости в воде, но если на крепкие растворы этого хлорида подействовать соляной кислотой уд. в. 1,19 при нагревании, то довольно быстро происходит реакция по уравнению $2[EnPyPtNO_2]Cl + 8HCl = 2[EnPyPtCl_3]Cl + N_2 + Cl_2 + 4H_2O$. (На холоду ничего заметного при приливании кислоты не происходит, лишь через некоторое время наблюдается все возрастающее позеленение раствора и слабое выделение газов, что доказывает отсутствие внешней нитрогруппы). Постепенно выделяется желтоватый кристаллический хлорид состава $[EnPyPtCl_3]Cl \cdot 2H_2O$, который при действии щелочи в не очень разбавленных растворах дает темнорозовое окрашивание, а затем начинают выделяться прекрасно образованные оранжево-розовые кристаллы состава $[EnPyPtCl_3]OH$. При высушивании этого соединения в термостате при 115° в течение двух часов выделяется только половина воды, и дальнейшее выдерживание при той же температуре не ведет к заметной убыли в весе. Кристаллы сохраняют свой блеск, происходит только некоторое изменение оттенка окраски. Повышение температуры обезвоживания до 140° не ведет к отдаче кристаллами остальной воды, а удается выделить еще около 10% воды, но одновременно происходит и более глубокое изменение комплекса, так как он перестает нацело растворяться в кислотах, оставляя аморфный бурый осадок, нерастворимый в воде и кислотах даже при нагревании. Ход дегидратации может быть выражен уравнением:



но очень мало вероятно, чтобы это соединение было действительно свободным основанием: никогда в комплексных соединениях не наблюдается столь сильного изменения цвета комплекса при простой замене хлора внешней сферы на гидроксил, так как одно наличие гидроксила во внешней сфере не может вызвать столь глубокое изменение внутренней, которое

может повести к изменению цвета. Вряд ли и в этих комплексах мы имеем исключение из общей правильности. Появление самостоятельной окраски скорей говорит за наличие в данном случае имидореакции, и тело должно иметь строение



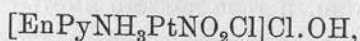
т. е. строение комплексного имида. Возможно что в данном случае имеется соединение имидоформы со свободным основанием.

При окислении раствора $[\text{EnPyPtNO}_2]\text{Cl}$ газообразным хлором получается хлорид $[\text{EnPyPtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, со щелочью дающий бурое окрашивание, но без выделения осадка амида. Факт, указывающий на очень большую стойкость нитрогруппы по отношению к окислению: если бы при воздействии хлора нитрогруппа окислялась в сколь-нибудь заметной степени, то при реакции со щелочью выделилось бы сравнительно мало растворимое основание $[\text{EnPyPtCl}_3]\text{OH}$. Один внутрисферный хлор триамина очень легко замещается нитрогруппой с образованием динитротриамина состава $[\text{EnPyPt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но и это соединение со щелочью дает только желтое окрашивание без выделения кристаллов, лишь очень крепкие растворы хлорида при действии щелочей дают аморфный желтый осадок.

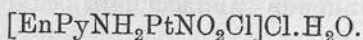
Только при обливании твердой соли 25% аммиаком на холоду динитротриамин дает осадок состава $[\text{EnPyPt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]\text{OH}$, представляющий по внешнему виду короткие призмы желтого цвета.

Аммиак при взаимодействии с $[\text{EnPyPtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ замещает только один хлор, оставляя другой хлор, освобожденный от трансвлияния (см. предыд. статьи), нетронутым. Скорость реакции можно проследить по переходу бурой окраски щелочного раствора исходного триамина в слабо-зеленовато-желтую получающегося тетрамина. Бурая окраска держится после приливания аммиака только несколько секунд при комнатной температуре, если же в реакционную смесь ввести еще новое количество твердого триамина, то этой окраски не удастся заметить, так как скорость реакции внедрения аммиака выше скорости растворения триамина. Замедления скорости реакции замещения от уменьшения концентрации аммиака не удастся заметить, таким образом скорость реакции чрезвычайно высока для внутрисферного хлора в комплексе четырехвалентной платины. Даже очень большой избыток аммиака не приводит

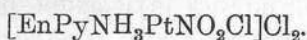
к замещению второго хлора с переходом в нитропентамин. И на холоду, и при нагревании аммиак дает окрашенный в слабозеленовато-желтый цвет кристаллический осадок состава



легко отдающий молекулу воды в отличие от вышеописанного амида, что заставляет принять для него строение

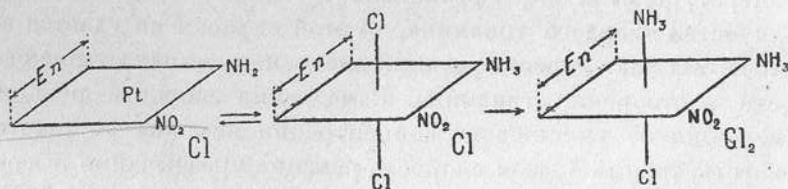


С соляной кислотой и водный, и безводный амид моментально переходит в снежно-белый безводный хлорид



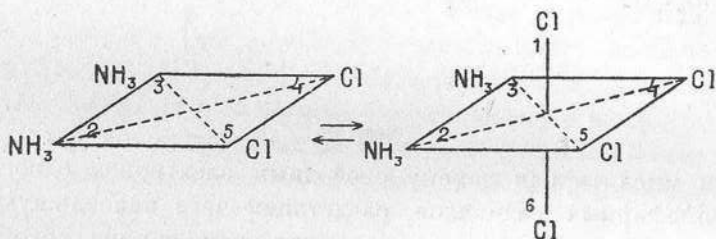
Аналогично пиридиновым солям и растворы $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$ реагируют с газообразным хлором с большим выделением тепла, образуя триамин состава $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, со щелочью дающий только желтое окрашивание без выделения твердой кристаллической фазы. При стоянии щелочного раствора иногда через несколько минут, иногда гораздо медленней, образуется черный аморфный осадок, медленно растворяющийся в кислотах.

Хлорид триамина легко восстанавливается щавелевокислыми солями и хлористоводородным гидразином до исходного хлорида $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$. Аммиак, взятый в очень небольшом избытке, на холоду реагирует с триамином с той же поразительной быстротой, как и с пиридиновым аналогом. Реакция заканчивается в течение немногих минут, а может быть измеряется секундами, так как через несколько минут после прибавления аммиака из раствора почти нацело выделяются характерные кристаллы тетрамина $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, которому по реакции образования следует приписать цис-строение, так как стереохимически реакция изобразится черт. I.



Черт. I.

Цис-положение кислых групп тетрамина можно доказать не только способом получения, но также и реакцией восстановления. Как известно, А. Вернер¹⁾ процесс окисления двухвалентной платины в четырехвалентную и обратный процесс восстановления четырехвалентной в двухвалентную трактует стереохимически по следующей схеме (черт. II), т. е. окисление платины сводится к прибавлению одной координаты к двум уже имеющимся в двухвалентной платине, а обратный процесс стереохимически выражается отнятием одной координаты. Эта

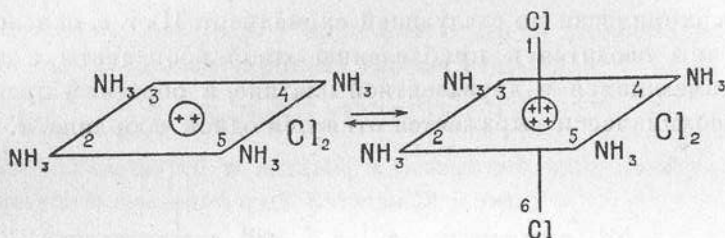


Черт. II.

схема представляет в сущности счастливую догадку, вызванную требованием простоты, но не строго доказанное положение, ибо против нее можно, теоретически, выставить два возражения. Первое: может быть не существует строгой тенденции к отходу двух транс-групп, как это требуется по А. Вернеру, а процесс, изображенный на чертеже, может идти сначала через отнятие хотя бы 5 и 6 хлора с последующим переходом хлора 1 на место 5, т. е. первоначальный процесс сведется, если имеется выбор, к отходу двух кислых цис-групп (это возражение будет разобрано ниже); второе: отнятие двух хлоров, находящихся в транс-положении при восстановлении транс-тетраминов (черт. III), вызвано большим ослаблением связи хлоров при понижении заряда центрального атома по сравнению с аммиаками, так как последние связаны гомеопольной связью, а хлоры гетеропольной и их более легкое отщепление вызвано электрохимической причиной. Тем более, что и пентамины при восстановлении тоже теряют одну кислую группу и один аммиак, а не два аммиака. Кроме того известно, что хлоры в двухвалентной платине почти всегда связаны слабее, чем в четырехвалентной.

¹⁾ Ztschr. f. Anorg. Chemie, 3. 269 (1893).

По гипотезе трансвлияния требуется, чтобы при восстановлении четырехвалентной платины схема А. Вернера оправдывалась, т. е. происходил отход двух групп, находящихся на одной и той же координате, так как этот процесс можно грубо схемати-



Черт. III.

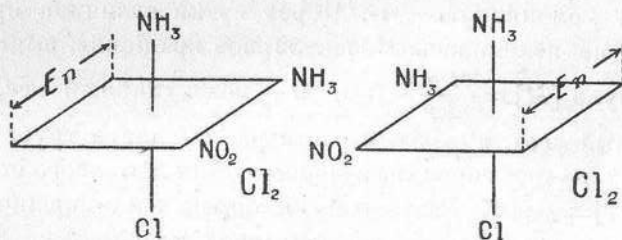
чески мыслить как замену свободным электроном одного из внутрисферных радикалов, следствием чего наибольшую лабильность должна обнаружить именно транс-группа, которая и должна в первую очередь удалиться из внутренней сферы. (Схема эта разумеется черезчур груба и, возможно, не совсем верна: процесс может течь несколько иначе, но суть дела остается той же самой). Совершенно согласно схеме А. Вернера, тетрамин $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ при восстановлении гидразином в слабо щелочном растворе (в кислой среде гидразин почти не действует, точно так же щавелевая кислота и оксилаты не дают никакого заметного эффекта) дает соль $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$. Соответственно, цис-тетрамин, полученный мною ранее, $[(\text{NH}_3)_4\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ¹⁾ в тех же условиях восстанавливается до соли Чугаева и Кильтыновича²⁾ $[(\text{NH}_3)_3\text{PtNO}_2]\text{Cl}$. Факты эти доказывают несостоятельность второго возражения, так как если бы при восстановлении происходило ослабление связей кислых групп, то первый тетрамин должен был дать легко обнаруживаемую соль $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$, а второй соль I основания Рейзе $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, не менее легко открываемую в растворе. Я при своих опытах не нашел никаких примесей этих двух солей. По всей вероятности все цис-тетрамины будут показывать при восстановлении потерю одного из ами-

1) Известия Института по изучению платины и др. благородн. металлов, вып. 5 стр. 114. (1927). См. так же мою статью IV в этом выпуске.

2) Известия Института по изучению платины и др. благородн. металлов, вып. 2 стр. 80 (1920).

нов и одной кислой группы, что может служить признаком определяющим конфигурацию.

$[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в крепких растворах, а еще лучше при обливании сухой соли десятипроцентной щелочью, дает желтый кристаллический осадок, по всей вероятности, амидотриамина $[\text{EnNH}_3\text{NH}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, но этот осадок без всякой видимой причины переходит в бурю стекловидную массу при высушивании в эксикаторе; подобное же явление, только более медленное, наблюдается и у $[\text{EnPyNH}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]$, и в одном случае амид $[\text{EnNH}_2\text{PyPtCl}_3]$, обычно очень хорошо сохраняющийся, тоже дал совершенно прозрачную смолу светложелтого цвета. Тетрамин $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ способен дать зеркальное изображение, если верна выбранная мною конфигурация, т. е. он должен разделяться на оптически деятельные антиподы, что с очевидностью ясно из чертежа IV. Кристаллизация сред-



Черт. IV.

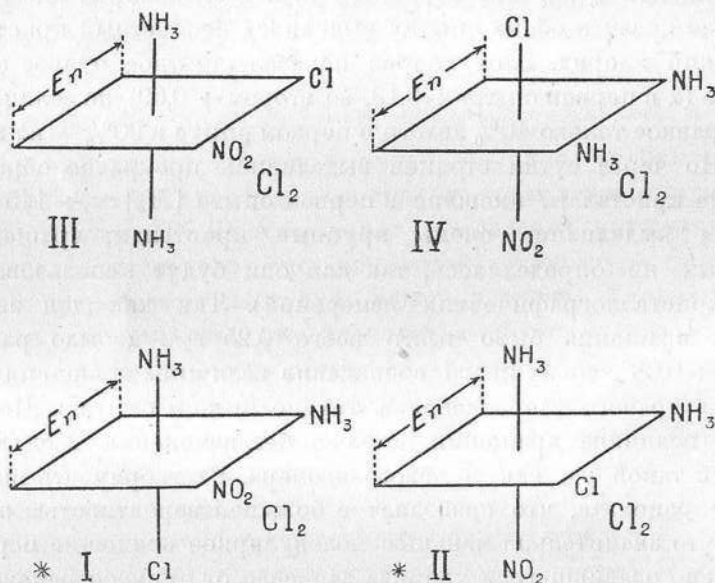
них виннокислых солей (винная кислота правая) привела к положительному результату. Виннокислые соли получались по реакции $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 2\text{AgCl} + [\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Концентрация раствора, считая на виннокислый тетрамин, была около 4%. В течение недели из раствора не было выделения кристаллов, испарение небольшой пробы раствора на предметном стекле при комнатной температуре приводило лишь к получению совершенно бесцветной карамелеобразной массы, которая через некоторое время покрывалась характерными радиальными трещинами. Через неделю стояния основной пробы, когда испарилась примерно одна пятая воды, началась кристаллизация и через три дня образовалась сплошная прилипающая к стенке сосуда корка бесцветных, довольно плохо образованных, сростков кристаллов. По весу

их было около одной трети взятого в разделение виннокислого тетрамина. Виннокислая соль почти моментально растворялась и в слабой и в крепкой соляной кислоте, тогда как в воде она растворялась очень медленно и мало, что позволило очень хорошо отмыть ее от маточного раствора. Водные растворы соли показывали правое вращение. Виннокислая соль растворялась в небольшом объеме десятипроцентной соляной кислоты, а затем прибавлялся равный объем кислоты уд. в. 1,19, через несколько секунд выделялся кристаллический хлорид, более растворимый в воде чем хлорид рацемата. Раствор после выделения хлорида вращал вправо. 0,75 г хлорида, растворенных в 17 куб. см воды, при длине трубки = 20 см, дали $\alpha_D = -0,25^\circ$. Точность отсчета в линиях *D* и *E* и установки прибора на 0 благодаря совершенной бесцветности раствора равнялась $0,01^\circ$. Таким образом совершенно доказано левое вращение хлорида и более нерастворимая виннокислая соль представляет комбинацию — +. Через сутки величина вращения заметно не изменилась. Молекулярное вращение, вычисленное по формуле $[M] = \frac{M \cdot \alpha \cdot v}{l \cdot p}$ (где *M* — молекулярный вес, α — наблюдаемый угол, *v* — объем раствора, *l* — длина трубки в сантиметрах, *p* — вес вещества в граммах), дает для левого стереоизомера $[M_D] = -137$. Раствор после определения вращения был выпарен в эксикаторе при комнатной температуре (эта операция потребовала около трех недель времени). Хлорид после выпаривания показал уже значительно более слабое молекулярное вращение, достигающее только 10% первоначального. Так как в первые сутки нельзя было заметить рацемизации, то по видимому процесс шел с ускорением. Самой вероятной причиной ускорения могли быть следы щелочей, перешедшие в раствор из стекла испарительного сосуда. Для проверки я прибавил к раствору хлорида несколько капель едкого натра: в первый момент видимого изменения не произошло, а затем вращение исчезло. Поведение твердого амида (см. выше) дает повод допустить, что и в растворе при щелочной, реакции возможна какая-то глубоко идущая конденсация, которая и может сопровождаться исчезновением активности. Другой причиной рацемизации может быть переход тетрамина в оптически недеятельный дигидротриамин, — реакция, имеющая некоторое влияние при заметной концентрации гидроксильных ионов.

Повторение опыта разделения в несколько других условиях, с целью ускорить кристаллизацию виннокислого тетрамина, привело тоже к положительному, но несколько худшему результату. Была взята сразу бóльшая концентрация тетрамина (около 7%), и в раствор введены затравки виннокислой соли, оставшейся от первого опыта. Через два дня выделилось, как и в первый раз, около одной трети тетраминтартрата, но с несколько меньшим левым вращением: 1,0206 г хлорида в 29,11 куб. см H_2O при $l=40$ см дали $\alpha_c = -0,28$, $\alpha_D = -0,34$, $\alpha_E = -0,41$, $\alpha_F = -0,51$. Молекулярное вращение для D линии получилось следовательно -107° . Ход дисперсии нормальный (т. к. отношение $\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 1,82$), указывающий на отсутствие полос поглощения в областях спектра близких к видимой части.

Маточный раствор, оставшийся после выделения левой виннокислой соли, был обработан избытком соляной кислоты, при чем сразу в обоих опытах выделился бесцветный кристаллический хлорид. Этот хлорид показал заметное правое вращение (α в первом опыте $+0,13$, во втором $+0,09$), по величине $[M_D]$ равное только 40% левого в первом опыте и 30% — во втором. Но через сутки стояния выделились прекрасно образованные кристаллы, имевшие в первом опыте $[M_D] = +145$ (во втором выделились очень крупные кристаллы, вращение которых не определялось, так как они будут использованы для кристаллографических измерений). Так как для измерения вращение было взято всего 0,25 г и α было равно всего $+0,08^\circ$, то лучшего совпадения величины вращение левого и правого стереоизомера трудно было и ожидать. Через сутки величина вращение осталась без изменения. Ход дисперсии такой же как и левого изомера. Растворимость выше чем у рацемата, что позволяет с большей вероятностью принять, что значительно меньшее молекулярное вращение первоначально осадившегося хлорида зависело от примеси рацемата. После медленного испарения растворов правого хлорида величина вращение упала до 25% первоначальной, т. е. рацемизация была значительно меньшей, чем для левого хлорида. Это зависело, вероятно, не оттого, что скорость рацемизации правого хлорида менее чем левого, а просто потому, что испарение растворов правого хлорида потребовало примерно втрое меньшее время чем для левого. От прибавления небольшого коли-

чества щелочи вращение раствора исчезло так же, как и для левого хлорида, в несколько минут и от прибавления соляной кислоты вновь не появилось. Совокупность этих фактов позволяет с полной достоверностью принять, что правое вращение, наблюдаемое мной, не зависело от случайного загрязнения хлорида винной кислотой, а произошло действительное разделение на антиподы. В условиях опыта винная кислота не могла бы рацемизоваться так быстро, а кроме того анализы правого и левого хлорида не отличаются друг от друга на величину, превосходящую обычную аналитическую ошибку, а потому сколь-нибудь заметная примесь винной кислоты совершенно исключена. Из четырех возможных по теории геометрических изомеров тетрамина $[En(NH_3)_2PtNO_2Cl]Cl_2$ (черт. V) наличие оптической деятельности позволяет исключить две последние конфигурации, как инактивные. Остается сделать выбор между

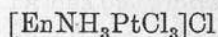


Черт. V.

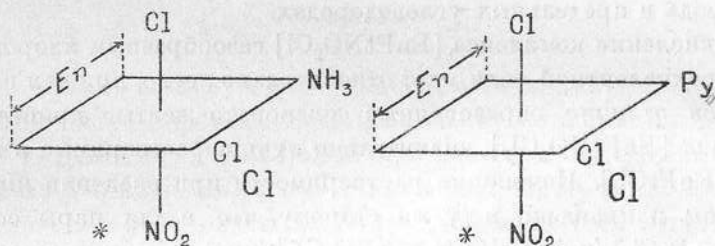
двумя первыми, при чем в пользу второй конфигурации нет решительно никаких доводов, тогда как в пользу первой служит доказательством способ получения, а кроме того состав продукта восстановления. Геометрическую конфигурацию тетра-

мина следует считать установленной с полной возможной в данном случае строгостью.

При действии одной молекулы нитрита на триамин



не должно было получиться тело, тождественное с выше описанным триамином $[EnNH_3PtNO_2Cl_2]Cl$, так как нитрогруппа вынуждена в силу наличия трансвлияния с несравненно большей легкостью заместить хлор однокоординатный другому, что должно повести к конфигурации транс-нитро-хлор а не транс-амин-нитро (черт. VI). Этот вывод в полной мере подтвердился



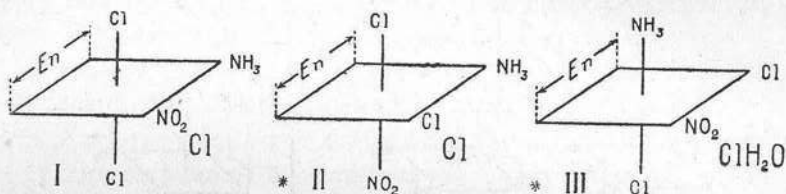
Черт. VI.

на опыте, так как реакция трихлоротриаминa с нитритом привела к получению желтовато-зеленоватого триаминa состава $[EnNH_3PtNO_2Cl_2]Cl$, но менее растворимого в воде, чем изомерный и имеющего от него резкое отличие по реакции со щелочью. Последняя даже в 1% растворе триаминa дает мало растворимый оранжевый амидодиамины состава $[EnNH_2PtCl_2NO_2]$ в виде прекрасно образованных кристаллов. Вступление нитрогруппы в транс-положение к хлору доказывает, что образование цис-продуктов при действии аммиака на хлориды четырех- и двухвалентной платины нельзя свести к стремлению его встать в цис-положение к другому аммиаку, так как нитрогруппа избирает то же самое место в молекуле, что и аммиак. Триамин подобного строения $[EnPyPtCl_3]Cl$, взаимодействуя с одной молекулой нитрита, не образует нитротриаминa, описанного выше, но дает его геометрический изомер того же состава $[EnPyPtNO_2Cl_2]Cl$, способный с едким натром давать осадок состава $[EnPyPtNO_2Cl_2]OH$, малорастворимый в воде, розовато-желтого цвета. Любопытно, что по способности

давать мало растворимые амиды, геометрические изомеры больше разнятся друг от друга, чем тела имеющие различные заместители, но одинаковую геометрическую конфигурацию (ср. таблицу в конце статьи). Можно на основании этого факта предположить, что и реакция амидообразования может в свою очередь зависеть от того же трансвлияния, но только центром его является атом азота аммиака или этилендиамина, а не центральный атом комплекса. Без принятия такого допущения весьма трудно представить, почему такой сравнительно деликатный агент, как водная щелочь, способен так легко оторвать из молекулы аммиака водород, связанный с азотом, т. е. водород, прочность связи которого приближается к прочности водорода в предельных углеводородах.

Окисление комплекса $[\text{EnPtNO}_2\text{Cl}]$ газообразным хлором до четырехвалентной соли идет относительно легко, при чем получаются отлично образованные зеленовато-желтые кристаллы состава $[\text{EnPtNO}_2\text{Cl}_3]$, значительно лучше растворимые в воде чем $[\text{EnPtCl}_4]$. Изменение растворимости при введении нитрогруппы направлено в ту же сторону, что и для пары солей $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4]$ (цис) и $[(\text{NH}_3)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_3]$ (цис). т. е. при введении нитрогруппы в тетрахлорсоединения, растворимость повышается. Имея по формуле строения один активированный хлор, соединение $[\text{EnPtNO}_2\text{Cl}_3]$ должно легко обменивать его на аммиак, при чем если это произойдет, то триамин, полученный этим путем, должен отличаться от пары вышеописанных своим строением. Все три кислых группы этого триамина должны расположиться в цис-положении или, что то же самое, на одной грани октаэдра (такие триамины я буду называть „граневыми“). При нагревании с водным аммиаком, или при истирании с ним твердой соли на холоду, она очень легко переходит в желтый кристаллический амид состава $[\text{EnNH}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]$; реагирует, как и следовало ожидать, только один транс-хлор. Этот амид, имеющий геометрическую конфигурацию отличную от прочих двух, резко разнится от амида, полученного ранее, тем, что растворяясь в соляной кислоте, дает очень легко растворимый снежно-белый кристаллический хлорид состава $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; этот хлорид настолько легко растворим, что начинает выделяться в твердую фазу при почти полном испарении раствора. Характер этой своеобразной изомерии изображен на черт. VII. Третий хлорид отличается от остальных двух своей стойкостью

по отношению к аммиаку, что указывает на меньшую подвижность хлоров ожидаемую из предположения трансвлияния. Конфигурация третьего триамина, изображенная на чертеже, подтверждается тем, что при восстановлении его до двухвалентной платины, в отличие от обоих его геометрических изомеров, полу-



Черт. VII.

чается тело по анализу и реакциям тождественное с $[EnPtNO_2Cl]$. Восстановление производилось и в этом случае хлористоводородным гидразином в слабо-щелочном растворе. Отнятие одного аммиака и одного хлора имеет особенный интерес потому, что в комплексе, полученном восстановлением, имеется один хлор; следовательно нитрогруппа при восстановлении цис-нитротриамина остается не потому, что прочность ее комплексной связи настолько велика, что процесс ее отщепления задерживается и за это время успевают отойти аммиак и хлор. В случае восстановления триамина, вне всякого сомнения, прочность комплексной связи аммиака выше чем хлора; значит, рассуждая таким образом, нужно придти к выводу, что в этом случае имеются все шансы за предварительное отщепление двух хлоров, затем должна произойти перегруппировка, следствием которой должны были бы получиться соли Клеве. Так как на опыте я не мог обнаружить даже следов этой соли, то ход процесса восстановления триамина доказывает наличие тенденции к потере двух однокоординантных групп весьма убедительным образом. При чем ясно, что эта особенность платины не может быть истолкована как следствие потери зарядов центральным атомом, т. е. оба возражения против схемы А. Вернера следует признать не выдерживающими критики. Устойчивость хлоров в граневом триамине по отношению к аммиаку, указывающая на их большую химическую инерцию, несмотря на близкое соседство друг к другу и к отрицательно заряженной нитрогруппе, дает право заключить, что и при трех отрицательных

внутрисферных группах наблюдается тот же электрохимический парадокс, как и для двух отрицательных групп. Этот факт уничтожает возможность объяснения большей прочности пис-кислых групп допущением образования в комплексном соединении их группировок по два, на подобие устой-

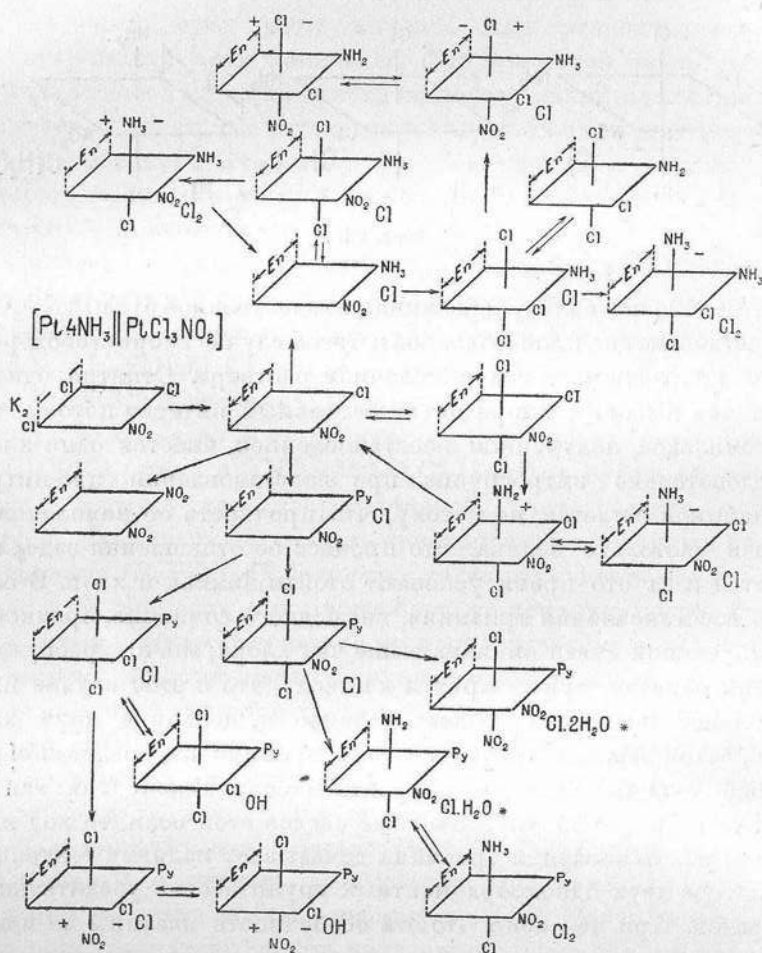


Таблица.

чивой молекулы хлора из двух отдельных атомов. Такое допущение является излишним в виду большей простоты гипотезы трансвлияния. Совокупность наблюдаемых превращений и их генетическая связь изображены на таблице, где звез-

дочкой отмечены соединения, для которых возможна оптическая деятельность, а знаками $+$ и $-$, уже разделенные на антиподы.

Выводы.

1) Дан общий способ получения цис-нитрохлоридов двувалентной платины типа $[A_2.Pt.NO_2Cl]$.

2) Наличие этилендиаминового цикла позволяет перейти от нитросолей типа Клеве к трихлортриаминам.

3) Хлортриамины при действии щелочи дают амидореакцию.

4) Цис-тетрамины восстанавливаясь до двувалентной платины образуют соли Клеве.

5) Тетрамин $[En(NH_3)_2PtNO_2Cl]Cl_2$ разделен на оптические антиподы $[M]_D = -137$ и $[M]_D = +145$.

6) Получены два геометрических изомера для триамина $[EnPyPtNO_2Cl_2]Cl$ и три для $[EnNH_3PtNO_2Cl_2]Cl$.

7) Геометрическая конфигурация оказывает очень сильное влияние на растворимость амидоплатосоединений.

8) При наличии циклической группировки трансвлияние сохраняется.

9) При восстановлении четырехвалентной платины всегда из внутренней сферы отходят два заместителя, находящиеся на одной координате.

(Поступило в редакцию 2 февраля 1927).