

О нитрооединениях платины.

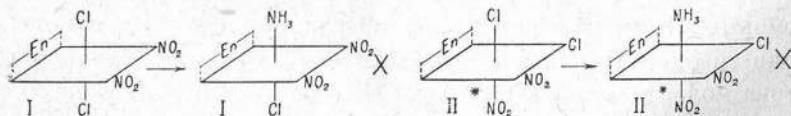
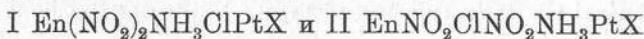
И. И. Черняев и А. Н. Федорова.

Статья VI.

Изомерия граневых динитротриаминов.

Одним из нас недавно было доказано существование триаминов¹, названных граневыми по той причине, что все внутристерные кислые группы в этих соединениях находятся на одной грани октаэдра.

Целью настоящей работы было получение таких триаминов, которые, имея граневое строение, были бы, кроме того изомерны геометрически друг другу. Так как правило трансвлияния было проверено пока на моно-нитро- и хлорокомбинациях, то было желательно исследовать, не появятся ли какие-нибудь аномалии при наличии во внутренней сфере второй нитрогруппы, т.-е. не окажет ли она стабилизующего действия на хлор, легко замещающийся аммиаком в мононитритах, или, наоборот, не сделает ли подвижным тот хлор, который в мононитратах с аммиаком не реагирует. Для осуществления этих задач мы выбрали изомерные неэлектролиты I $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и II* $\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$, которые, реагируя с аммиаком, должны были перейти в изомерные граневые триамины:

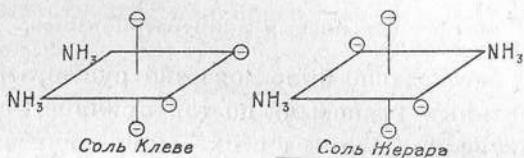


Фиг. 1.

(фиг. 1), если только правило трансвлияния сохраняется при динитро-комбинациях.

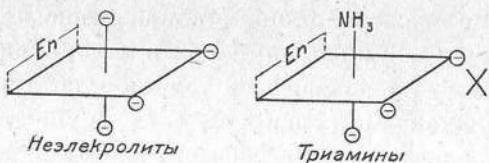
¹ И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., вып. 6, стр 36, 1928.

Эти две пары изомеров любопытны тем, что их изомерия зависит только от расположения кислых групп по отношению друг к другу, в то время как положение аминов и связанное с ним положение электрических зарядов у них тождественно. Обычно же геометрическая изомерия комплексных соединений сопровождается, как известно, и различным расположением краевых отрицательно заряженных групп, напр., классическая изомерия солей Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и Жерара $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ схематически изобразится фиг. 2, из которой ясно видно различное положение электрических зарядов.



Фиг. 2.

Наши же соли имеют электрическое строение фиг. 3. Подобная, не сопровождающаяся изменением электрического остова молекулы изомерия была описана одним из нас¹ на парах: $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ и $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}$, $\text{EnPyNO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$



Фиг. 3.

и $\text{EnPyClNO}_2\text{ClPtCl}$, при чем разница свойств этих солей была достаточно яркой, ничуть не менее яркой, чем при обычной изомерии. По всей вероятности, на разнице свойств геометрически изомерных солей разность строения электрического остова молекулы вовсе не отзывается решающим образом, т. к. изомеры, полученные нами, обнаружили тоже вполне заметные отличия. Возникает любопытный вопрос: чем в сущности обусловлены отличия свойств геометрических изомеров, столь резкие в комплексах платины?

¹ Ibidem.

Неэлектролит I $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ легко получается при пропускании газообразного хлора на холода в смесь воды с динитритом (двувалентным) $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, воды удобно брать, примерно, раз в десять больше веса исходной соли. Так как такого объема воды далеко недостаточно, чтобы растворить всю исходную соль, а с другой стороны, продукт реакции тоже довольно плохо растворим в холодной воде (при комнатной температуре растворимость соли гораздо менее 1%), то конец реакции приходится определять под микроскопом по изменению кристаллической формы осадка (двувалентный динитрит кристаллизуется в иголочках, а четырехвалентный в коротких призмах, с обоих сторон заканчивающихся пирамидалыми площадками). Другим признаком конца реакции может служить покраснение раствора, не исчезающее при взбалтывании осадка. Реакция при токе хлора, не слишком сильном, требует около 5—6 часов времени, выхода почти теоретические. Цвет $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ фисташково-светлоизеленоватый. Очень легко перекристаллизовывается из горячей воды. Свободного хлора нет.

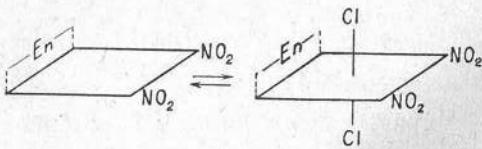
0,1000 г дали 0,0467 г Pt; % Pt = 46,70; теория = 46,67%.

0,2575 „ „ 0,1764 „ AgCl; % Cl = 16,91; теория = 16,96%.

Электропроводность при 25° , при $v = 519,2$, равна 1,7, при $v = 1039$, равна 2,47, т.-е. ничтожно мала; от времени величина ее не меняется: контрольные определения через неделю стояния раствора дали те же цифры.

При восстановлении комплекса сернокислым гидразином в водном растворе при нагревании до кипения, выпадает обратно исходная соль $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, содержащая следы хлора (вероятно вследствие частичного диазотирования нитрогруппы и последующего замещения их на хлор). Динитрит показал несколько повышенное содержание платины (найдено 56,64, вычислено 56,21). Следовательно, реакция окисления $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ происходит по нормальной обратимой схеме фиг. 4.

Любопытной особенностью $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ является его способность присоединять пиридин, образуя почти нераство-



Фиг. 4.

римые в воде, белые, блестящие ромбические пластинки, при высушивании в эксикаторе пахнущие пиридином. При 105° пиридин удаляется, оставляя исходную соль в неизменном виде. По составу эти пластинки довольно постоянны, но не подходят под кратные для содержания пиридина. Содержание платины оказалось равным 35,59%, 35,50%, 35,65%; потеря при высушивании 24,12%, тогда как для двух молекул пиридина теория требует 33,88% платины и 27,43% пиридина. Во всяком случае, внедрения пиридина во внутреннюю сферу не происходит, т. к. в кислом растворе на холода комплекс не дает реакции на хлор.

Как и следует по правилу трансвлияния, один хлор комплекса $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ легко замещается аммиаком и реакция на этом останавливается. Независимо от концентрации аммиака (если только она не слишком мала) и температуры получается при избытке его амидодиамин состава $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$ с очень хорошим выходом, конфигурацию его мы принимаем отвечающей I триамину фиг. 1. Амидодиамин кристаллизуется в мелких светложелтых призмах, мало растворимых в воде, при испарении избытка аммиака он переходит в хлорид по реакции:

(I) $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt} + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\uparrow \text{NH}_3} \text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}$, что указывает на достаточную силу основания, отвечающего амидодиамину. Кристаллизационной воды амидодиамин не содержит, свободного хлора тоже.

0,1000 г дали 0,0490 г Pt; % Pt = 49,00; теория = 48,95%.

0,3097 „ „ 0,1118 „ AgCl; % Cl = 8,94; теория = 8,89%.

Электропроводность показала следующие значения, довольно далекие от нуля:

$$v = 274,8; 549; 1099; 2199; 4397; 8795.$$

$$\mu = 43,9; 47,7; 53,0; 59,8; 67,1; 75,0.$$

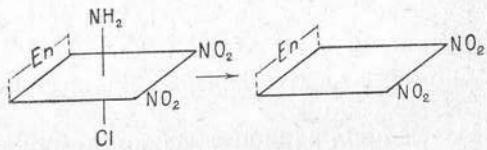
Через 24 часа, при $v = 274,8$, μ достигло значения 56,7 обратных ом, т.-е. возрастание от времени не очень значительно. Как видно из таблицы, электропроводность правильно и сильно (сильней, чем для обычных бинарных электролитов) повышается, очевидно вследствие реакции:

(II) $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt} +$



Наличие достаточного количества гидрокислых ионов подтверждается ясно выраженной на лакмус щелочной реакцией растворов амидодиамина, независимо от концентрации.

При обливании твердого амидодиамина десятипроцентной соляной кислотой на холода, в первый момент не замечается никакого видимого изменения против обычной, чрезвычайно быстрой картины растворения амидо-веществ в кислотах. Оказалось, что кристаллы амидодиамина почти моментально покрываются коркой мало растворимого в избытке соляной кислоты хлорида. Чтобы получить хлорид в чистом виде, приходится действовать более разбавленной соляной кислотой и притом лучше при нагревании. Из солянокислого раствора хлорид выпадает безводный, из воды он очень легко перекристаллизовывается, получается одноводная соль состава и конфигурации I (фиг. 1) $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. При быстром выпадении соль представляет снежно-белые мелкие призмы, при более медленной кристаллизации она получается в виде очень крупных, совершенно бесцветных, прозрачных, коротких призм, заканчивающихся пирамидальными площадками. Соответственно своей граневой конфигурации, амидодиамин и хлорид при восстановлении гидразином в слабощелочном растворе дают неэлектролит $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, т.е. восстановление протекает по простейшей схеме А. Вернера¹ (фиг. 5) с отходом заместителей, находящихся на одной координате. Определение всего хлора комплекса, путем



предварительного восстановления цинком, натолкнулось на неожиданные трудности: оказалось, что цифры содержания хлора очень колебались, вероятно вследствие образования $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, которая в условиях анализа (малая концентрация растворов) трудно восстанавливается и адсорбируется далее хлористым серебром.

Три определения из одной и той же порции вещества дали следующие цифры: 21,92%, 29,30%, 18,56%, тогда как теория равна 15,65%. Хлор, определенный путем разрушения комплекса прокаливанием с содой, дал теоретическую цифру.

¹ Ср. статью И. И. Черняева. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., в. 6, стр. 37, 1928.

0,1000 г неперекристалл. соли дали 0,04452 г Pt; Pt = 44,52%;	теория = 44,85%.
0,1000 „ перекристалл. „ „ 0,04814 „ Pt; Pt = 43,14%;	теория = 43,06%.
0,1000 „ „ „ „ 0,04826 „ Pt; Pt = 43,26%;	теория = 43,06%.
0,1904 „ „ „ „ 0,1208 „ AgCl; Cl = 15,70%;	теория = 15,65%.
0,3845 „ перекр. соли дали 0,1805 AgCl; своб. хлора = 8,39%;	теория = 7,82%.
0,2706 „ потеряли в весе 0,0127 г; H ₂ O = 4,69%; теория = 3,97%.	

Определение электропроводности En(NO₂)₂NH₃ClPtCl·H₂O дало следующие значения:

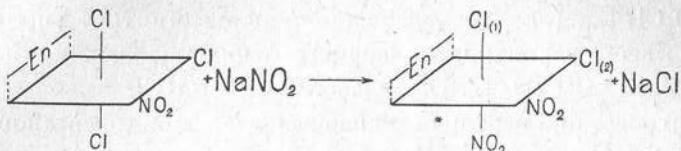
$$\nu = 50, 62,5, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000.$$
$$\mu = 108, 106, 111, 115, 115, 118, 112, 108.$$

Через 74 часа, при $\nu = 62,5$, μ получилось 96, т.-е. показало незначительное уменьшение от времени. Электропроводность, укладываясь по абсолютной величине в пределы, принятые для бинарных комплексных электролитов, показывает в более разбавленных растворах явную тенденцию уменьшаться вместе с разведением раствора, при чем это уменьшение настолько велико, что не может быть приписано влиянию времени или ошибкам опыта. Так как такой аномальный ход электропроводности явно зависит только от иона En(NO₂)₂NH₃ClPt⁺, а не от хлор-иона, то, по всей вероятности, тоже самое явление должно наблюдаться и у амидодиамина En(NO₂)₂NH₂ClPt⁺, что должно снижать величину возрастания электропроводности с разведением у этого последнего соединения. Очень возможно, что равновесие между водой и амидодиамином (см. ур-ние II) выражается законом действия масс. То, что в данном случае не оправдывается формула разведения Оствальда, может зависеть от двух причин: от аномального поведения иона En(NO₂)₂NH₃ClPt⁺ и от (вероятной) относительной слабости основания



т. к. формула Оствальда оправдалась бы точно только в случае его полной диссоциации.

Изомерный $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ неэлектролит II (фиг. 1) $^*\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ получается по реакции (фиг. 6). Нитро-группа при этой реакции направляется на то же самое координационное место, что и аммиак, который, как было показано ранее¹, реагируя с $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$, дает граневой триамин. Осложн-



Фиг. 6.

нением при осуществлении этой реакции явилось редуцирующее действие нитрита натрия на исходный моно-нитрит, вследствие чего понижались выходы на динитрохлорид, а кроме того пришлось эмпирически подбирать необходимое количество нитрита натрия. Мы остановились на следующем способе получения: двойное против теории количество раствора нитрита натрия прибавлялось по каплям к пересыщенному раствору $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ при комнатной температуре. После выпаривания удалось выделить желтое кристаллическое вещество состава $^*\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$, по анализу почти чистое.

0,1000 г дали 0,04635 г Pt; % Pt = 46,35 (до перекристаллизации);	теория = 46,67%.
0,1000 „ „ 0,0466 „ Pt; % Pt = 46,60 (после перекристаллизации);	теория = 46,67%.
0,2472 „ „ 0,1739 „ AgCl; % Cl = 17,42;	теория = 16,96%.

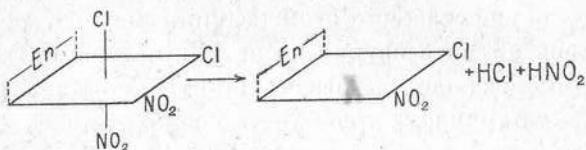
Комплекс легко перекристаллизовывается из горячей воды, растворимость его более высока, чем у предыдущего изомера. Электропроводность его ничтожно мала: при $v=519$, $\mu=1,7$, при $v=1038$, $\mu=1,6$; через 46 часов, при $v=519$, $\mu=8,6$, т.е. в отличие от изомерного неэлектролита она слегка растет от времени. С пиридином этот желтый изомер дает соединение, совершенно аналогичное $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, имеющее тоже неопределенное, близкое к двум, число молекул пиридина, не дающее реакции на хлор. При 105° весь пиридин удаляется, оставляя неизменным исходный изомер, при высушивании в эксикаторе

¹ И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., вып. 6, стр. 37, 1928.

комплекс пахнет пиридином. По внешнему виду пиридиновое соединение представляет белые ромбические пластинки, мало растворимые в воде, что можно использовать для более полного выделения из раствора $*\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$.

При восстановлении гидразином $*\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$, не удалось получить исходного двувалентного неэлектролита EnNO_2ClPt , а, главным образом, получился динитрит $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, что, по всей вероятности, зависит от большой скорости реакции: $\text{EnNO}_2\text{ClPt} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt} + \text{HCl}$.

Нитрогруппа, которая освобождалась при восстановлении по схеме (фиг. 7), успевала очевидно встать во внутреннюю сферу раньше, чем разрушиться гидразином.



Фиг. 7.

Продукт восстановления содержал 56,57% платины, (теория для динитрита 56,21%). В отличие от своего геометрического изомера $*\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$ почти моментально растворяется в аммиаке, не образуя осадка амидодиамина ни при каких концентрациях аммиака и исходной соли; температура при этой реакции тоже не играет заметной роли. Хлорид триамина, образующийся по уравнению



чрезвычайно сильно растворим в воде и спиртах. Из водного раствора он не выделяется от прибавления спиртов: метилового, этилового и пропилового, ацетона и смеси спиртов с эфиром. Попытки перекристаллизовать хлорид из таких растворителей как спирты, хлороформ, бензол не привели к положительному результату. Высадить соль из водного раствора, воспользовавшись другими анионами, тоже не удалось: нитрат, сульфат, пикрат, перхлорат, тартрат, бромид, иодид и т. д. оказались столь же сильно растворимы, как и хлорид. Это помешало осуществить разделение этого триамина на оптически действительные антиподы и, таким образом, абсолютно доказать его строение. При выпаривании аммиачного раствора досуха,

$\text{EnNO}_2\text{ClNO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}$ получается в виде желтоватого полуаморфного порошка, растворяющегося без остатка в очень малом количестве воды и имеющего следующий состав:

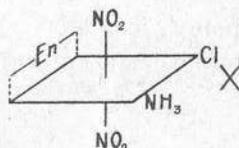
0,1000 г дали 0,04442 г Pt; % Pt = 44,42;	теория = 44,85%.
0,2697 " " 0,1696 " AgCl; % Cl = 15,54;	теория = 16,29%.
0,1754 " " 0,0531 " AgCl; % свободн. хлора = 7,47; теория = 8,15%.	

Несколько пониженные цифры всех анализов зависят от сильной гигроскопичности соли, удерживающей очень крепко остатки растворителя; во всяком случае, данные анализа исключают возможность замещения второго хлора аммиаком, т. к. это повело бы к образованию соединения, сравнительно легко выделяющегося из раствора и содержащего значительно больше свободного хлора. Так как при восстановлении гидразином в слабо щелочном растворе триамин дает с хорошим выходом смесь неэлектролитов, как и его изомер, то строение, придаваемое нами, следует признать единственным возможным; тем более, что возможность замещения аммиаком в неэлектролите II (фиг. 6) хлора (2), занимающего транс-положение к этилендиамину, исключается уже тем, что это повело бы к образованию третьего геометрического изомера (описанного в следующей статье), по своей растворимости резко разнящегося от граневого триамина, а кроме того, при взаимодействии с аммиаком, переходящего в динитротетрамин, который тоже сравнительно легко выделяется из растворов.

Четвертый теоретически возможный геометрический изомер написан динитротриаминов, изображаемый координационной формулой $\text{EnNH}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{PtX}$ (фиг. 8), должен был получиться по реакции:



но при получении его мы натолкнулись на очень странное явление². При теоретическом, а одинаково и при двойном про-



Фиг. 8.

¹ $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}$ описан ранее И. И. Черняевым в 6-ом выпуске Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет.

² Похожее на явление, наблюдавшееся еще Клеве, который, действуя липсом на $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_3\text{Br}_2\text{PtNO}_3$, не получил нормальных нитритов, а соль $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{PtNO}_3$ (Cleve. On ammoniacal Platinum Bases. Kongl. Svenska Vetensk. Akad. Handl. B. 10, № 9, 1872, стр. 68).

тив теории количество нитрита натрия, и на холodu и при нагревании, щелочь из раствора высаживает желтый амидо-диамин, отвечающий исходномуmono-нитротриамину. Упаривание раствора также привело к обратному получению исходной соли. Совершенно невероятно, чтобы реакция замещения хлора нитрогруппой в данном случае не шла, т. к. обычно нитрогруппа вытесняет хлор с очень большой легкостью. Мы попробовали, взяв избыток нитрита натрия, ввести две нитрогруппы в следующие комплексы: $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}$, EnCl_4Pt , $\text{EnMeCl}_3\text{PtCl}^1$, $\text{NH}_3\text{ClNH}_3(\text{OH})_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, но везде получился тот же отрицательный результат. Между тем, транс-динитрокомбинация описана еще Клеве в виде $(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, и там, где взаимодействие с нитритом натрия можно было контролировать реакцией на свободный хлор, он неизменно появлялся.

Повидимому, наша неудача объясняется не повышенной прочностью связи хлора с платиной в транс-положении к нитрогруппе, а, наоборот, тем, что реакция с нитритом обратима, и состав твердой фазы определяется условиями растворимости. Факты в пользу последнего толкования приведены в следующей статье.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить нашу живейшую признательность С. И. Хорунженкову за определения электропроводности.

Выводы.

- 1) Получены два геометрических изомера $\text{EnPt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$.
- 2) Оба геометрических изомера при реакции с аммиаком замещают только один хлор.
- 3) Получены два граневых геометрических изомера



- 4) Попытки осуществить обычным путем транс-динитрокомбинацию окончились неудачей.

(Поступило в редакцию 29 мая 1927).

¹ Me обозначает метиламин.