

О нитрооединениях платины.

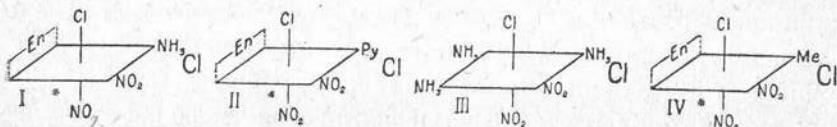
И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина.

Статья VII.

Цис-динитротетрамины.

Целью настоящей работы было исследование реакции с аммиаком динитротриаминов ниже следующего строения и состава (фиг. 1).

В то время как изомерные этим соединениям граневые триамины неспособны далее присоединять аммиак (см. выше статью И. И. Черняева и А. Н. Федоровой), — эти комплексы должны были, реагируя с аммиаком, достаточно легко пере-



Фиг. 1.

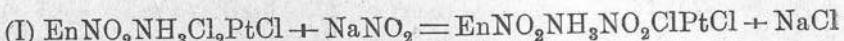
ходить в цис-динитротетрамины, интересные своей теоретически возможной оптической деятельностью¹. Особым вопросом для этих оптически деятельности соединений является вопрос об амидо-инверсии. До сих пор это явление наблюдалось только у комплексов, имеющих внутрисферный хлор²; мы первоначально и предполагали выяснить на динитротетраминах, будет ли происходить амидо-инверсия также и при отсутствии внутрисферного хлора. Однако, в самом начале работы мы встретились с непредвиденными осложнениями, временно отодвинувшими вопрос об оптической деятельности цис-динитротет-

¹ Для соединений, отмеченных на чертеже звездочкой.

² И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, вып. 6, 1928.

раминов на второй план. Реакция с аммиаком у каждого из этих комплексов оказалась протекающей в достаточной мере индивидуально, хотя у нас не осталось никакого сомнения, что замещение хлора аммиаком, в согласии с ожиданиями гипотезы трансвлияния, совершается во всех исследованных случаях очень легко.

Динитротриамин (I, фиг. 1) $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{ClPtCl}$ получался по реакции:



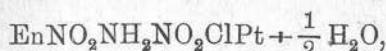
при соблюдении следующих условий. Перекристаллизованный моно-нитротриамин (с неперекристаллизованным реакция иногда не удается вовсе) растворялся при нагревании в возможно малом объеме воды, к раствору прибавлялась точно одна молекула нитрита натрия, после того как раствор был снят с водяной бани. Во избежание появления каких-то примесей, окрашенных в красноватые цвета, приливание раствора нитрита следует производить при возможно низкой температуре. По охлаждении раствора, на другой день, большая часть динитрита выделяется в виде крупных, толстых, блестящих призм одноклиномерной системы¹. Свежевыпавший комплекс окрашен в зеленовато-желтый цвет; при хранении зеленоватый оттенок пропадает и получается почти чистый желтый цвет. При медленном упаривании раствора выделяется еще довольно значительное количество чистого динитрита; упаривание можно продолжать до тех пор, пока не начнет кристаллизоваться поваренная соль. Растворимость при комнатной температуре в воде (при 13—15°) 18,0%. Выхода до 90% теории. Кристаллизационной воды нет.

0,1069 г дали 0,0481 г Pt; Pt = 44,99%; теория = 44,85%.
0,2089 " " 0,1441 " AgCl; Cl = 17,06%; " = 16,68%.
0,2211 " " 0,0714 " AgCl; свободн. хлора = 7,99%;
теория = 8,82%.

В отличие от своих геометрических изомеров, даже очень крепкие растворы динитрита, при обработке гидразинхлоридом в молекулярных пропорциях, не выделяют неэлектролитов в качестве продуктов восстановления. При обработке маточ-

¹ Кристаллы измерены проф. О. М. Аншелесом и студ. Татарским.

ного раствора хлороплатинитом калия выделяется характерный осадок $[EnNH_3NO_2Pt]_2PtCl_4$, т.-е. при восстановлении отходит одна нитрогруппа и хлор, занимающие концы одной и той же координаты. Крепкие растворы динитротриамина, при приливании избытка щелочи, выделяют амидодиамин состава



окрашенный в желтый цвет, довольно мелкокристаллический и не очень стойкий, так как, при стоянии раствора со щелочью, через два-три часа он начинает буреть и через некоторое время выделяются аморфные темнобурые продукты разложения. Водные растворы амидодиамина дают сильно щелочную реакцию на лакмус. Кристаллизационная вода целиком выделяется при часовом нагревании до 110°. Свободного хлора содержатся следы.

0,1071 г дали 0,0515 г Pt; Pt = 48,08%; теория = 47,88%.

0,1235 „ „ 0,0423 „ AgCl; Cl = 8,09%; „ = 8,21%.

0,1806 „ потеряли в весе 0,0025 г; H₂O = 1,91%; теория = 2,26%.

Растворимость амидодиамина в воде довольно значительная. Выхода хорошие.

Тот же амидодиамин, повидимому, выпадает при действии избытка крепкого (18%) амиака на динитротриамин, но выхода довольно незначительны и вдобавок, при отмывании амиака, большая часть его переходит в маточный раствор. Если этот желтый, со слегка розоватым оттенком, неясно-кристаллический осадок оставить стоять при комнатной температуре в закрытом сосуде, во избежание испарения амиака, то никакого растворения осадка не наблюдается неопределенно долгое время, а раствор остается желтым. Если для „ускорения“ реакции подогреть раствор, то получаются какие-то окрашенные в темнорозовый цвет продукты, нерастворимые в кислотах, к строению которых пока подойти не удалось. Если же предоставить амиаку испариться при обыкновенной температуре, то, когда достигнется определенная концентрация амиака, весь амидодиамин переходит в раствор, окраска раствора бледнеет и при не слишком большом количестве воды выделяются прекрасно образованные, прозрачные, призматические кристаллы, при дальнейшем испарении амиака переходящие

в иголочки. Скорость растворения амидодиамина зависит только от скорости испарения амиака: при большом объеме раствора реакция заканчивается на другой день, при малых количествах желтый осадок исчезает на глазах, переходя в бесцветные кристаллы в несколько минут. Если следить за реакцией в капле под микроскопом, то амидодиамин, начиная растворяться с краев капли, остается на некоторое время в центре капли, где испарение замедляется толщиной капли и затем исчезает еще быстрее, чем на краях.

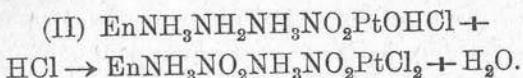
Бесцветные кристаллы оказались точно отвечающими составу $\text{EnNO}_2\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{PtClOH}$ (ср. далее фиг. 2).

0,1034 г дали 0,0466 г Pt; Pt = 45,06%	теория = 45,01%
0,1875 " 0,0656 " AgCl; Cl = 8,56%	" = 8,10%
0,2015 " 0,0647 " AgCl; своб. хлора = 7,9%	" = 8,10%

Вещество хорошо растворимо в воде, в крепких растворах реакция на лакмус слабо-щелочная, в разбавленных нейтральная, при хранении вещество постепенно желтеет. Тому же самому эмпирическому составу отвечает также комплекс $\text{EnNO}_2\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{PtCl} \leftarrow \text{H}_2\text{O}$, т.-е. амидотриамин с одной молекулой кристаллизационной воды. Из этих двух возможных формул строения мы выбрали первую по следующим соображениям: все до сих пор известные амидотриамины давали ясно выраженную щелочную реакцию на лакмус при всяких разведениях, что указывает сильную электролитическую диссоциацию основания, возникающего путем присоединения воды к амидосоли; присутствие двух внутрисферных нитрогрупп в нашем комплексе могло очень сильно ослабить основные свойства комплекса, вследствие "апидифицирующей" способности нитрогруппы, и сильно понизить константу диссоциации основания. Известно, что слабые основания очень легко образуют хлоргидроксосоли, встречающиеся у солей меди, магния, сурьмы, висмута и проч., поэтому принятие гидроксоформулы для нашего комплекса явилось бы естественным.

Второй довод в пользу хлоргидроксоформулы — очень большая термическая стойкость связанной воды: комплекс совершенно не обнаруживает потери в весе при температуре в 120° в течение двух часов, тогда как амидосоли с кристаллизационной водой в этих условиях обычно целиком отдают свою воду. Наконец, третий довод, правда не совсем убедительный, —

полное отсутствие окраски комплекса; все до сих пор известные амидотела окрашены достаточно сильно; правда, они содержат, как правило, внутрисферный хлор, тогда как в нашем комплексе все шесть координационных мест заняты азотом, но все-таки сдвижение окраски при амидореакции должно как-будто было дать хоть какой-нибудь оттенок. С чрезвычайной слабостью оснований связана следующая любопытная особенность нашей соли: из нее не удалось получить чистой дихлоросоли, которая легко казалось бы должна получаться по уравнению:



Слабая кислота не действует на нашу соль, более же крепкая дает продукты, содержащие много (проценты) внутрисферного хлора; повидимому, происходит процесс, аналогичный флаво-реакции в кобальте, т.-е. вытеснение двух цис-нитрогрупп хлором. Кислота средней концентрации растворяет хлоргидроксоксоль, но при высаживании спиртом таких растворов получаются с малыми выходами продукты, имеющие колеблющийся состав и содержащие платины больше, а свободного хлора меньше, чем требуется для дихлоросоли, вдобавок иногда выпадают безводные соли, а иногда они содержат кристаллизационную воду.

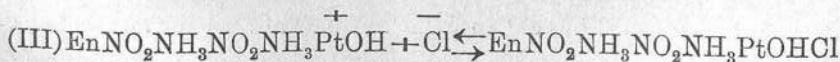
Определение электропроводности, любезно произведенное С. И. Хорунженковым, за что выражаем ему нашу искреннюю благодарность, вполне подтвердило выводы химического исследования. При 25° гидроксохлорид дал следующие значения молекулярной электропроводности μ :

$$v = 54; 108; 216; 270; 540; 1080; 2160; 4320 \\ \mu = 100; 105; 112; 117; 117; 117; 117 \\ (\text{взяты максимальные средние величины}).$$

Повторные определения, при разведениях после 250, дали ту же самую величину $117 \pm 1,6\%$. От времени электропроводность раствора сначала очень быстро возрастает, а потом слегка уменьшается, но не настолько, чтобы это уменьшение могло повлиять на результаты определения. Как яствует из таблицы, величина μ точно соответствует бинарному электролиту, при чем аномальным явлением (повидимому, довольно общим для

динитрокомплексов платины) оказалось резкое возрастание электропроводности при малых разведениях, а затем постоянство ее в довольно широких пределах. Так как раствор показывает реакцию на свободный хлор совершенно ясную, а на гидроксил слабую, то мы принимаем за причину электропроводности диссоциацию по уравнению III (см. ниже). Возможно, что ион $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{PtOH}^+$ показывает, как и ион $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPt}^1$, сам по себе убывание электропроводности с разведением, но это убывание покрывается возрастанием его диссоциации на ион гидроксила и двуразрядный ион тетраамина². Как бы то ни было, ход электропроводности с разведением и ее абсолютная величина не похожи ни в какой мере на соответственные данные для амидопроизводных, которые дают сильное повышение с разведением и абсолютную величину электропроводности значительно большую.

Воспользовавшись методом электропроводности, мы попробовали произвести нейтрализацию хлоргидроксосоли соляной кислотой, взяв расчетное количество соляной кислоты с заранее известной электропроводностью и эквивалентное количество хлоргидроксосоли при разведениях, для которых эта величина тоже известна. Так как соляная кислота имеет очень значительную, по сравнению с тетраминхлоридами, электропроводность, то последняя должна была сильно (по расчету почти вдвое) понизиться от прибавления хлоргидроксосоли, или если хлоргидроксосоль представляет собой псевдооснование, то получилось бы медленное убывание электропроводности со временем, если только происходит нейтрализация. Опыт не показал ни того ни другого: при $v=50$, электропроводность соляной кислоты понизилась с $\mu=415$ до $\mu=410$; при $v=250$, с $\mu=416$ повысилась до $\mu=442$; при $v=540$, с $\mu=416,5$ до $\mu=465$; понижения электропроводности настолько малы, что в большей части зависят от понижения диссоциации.



¹ См. предыдущую работу этого выпуска.

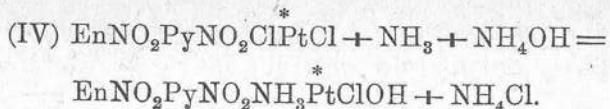
² Кроме того, вероятно еще и отщепление аммиака (см. далее).

от прибавления одноименного иона. Во всяком случае, процент нейтрализации очень мал. От времени электропроводность возрастает, т.е. псевдооснование тоже исключается.

Находящийся во внешней сфере гидроксил как-будто имеет особенности внутрисферного; принять внутрисферный гидроксил и внешний аммиак (кристаллизационный) тоже немыслимо; тогда становится совершенно непонятным и термическая стойкость комплекса и малая величина электропроводности: кристаллизационный аммиак дал бы непременно сильное повышение электропроводности.

Дает ли динитротетрамин, кроме гидроксохлорида, еще и нормальный амидотриамин, пока не удалось выяснить: в десятипроцентном едком натре гидроксохлорид растворяется без образования осадка, а затем наблюдается все усиливающееся пожелтение, при нагревании наступающее очень быстро, и выпадают непохожие на амидотриамин красноватые аморфные осадки.

Аналогичный по конфигурации $\text{EnPyNO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtClOH}$ (ср. фиг. 2) получился совершенно сходным путем по реакции:



Стоит кстати упомянуть, что для приготовления исходного неэлектролита EnNO_2ClPt мы воспользовались некоторым видоизменением ранее описанного способа¹. Вместо взаимодействия $\text{K}_2\text{PtCl}_3\text{NO}_2$ со свободным этилендиамином, мы исходили из дихлорида-этилендиамина, прибавляя этот последний к растворуmono-нитрита в твердом виде, а затем приливали расчитанный объем десятипроцентного раствора едкого натра для выделения свободного этилендиамина. Благодаря отсутствию в дихлориде этилендиамина примесей, всегда сопровождающих этилендиамингидрат и этилендиамин, выходы на чистый нитрохлорид перестали колебаться, приблизившись к теоретическим, кроме того, количество розовых примесей сильно уменьшилось, и осадок EnNO_2ClPt стал получаться кристаллическим до самого конца. Сравнив и для некоторых других реакций качество продуктов и выходы, получающиеся по старому и новому способу, мы убедились, что при реакциях внедрения этилен-

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., вып. 6, стр. 65.

диамина выгодней, если только позволяет растворимость солей, получающихся после реакции, пользоваться хлористоводородным этилендиамином и едким натром, а не этилендиамингидратом, если последний даже марки „Кальбаум“.

Реакция уравнения IV проводилась постепенно, прибавляя аммиак к нагретому, но не кипящему, насыщенному раствору динитротриамина; если вести реакцию на холоду, то большой помехой является трудная растворимость „основания“ динитротриамина. Хлоргидроксосоль выпадает по охлаждении в виде хорошо образованных, бесцветных, довольно легко растворимых в воде пластинок, в крепких растворах дающих на лакмус щелочную, в разведенных нейтральную реакцию. Соль совершенно не выделяет воды при двухчасовом нагревании до 120°. Выходы хорошие. Состав ее точно отвечает формуле хлоргидроксосоли.

0,1269 г дали 0,0504 г Pt; Pt = 39,70%	теория = 39,37%
0,2000 „ „ 0,0572 „ AgCl; свободн. хлора = 6,50%	„ = 7,15%
0,1924 „ „ 0,0573 „ AgCl; Cl = 7,37%	„ = 7,15%

Электропроводность хлоргидроксосоли по величине подходит под нормы бинарных электролитов:

$$\begin{aligned}v &= 81; 134; 162; 385; 537; 770; 1540; 2146 \\ \mu_0 &= 80,2; 80,2; 80,2; 88,0; 90,0; 92,0; 97; 99\end{aligned}$$

Цифры электропроводности могут быть лишь приблизительными, потому что соль очень быстро, в течение 5—10 минут, приобретает повышенные значения μ , при чем повышение по всей длине кривой очень постоянно и равно 15 обр. омам. Увеличившись на эту величину, μ сохраняет дальше свое значение сутками без всякого изменения. (Это повышение, по всей вероятности, обусловлено частичной диссоциацией аммиака из внутренней сферы).

С десятипроцентной соляной кислотой хлоргидроксосоль на холоду практически не реагирует. Один из первых образчиков ее, полученный при концентрациях аммиака, которые обычно не мешают осаждению хлоридов, был принят за нормальный хлорид и, „во избежание потерь от растворимости“, был несколько раз промыт на воронке кислотой. Заметного уменьшения осадка не произошло. Анализ соли показал, что состав хлорокиси почти не изменился:

0,1004 г дали 0,0387 г Pt; Pt = 38,55%;	теория = 39,87%
0,1869 " 0,0592 " AgCl; Cl = 7,85%;	" = 7,15%
0,1325 " 0,0408 " AgCl; свободн. хлора = 7,62%;	" = 7,15%

Из нагретых крепких растворов хлоргидроксосоли, прибавляя осторожно крепкую соляную кислоту при постепенном охлаждении, удается получить не совсем чистую дихлоросоль, имеющую кислую реакцию, кристаллизующуюся в бесцветных пластинках, отвечающую составу $\text{EnNO}_2\text{PyNO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$.

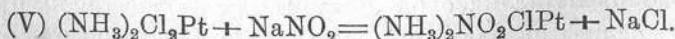
0,1049 г дали 0,0370 г Pt; % Pt = 35,46%;	теория = 35,47%
0,1049 " потеряли в весе 0,0077 г; % $\text{H}_2\text{O} = 6,54\%$;	" = 7,35%
0,1350 " дали 0,073 г AgCl; % Cl = 13,33%;	" = 12,89%
0,1437 " 0,0831 " AgCl; % свободн. хлора = 13,10% "	" = 12,89% ¹ .

Электропроводность этой соли, будучи вначале по абсолютной величине характерной для бинарного электролита, во времени быстро возрастает и на другой день начинает подходить к значениям тройного, как-будто хлор, заместивший гидроксил, отчасти сохранил его аномальные свойства.

$v =$	62,5,	125,	250,	500,	500
$\mu_0 =$	104,	104,	104,	104	
$\mu =$	140,	165,	185,	186,	210
через (15 мин.) (28 м.) (40 м.) (40 м.) (24 ч.).					

Хотя по составу хлоргидроксосоль динитротриамина вполне аналогична ранее описанному „основанию“ $\text{EnNO}_2\text{PyNO}_2\text{ClPtOH}$, однако она по свойствам настолько резко разнится от амидо-производных, что, несомненно, ее с гораздо большим правом следует принять за основную соль, а не за водный амид.

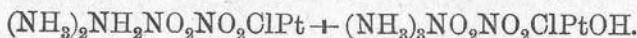
Динитротриамин $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPtCl}$ тоже повидимому способен присоединять аммиак, переходя в цис-динитротетрамин, но нам не удалось пока изолировать какой-нибудь индивидуальный продукт реакции. Динитротриамин мы получали по несколько видоизмененному способу². Мы исходили из соли II Рейзе $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, переводя ее в транс-нитрохлорид простым кипячением с одной молекулой чистого нитрита натрия по уравнению:



¹ При 120° в 2 часа.

² Ср. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 6, стр. 80.

Нитрохлорид, полученный этим способом, ничем не отличался от нитрохлорида, приготовленного другими путями. Выхода почти теоретические. В нитрохлорид мы внедряли аммиак, переводя его в сравнительно малорастворимый хлорид основания Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича $3\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, а последний окисляли пропусканием газообразного хлора, при десятерном избытке слегка подкисленной воды. Постепенно весь хлорид растворялся, причем иногда появлялись в незначительном количестве желтые осадки неэлектролитных соединений, которые отфильтровывались, и раствор упаривался до кристаллизации хлорида триамина. Тело, полученное таким путем, тождественно с моно-нитритом из $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtNO}_2$, но выхода гораздо постояннее и лучше и комплекс выпадает в аналитически чистом состоянии. Нитрогруппу в моно-нитротриамин мы вводили, пользуясь нитритом натрия, при незначительном подогревании насыщенного раствора, который оставляли на ночь при комнатной температуре, чтобы реакция прошла возможно полнее, в противном случае реакция со щелочью идет каким-то сложным путем, давая совершенно неопределенные продукты. Обрабатывая маточный раствор на холodu большим избытком щелочи, мы получали динитроамидодиамин. При этом способе получения амидодиамин получается чище и по составу ближе подходит к



I	0,1095 г дали 0,0557 г Pt; Pt = 50,86%	теория = 51,15%
	0,1132 " 0,0402 " AgCl; Cl = 8,79%	" = 9,34%
	0,1095 " потеряли в весе 0,051 г; " H_2O " = 4,56%	" = 2,30%
II	0,1247 " дали 0,0644 г Pt; Pt = 50,84%	" = 51,15%
	0,2037 " 0,0748 " AgCl; Cl = 9,10%	" = 9,34%
	0,1247 " потеряли в весе 0,0052 г; " H_2O " = 4,17%	" = 2,30%

Странным образом, "воды" при нагревании до 120° теряется вдвое более, чем полагается по теории, при чем потеря воды сопровождается таким растрескиванием кристаллов, что вести анализ на часовом стекле или в стаканчике нельзя: цифры потери веса оказываются еще более высокими. Мы определяли воду, во избежание этой механической потери, в длинной кварцевой пробирке, прокалив ее затем обычным путем для определения металлической платины с целью контроля, при чем цифры анализа на платину показали отсутствие потерь от разбрасывания. Кроме того, при дегидратации комплекс изменяет свое строение: он перестает нацело растворяться в воде и

дает сильную реакцию на свободный хлор. Вода комплекса начинает походить на конституционную.

Амидодиамин, для реакции с аммиаком, мы переводили в хлорид, прибавляя раствор хлористого аммония в двойном избытке против теории. Аммиак, при действии на такой раствор, не осаждает осадка амидодиамина и почти не дает пожелтения. При выпаривании раствора как при комнатной температуре, так и на водяной бане, получается в небольшом количестве полуаморфный бесцветный осадок. Прибавление большого избытка щелочи сначала дает растворение этого осадка, а затем медленно образуются светло-желтые крупные кристаллы, по свойствам и анализу, отвечающие исходному амидодиамину. Как будто соль, вопреки ожиданиям, не реагирует с аммиаком, но непонятно, почему нельзя выделить исходного динитротриаминахлорида и, далее, отчего достаточно стойкий и легко выделяющийся из раствора амидодиамин не выпадает сразу от прибавления щелочи. Если исходить прямо из амидодиамина и взять большой избыток крепкого аммиака (15—20 куб. см 18% аммиака на 1 г комплекса), то можно, растворив весь амидодиамин при нагревании, по охлаждении получить часть его обратно в неизмененном виде (анализы, помеченные цифрой II, относятся к такому перекристаллизованному амидодиамину); между тем, при незначительных концентрациях аммиака, достаточно только растворить амидодиамин, чтобы обнаружить в растворе значительные количества свободного хлора (амидодиамин реакции на свободный хлор не дает). Если нагреть амидодиамин с небольшим количеством аммиака (1 куб. см на 1 г комплекса), то по испарении раствора на холода получается вязкая капля, выделяющаяся от прибавления смеси спирта с эфиром белый коллоидный осадок, обнаруживающий реакцию на свободный хлор и имеющий щелочную реакцию. Получить этот осадок в кристаллическом состоянии оказалось очень трудным: он расплывается при отфильтровывании в аморфные капли от влаги воздуха. Обработка щелочью на холода выпаренной до отказа капли дает медленное осаждение исходного амидодиамина. Очевидно, и этот триамин реагирует с аммиаком, но, странным образом, реакция не доходит до конца при больших концентрациях аммиака.

Такое аномальное поведение динитротриамина на некоторое время поставило под сомнение правильность гипотезы транс-

влияния, но исследование комплекса $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPtCl}$ такого же самого строения, как нам кажется, устранило все недоумения, возникающие при попытке ввести аммиак в транс-положения к нитрогруппе. Способы получения этого метиламинового комплекса будут своевременно сообщены; пока только следует отметить, что при действии щелочи хлорид дает характерный лимонно-желтый осадок имида, состава:



Если к 2 г хлорида прилить 5 куб. см 18% аммиака, то хлорид нацело растворяется, сообщая жидкости темножелтое окрашивание, а затем почти сразу выпадает желтый осадок имида, нерастворяющийся при непродолжительном кипячении. Примерно через четверть часа кипячения раствора, когда большая часть аммиака испарится из раствора, наступает момент, когда осадок имида начинает уменьшаться и очень быстро все переходит в раствор. По охлаждении и по испарении избытка аммиака, через некоторое время выделяются снежно-белые, довольно хорошо образованные кристаллы, состава:



Если вместо 5 куб. см аммиака взять на то же количество динитротриамина только два куб. см, то достаточно опустить смесь в водянную баню на одну — две минуты, чтобы все перешло в раствор и по охлаждении сразу же выделились кристаллы хлорида динитротетрамина, притом в гораздо большем количестве, так как хлорид довольно хорошо растворим в воде. Выхода — из 2 г динитротриамина почти равный вес динитротетрамина. Хлорид выделяется в чистом состоянии при разных количествах аммиака, как показывают анализы.

0,1271 г	дали	0,0514 г	Pt; Pt = 40,44%;	теория = 40,30%.
0,1058 "	"	0,0425 "	Pt; Pt = 40,11%;	" = 40,30%.
0,1048 "	"	0,0419 "	Pt; Pt = 40,20%;	" = 40,30%.
0,2192 "	"	0,1278 "	AgCl; Cl = 14,45%;	" = 14,64%.
0,1616 "	"	0,0958 "	AgCl; Cl = 14,67%;	" = 14,64%.
0,1902 "	"	0,0792 "	AgCl; свободн. хлора = 10,06%;	" = 14,64% ¹ .
0,2858 "	"	0,1581 "	AgCl; свободн. хлора = 14,74%;	" = 14,64% ² .
0,1271 "	"	0,0054 "	потери в весе при 120° (за 2 ч.); H ₂ O = 4,25%;	теория = 3,72% ³ .
0,1058 "	"	0,0082 "	потери в весе при 120° (за 2 ч.); H ₂ O = 3,02%;	теория = 3,72%.

¹ Определено без предварительного подкисления.

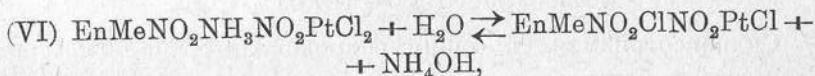
² Определено с предварительным подкислением.

³ Вещество слегка пожелтело.

В крепких растворах хлорид дает заметную щелочную реакцию на лакмус, в десятипроцентном едком натре растворяется без пожелтения жидкости (в не слишком толстом слое), насыщенные растворы едкого кали дают проходящее синевозеленое окрашивание, а затем кристаллический бесцветный осадок, который пока не удалось изолировать. Электропроводность при 25°, будучи вначале по величине характерной для тройного электролита, быстро растет и, достигнув через 20 мин. максимального значения, дальше со временем не меняется.

$$\begin{aligned}v &= 500; 1000; 2000; 4000 \\ \mu_0 &= 245; 265; 266,5; 260,0 \\ \mu_{\max} &= 284; 284; 284; 284.\end{aligned}$$

Такое изменение электропроводности мы приписываем реакции

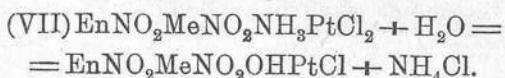


которую, как будет видно из дальнейшего, можно доказать обычными химическими методами. Остается открытый вопрос, есть ли у этого динитротетрамина имидо-реакция и способен ли он дать гидроксохлорид, подобно предыдущим. Отсутствие хлоргидроксосоли в данном случае естественно, так как метиламин, будучи более сильным основанием, чем пиридин и аммиак, компенсирует ацидифицирующий эффект нитрогрупп. Этот факт не стоит особняком: на повышение силы комплексных оснований при вступлении во внутреннюю сферу радикалов, обладающих большими основными свойствами, имеются указания в исследованиях акад. Н. С. Курнакова¹, — как будто некоторую роль здесь играет и геометрическая конфигурация комплекса, так как соль $(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (транс), несмотря на отсутствие сильных внутрисферных оснований, по данным Клеве, имеет нормальный состав.

Интересно, что при простом нагревании водного раствора наша соль дает пожелтение раствора, сильно ослабевающее при охлаждении, при чем выделяется газообразный аммиак, который можно констатировать на лакмус и по запаху. По охлаждении раствора, прибавление щелочи немедленно дает характерный желтый осадок имида исходного метиламинового

¹ Ж. Р. Ф.-Х. О., т. 25, 1893, стр. 565.

динитротриамина. Мы взяли 0,7 г тетрамина в 12 куб. см воды, выпарили (в тигле), для ускорения испарения аммиака, примерно до 6 куб. см, отфильтровали от ничтожных следов каких-то бурых коллоидных осадков, снова разбавили примерно до 12 куб. см и снова наполовину упарили. По приливании едкого натра, мы получили около 0,05 г имидодиамина¹, который при высушивании (120°, два часа) ничего не потерял в весе. Контрольный анализ на платину окончательно исключил возможность образования какого-либо аммиачного амидодиамина: 0,0382 г дали 0,0181 г Pt; % Pt = 47,27; теория = 47,29%, что доказывает отщепление при гидролизе именно аммиака, а не метиламина. Вероятно, реакция ур-ния VI предварительно проходит через стадию



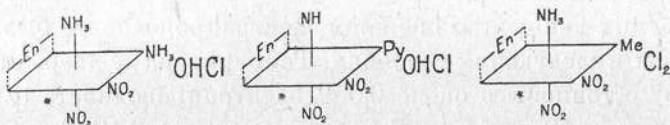
Гидроксотриамин, имеющий гидроксил в транс-положении к нитрогруппе, должен быть сильным основанием², способным частью вытеснить аммиак из хлористого аммония, переходя в динитротриамин хлорид по ур-нию VI. Можно с полным правом заключить, что аммиак, из-за трансвлияния нитрогруппы, присоединяется обратимо, как и в двувалентной платине (ср. поведение цис-динитратов, по данным Л. А. Чугаева и Кильтыновича³). Поэтому в крепких аммиачных растворах, где гидроксильных ионов много по сравнению с действующей массой комплекса, равновесие сдвигается в сторону образования гидроксотриамина и имида (чему еще благоприятствует малая растворимость последнего), а в слабых растворах гидроксильных ионов много по сравнению с молекулами аммиака (NH_4OH + NH_4^+ , как известно, обычно не вступают во внутреннюю сферу), и условия опять неблагоприятны для возникновения тетрамина. Благоприятные условия получаются при средних концентрациях аммиака, что опыт целиком и подтверждает. Щелочная реакция растворов хлорида тоже становится понятной: очевидно

¹ Малые выхода объясняются не очень большой стойкостью цис-динитро-производных к длительному нагреванию; при этом происходит частичное отщепление нитрогруппы.

² Ср. Вернер. Anschaungen. 1920, стр. 278; И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 5, стр. 149.

³ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 2.

она обязана отщеплению аммиака уже на холду. Несомненно, что и с другими, исследованными нами тетрамиинами процесс отщепления аммиака происходит таким же путем, но нам было трудней обнаружить его, потому что гидроксохлориды менее стойки к нагреванию в щелочном растворе и первоначальная реакция маскируется последующей полимеризацией амидо-веществ, какими-то аномальными реакциями, свойственными цис-динитро-производным, восстановлением и проч. Ясно, что если в транс-нитрогруппа - положении аммиак связан так лабильно, то кислые заместители и подавно еще легче могут отойти из внутренней сферы, и поэтому мы и получили неудачные результаты при попытке осуществить транс-динитро-комбинацию¹.



Фиг. 2.

Соединениям, полученным нами, мы придаем конфигурацию, изображенную на фиг. 2, абсолютное доказательство которой путем разделения на оптически деятельные антиподы, пред-ставляет задачу будущего.

Выводы.

- 1) Получен третий геометрический изомер динитротри-минов И. Черняева и А. Федоровой.
- 2) Динитротриамины обычного строения способны присое-динять один аммиак, переходя в цис-динитротетрамины.
- 3) Пиридиновые и аммиачные цис-динитротетрамины пока-зывают слабые основные свойства, легко образуя хлоргидроксо-соли, тогда как метиламиновые дают нормальные хлориды.
- 4) Реакция присоединения аммиака обратима в силу транс-влияния нитрогруппы.

(Поступило в редакцию 29 мая 1927 г.).

¹ Ср. предыдущую статью.