

И. И. ЧЕРНЯЕВ

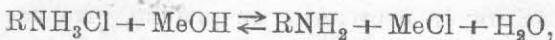
О НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Статья IX

МЕТИЛАМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

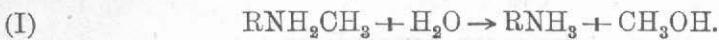
Целью настоящей работы была проверка одного из следствий правила трансвлияния, а именно независимости состава и геометрического строения продуктов, получающихся при реакциях внедрения во внутреннюю сферу аминов, от природы этих последних. Главная роль при этих реакциях принадлежит галоидам и нитрогруппам, большое трансвлияние которых определяет и число остающихся незамещенными кислых групп и конфигурацию внутренней сферы получающихся веществ. Мною были исследованы продукты взаимодействия метиламина с этилендиамин-нитрохлор-платиной, причем исследование нарочно велось по схеме, описанной мною в вып. 6 „Известий Инст. по изучению платины“, с той лишь разницей, что вместо амиака был взят метиламин (Me). Этот последний, как, мне кажется, будет видно из дальнейшего изложения, дал в точности те же продукты взаимодействия, что и амиак, и таким образом ожидания теории оправдались.

Второй целью, собственно и побудившей меня проделать работу, был вопрос о природе амидореакции. Как известно, при амидопревращении реакция идет по уравнению:



т. е. только один из трех атомов водорода амиака способен отщепляться от азота в виде иона водорода, и никаких экспериментальных фактов, указывающих на возможность отщепления второго, а тем более третьего водорода, пока нет. Такое преимущественное отщепление только одного водорода могло быть следствием того, что водороды связаны в амиаке неравноценно, и у азота имеется α -, β - и γ -валентность с различной степенью устойчивости водорода, причем, например, γ -связь могла быть гораздо менее прочна, чем α и β . Разумеется, для исследователя,

разделяющего учение А. Вернера о внутренней „сфере“, подобные возможности отпадают, так как под понятием „сфера“ нужно прежде всего разуметь полную равноценность валентностей, связывающих одинаковые, вернее даже и различные, заместители с центральным атомом. Если бы действительно в аммиаке имелась подобная γ -связь, то при замещении одного из его водородов метильной группой, т. е. при образовании метиламина CH_3NH_2 , имелись бы достаточные шансы на то, что CH_3 группа связывается этой ослабленной γ -валентностью. Тогда в комплексах, содержащих во внутренней сфере только метиламин, амидореакция должна была бы отсутствовать, либо при действии щелочи отщепилась бы ослабленная метильная группа с образованием метилового спирта и соответственного аммиачного комплекса по уравнению:

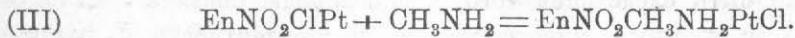


Если же амидореакция не связана с неравноценностью валентностей в аммиаке и причины её другие, то метиламиновые комплексы должны дать имидореакцию по уравнению:



Опыт показал, что взаимодействие со щелочью происходит по второму уравнению, и принимать какую-либо неравноценность валентностей в аммиаке для объяснения предпочтительного отщепления одного атома водорода — нет достаточных оснований.

Наличие имидопревращения у метиламиновых комплексов интересно еще и тем, что получающаяся при этом имидогруппа CH_3NH имеет отрицательный заряд, т. е. имеет кислую функцию. С другой стороны, совершенно твердо установлено, что основные свойства метиламина значительно выше, чем у аммиака; поэтому казалось бы, что для получения имидореакции нужно гораздо более энергичное воздействие, так как метиламин менее охотно должен переходить в „кислое состояние“. На опыте найдено, что при аналогичном составе и конфигурации метиламина столь же легко, как и аммиак, дает отщепление водорода, и никакой заметной разницы между ними нет. Следовательно, причина, вызывающая амидо- и имидопревращения, действует настолько энергично, что электрохимическая разница между метиламином и аммиаком для неё представляет „quantité négligeable“. Точно так же более значительная концентрация гидроксильных ионов, существующая в растворах метиламина, не оказывает влияния на устойчивость последней нитрогруппы. При взаимодействии с водным раствором $\text{EnNO}_2\text{ClPt}^1$ (En — этилен-диамин) замещается только хлор:



¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 24 и 7, 1929, 73.

Реакция ведется так: к неочищенной от динитрита EnNO_2ClPt прибавляются вода и теоретическое (принимая при расчете нитрохлор за чистую соль) количество водного раствора метиламина с тем, чтобы в результате получился 10—15% раствор. После нагревания на водяной бане, в колбе, покрытой стеклом во избежание сильного испарения метиламина, жидкость просветляется, причем скорость растворения осадка колеблется от 15 мин. до 1 ч., в зависимости от частоты встряхивания и крупности зерна EnNO_2ClPt . Прозрачный раствор оставляется до другого дня при комнатной температуре для осаждения динитрита $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$. После отфильтрования динитрита раствор упаривается на водяной бане, вместе с промывными водами от осадка динитрита, до появления толстой корки кристаллов. По охлаждении весь раствор застывает в сплошную массу, содержащую очень мало маточного раствора. Осадок отжимается на воронке под давлением, и, если фильтрата получается достаточно количество, он упаривается еще раз или используется для получения $\text{EnNO}_2\text{MeNH}_2\text{ClPtCl}_2$ (см. ниже стр. 44). Для очистки осадок $\text{EnNO}_2\text{MePtCl}$ растворяется в холодной воде, причем незначительная примесь динитрита $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ остается в осадке, а затем снова упаривается досуха на водяной бане; при этом получаются снежнобелые большие кристаллы иногда неправильной, иногда ромбической формы.

Они очень хорошо растворимы в холодной, еще лучше в горячей воде и почти нерастворимы в этиловом и метиловом спиртах, которыми их можно промывать. Анализ их нижеследующий. Кристаллизационной воды нет.

$$0.1084 \text{ г дали } 0.0548 \text{ г Pt} = 58.00\%; \quad \text{теория} = 58.07\%$$

$$0.1029 \text{ " } 0.0547 \text{ " } = 58.16 \text{ " } = 58.07 \text{ "}$$

$$0.2419 \text{ " } 0.0945 \text{ " AgCl} = 9.66 \text{ " Cl; " } = 9.64 \text{ "}$$

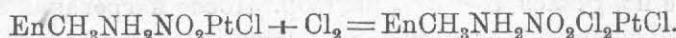
Не слишком разведенные, а еще лучше насыщенные на холоде водные растворы триамина с избытком хлороплатинита калия дают довольно характерный осадок хлороплатинита состава $(\text{EnMeNO}_2\text{Pt})_2\text{PtCl}_4$, кристаллизующийся в розовых с фиолетовым оттенком иголочках. Этот хлороплатинит не очень сильно растворим в воде, но выпадает из раствора обычно не сразу. Время его выпадения сильно варьирует от опыта к опыту. Так как состав его точно отвечает написанной формуле, то, очевидно, малая скорость его выпадения зависит от его склонности давать пересыщенные растворы. Осаждение хлороплатинита, разумеется, произошло из слегка подкисленного раствора.

$$0.1054 \text{ г дали } 0.0616 \text{ г Pt} = 58.35\%; \quad \text{теория} = 58.45\%$$

$$0.1723 \text{ " } 0.1005 \text{ " AgCl} = 14.43 \text{ " Cl; " } = 14.16 \text{ "}$$

Несмотря на свою более легкую окисляемость по сравнению с аммиаком, метиламин, находясь в комплексносвязанном состоянии, аналогично

аммиаку, легко переносит обработку газообразным хлором, причем двухвалентный триамин (соль типа Клеве) гладко присоединяет два атома хлора, переходя в четырехвалентный по уравнению:



Как видно из второй части уравнения, оба присоединяющиеся атома хлора становятся на концы координаты, возникающей при окислении. Как и для аммиака, в данном случае процесс окисления я считаю стереохимически нормальным. В доказательство этого положения можно привести тот факт, что при обратной реакции восстановления четырехвалентного триамина гидроксиламином или гидразином в кислом растворе получается исходный двухвалентный триаминхлорид, дающий с хлороплатинитом калия характерный осадок фиолетоворозовых иголочек.¹ Окислению хлором подвергались очень крепкие, холодные, слегка подкисленные растворы $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$, причем пузырьки хлора пропускались до тех пор, пока не появлялось буроваторозовое окрашивание, зависящее вероятно от образования каких-то продуктов присоединения хлора к четырехвалентному триамину. По испарении раствора, а иногда, если раствор был очень крепкий, или даже имелся осадок нерастворившейся двухвалентной соли, к концу пропускания хлора выделялся пухлый осадок четырехвалентного триамина, представляющий тонкие шелковистые иголочки белого цвета, в толстом слое имеющие слегка желтоватый оттенок. Неперекристаллизованный хлорид удерживает некоторое количество воды, вероятно гигроскопической, и по содержанию платины мало разнится от чистого индивида. После перекристаллизации триамин все же содержит 0.6% воды, удаляющейся при полуторачасовом нагревании до 115°. Ввиду того, что содержание воды слишком мало, чтобы дать какой-нибудь рациональный индекс, я принимаю для этого триамина безводную формулу $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$.

0.1721 г неперекристаллизованной соли дали 0.7752 г Pt и потеряли в весе за 2 часа при 115° 0.0014 г $\text{H}_2\text{O} = 48.43\%$ Pt и на безводную соль 43.74% = 0.7% H_2O ; теория для

$$\text{Pt} = 44.49\%$$

0.1061 г дали 0.0468 г Pt и потеряли в весе 0.0007 г $\text{H}_2\text{O} = 44.09\%$ Pt (водн.) и 44.40% Pt (безводн.) = 0.65% H_2O ; теория для $\text{Pt} = 44.49\%$

0.1825, " 0.1256 г $\text{AgCl} = 23.45\%$ Cl; теория = 24.24%

0.2053, " 0.0658, " = 7.93, " своб. Cl; теория = 8.08%

Довольно значительное расхождение (0.79%) с теорией при определении суммы хлора произошло от метода анализа, а не оттого, что содержание хлора в комплексе меньше теоретического. При систематических определениях суммы хлора выяснилось, что метод предваритель-

¹ Ср.: Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 29 и далее.

ногого восстановления комплексов цинком и серной кислотой, дающий с аммиачными соединениями вполне сносные результаты, для метиламиновых соединений дает почти постоянно пониженное содержание хлора. Когда параллельно были проделаны определения суммы хлора в тех же комплексах путем спекания с содой, оказалось, что содовый метод почти всегда давал результаты выше цинкового. Поэтому в настоящее время я совершенно отказался от цинкового метода для комплексов, содержащих органические амины. Так как в данном случае у меня не было никакого сомнения в правильности принятой мною формулы, то я и оставил для суммы хлора "цинковую" цифру.

Замечательно, что при взаимодействии со щелочью водные растворы триамина $\text{EnNO}_2\text{MeCl}_2\text{PtCl}$ не дают осадка имида ни при каких концентрациях. Получается лишь бурое окрашивание раствора, указывающее на наличие имидопревращения, но это окрашивание через некоторое время исчезает. Напомню, что аммиачный и пиридиновый аналоги¹ этого триамина точно так же не дают со щелочью осадков нерастворимых амидов. Имеются основания полагать, что во всех трех случаях идет амидопревращение,² но получающиеся вещества обладают какой-то повышенной реакционной способностью и подвергаются необратимым изменениям.

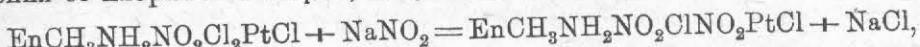
Согласно принятой мною формуле, один из хлоров триамина в силу трансвлияния должен обладать большой подвижностью. Опыты замещения его нитрогруппой и аммиаком дали вполне положительный результат. Замещение на нитрогруппу я производил действием теоретического количества нитрита натрия на холодный насыщенный раствор триамина, причем, для лучшего выхода, полезно перед началом реакции немножко подщелочить раствор.

Реакция вполне заканчивается через ночь стояния при комнатной температуре. Возможно действовать нитритом и при нагревании, но при этом иногда получаются малые выходы и иногда наблюдается выделение окислов азота вследствие того, что нитрит натрия начинает при повышенной температуре действовать на четырехвалентную платину как восстановитель. При этом реакция раствора делается кислой из-за отщепления двух молекул соляной кислоты, происходящего при переходе четырехвалентного триамина в двухвалентную соль типа Клеве. Нитрит натрия разрушается все в большей и большей степени и реакция делается аутокатализической. Для избежания этого осложнения и требуется подщелочить раствор, так как тогда уменьшается возможность побочного хода реакции. Из раствора динитротриаминхлорида испарением

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 38.

² Кроме окраски раствора, на это указывают свойства имидоэтиламинового аналога, полученного мною совместно с Н. А. Вальденберг; подробнее об этом см. в следующем выпуске "Известий".

воды можно получить и самый хлорид, но проще и выгоднее для отделения от хлористого натрия, получающегося по уравнению:



использовать имидореакцию. Прибавление избытка щелочи или большого избытка аммиака к раствору динитротриаминхлорида¹ почти тотчас же вызывает обильный осадок лимонно-желтых, под микроскопом бесцветных, хорошо образованных кристаллов имида состава $\text{EnCH}_3\text{NHNO}_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. Кристаллы эти представляют собою толстые призмы, заканчивающиеся с обоих концов хорошо образованными тупыми пирамидами. Имид довольно хорошо растворим в холодной воде, раствор его окрашен в светло-желтый цвет, имеет щелочную реакцию на лакмус, весьма стоек по отношению к нагреванию водного раствора, при хранении не изменяется, кристаллизационной воды не содержит и не дает реакции на хлор. Кислоты, взятые в теоретическом количестве, переводят его в соответствующие соли, — словом, по цвету и химическому поведению он является полным аналогом амидосоединений. Из раствора имид выпадает настолько чистым, что без всякой перекристаллизации дает вполне удовлетворительные анализы.

0.1005 г дали 0.0478 г Pt = 47.56%; теория = 47.29%

0.1911 " 0.0641 " AgCl = 8.32, Cl; " = 8.59 "

0.0922 " 18.00 куб. см N₂, при 16.6° и H = 746.1 мм, N = 16.70%; теория = 16.98%.

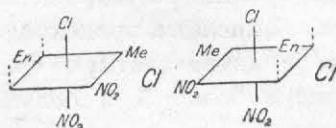
Постепенно растворяя имид в десятипроцентной соляной кислоте, можно очень легко перевести его в хлорид, выпадающий в виде бесцветных звездчатых кристаллических сростков или крупных иголочек, очень хорошо растворимых в воде.

0.1180 г хлорида дали 0.0516 г Pt = 43.73%; теория = 43.45%

0.1986 " " 0.1264 " AgCl = 15.90, Cl; теория = 15.78%

0.2117 " " 0.0635 " " = 7.42, своб. Cl; теория = 7.89%

Геометрическая конфигурация хлорида $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPtCl}$, изображенная в развернутом виде на фиг. 1, дающая явление зеркальной



Фиг. 1.

изомерии, была доказана разделением его на оптические антиподы (подробнее см. конец статьи). Восстановление хлорида гидразином приводит

¹ О действии аммиака на этот хлорид см. статью И. И. Черняева и Ф. М. Клячкиной, "О нитросоединениях платины" (Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 88).

к тому же двухвалентному триамину, который получается при восстановлении исходного нитродихлортриамина (см. стр. 40), так что конфигурацию динитро- и нитрометиламиновых триаминов я считаю установленной с той же степенью точности, что и конфигурацию соответственных амиачных производных. Напомню, что у амиачных аналогов пока не разделен на антиподы динитротриамин, но зато оба геометрические изомера дихлорнитротриамина разделены так, что трудно сказать, которое определение конфигурации более убедительно; мне кажется, что оба случая не вызывают сомнений.

Аммиак, аналогично нитрогруппе, замещает только один хлор триамина $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$, причем условия реакции можно варьировать в достаточно широких пределах: при нагревании и на холодае, при малом и большом избытке аммиака реакция идет только до тетрамина. При концентрациях триамина не менее десяти процентов, получается осадок, имеющий состав $\text{EnMeNO}_2\text{NH}_2\text{ClPt} + \text{H}_2\text{O}$. Имеет ли это вещество строение, указанное мной, т. е. амидное, или, наоборот, оно представляет собою $\text{EnCH}_3\text{NHNO}_2\text{ClNH}_3\text{PtCl} + \text{H}_2\text{O}$, пока выяснить не удалось, но третья возможная формула $\text{EnMeNO}_2\text{ClNH}_3\text{PtClOH}$ исключается, во-первых, легкой и полной потерей воды при нагревании, во-вторых, возможностью замены молекулы воды молекулой метилового спирта (см. ниже). По внешнему виду этот амидопродукт состоит из хорошо образованных мелких светло-желтых кристаллов, довольно сильно растворимых в воде со щелочной реакцией. От теоретического количества соляной кислоты он моментально переходит в хлорид.

0.1014 г имида дали 0.0450 г Pt; потеряли в весе (2 часа при 115°) 0.0047 г Pt = 44.36%;	теория = 44.64%; H_2O = 4.64%; теория = 4.15%
0.2401 " " 0.1068 " Pt = 44.89%; теория = 44.64%	
0.2401 " " 0.1617 " AgCl = 16.66 " Cl (сумма); теория = 16.22%	
0.1892 " " 0.0638 " AgCl = 8.83 " своб. Cl; теория = 8.11%	

Этот амидотриамин в виде кристаллогидрата и в обезвоженном состоянии довольно хорошо растворяется в метиловом спирте, а при испарении избытка спирта (во избежание восстановления и осмоления амида я испарял спирт при комнатной температуре) выпадают хорошо образованные, почти бесцветные кристаллы алкоголята амидотриамина, имеющие состав $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNH}_3\text{PtCl} + \text{CH}_3\text{OH}$.

При малом количестве спирта происходит выпадение этого вещества и без испарения избытка спирта. Кристаллическая форма алкоголята — плоские призмы.

При хранении осадка на воздухе происходит пожелтение, очевидно вследствие потери метилового спирта, так как метиловый спирт легко теряется. За $1\frac{1}{2}$ часа нагревания до 106° алкоголят переходит в желтый

амидотриамин. Приливание метилового спирта к таковому безводному препарату вызывает сначала растворение, а потом выпадение бесцветного алкоголята. Прибавление воды к твердому метилоспиртовому соединению дает пожелтение осадка; прибавление воды к метилоспиртовому раствору дает появление желтой окраски. Очевидно, вода и метиловый спирт конкурируют друг с другом при образовании кристаллогидрата, и состав твердой фазы зависит от взаимной концентрации воды и метилового спирта. Исчезновение желтой окраски в метилоспиртовом растворе тем любопытнее, что в таком растворе, казалось бы, должен наблюдаться чистый спектр поглощения $\text{EnMeNO}_2\text{ClNH}_2\text{PtCl}$, у которого, имеются все основания полагать, и должна быть полоса поглощения, дающая желтый цвет. Переход же в бесцветное основание невозможен, так как равновесие $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNH}_2\text{PtCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNH}_3\text{PtClOH}$, очевидно, должно отсутствовать.

0.1077 г алкоголята дали 0.0466 г Pt; потеряли 0.0070 г CH_3OH ; $\text{Pt} = 43.27\%$; теория = $= 43.25\%$; $\text{CH}_3\text{OH} = 6.50\%$; теория = 7.10%
 0.1886 „ дали 0.0622 г $\text{AgCl} = 8.16\%$ своб. Cl; теория = 7.86%
 0.1399 „ „ 0.0958 „ $\text{AgCl} = 16.94$ „ сумма Cl;¹ теория = 15.72%

Тетраминхлорид состава $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClNH}_3\text{PtCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ можно получить растворением в соляной кислоте амидотриамина или непосредственно из нитротриамина. Растворимость хлорида в чистой воде не очень велика, а в десятипроцентной или более крепкой соляной кислоте делается совсем малой. Благодаря способности хлорида высаживаться соляной кислотой, для его получения могут быть использованы маточные растворы от нитротриамина $\text{EnMeNO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$. В отношении выходов выгоднее, избегая большого избытка аммиака, работать при нагревании, пользуясь примерно двойным избытком аммиака, высаживая хлорид тетрамина большим избытком соляной кислоты. Первые порции кислоты следует приливать осторожно, избегая сильного разогревания. Охладив нейтрализованный раствор, соляную кислоту лучше приливать при помешивании, чтобы получить более крупные кристаллы. Явление пересыщения при осаждении хлорида не замечается. По внешнему виду хлорид представляет совершенно бесцветные кристаллы с не слишком хорошо образованными гранями, похожие на скопления рисовых зерен. Несмотря на несовершенство кристаллической формы, состав неперекристаллизованного хлорида достаточно точно отвечает требованиям теории.

0.1120 г дали 0.0461 г Pt = 41.16% ; теория = 41.19%
 0.2029 „ „ 0.1221 „ $\text{AgCl} = 14.95$ „ своб. Cl; теория = 14.97%

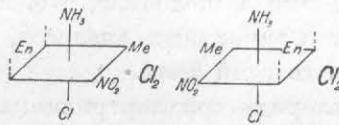
¹ Это определение хлора сделано с частично выветрившимся образчиком комплекса, содержавшим спирта только 4.42% .

0.1565 г дали 0.1420 г $\text{AgCl} = 22.45\%$ сумма Cl; теория = 22.45%

0.1039 „ „ 13.6 куб. см N_2 , при $t^\circ = 12.5^\circ$ и $H = 735.1$, N = 15.14%; теория = 15.37%

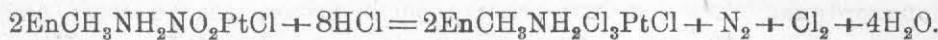
0.1079 „ потеряли при 120° за 2 часа 0.0037 г $\text{H}_2\text{O} = 3.43\%$;¹ теория = 3.95%

По своей конфигурации хлорид и, разумеется, гидрат и алкоголят амида должны быть оптически деятельны, но разделения их на антиподы я еще не предпринимал (фиг. 2).



Фиг. 2.

Триамин двухвалентной платины $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$, при кипячении с соляной кислотой уд. в. 1.19, подобно своему аммиачному аналогу, отщепляет нитрогруппу,² переходя одновременно в четырехвалентный трихлортриамин по уравнению:



При постепенном подбрасывании твердой соли в кипящую соляную кислоту, взятую в десятерном объеме против веса соли, наблюдается обильное выделение газообразного азота, окислов азота и хлора. Появляющееся вначале синеватозеленое окрашивание исчезает после кипячения в течение 5—10 минут, а затем выпадает оранжевый осадок. Главная масса осадка состоит из триамина, но, кроме того, в нем заключается небольшая примесь какого-то красного комплекса, от которой можно избавиться, растворяя триамин в холодной воде и упаривая после фильтрования раствор. Из маточного солянокислого раствора можно добывать довольно значительные количества триамина, выпаривая на водяной бане избыток соляной кислоты. Хлорид триамина $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{Cl}_3\text{PtCl}$ кристаллизуется довольно плохо в виде сростков желтых отдельностей неопределенной формы.

0.1125 г дали 0.0512 г Pt = 45.51%; теория = 45.59%

0.1092 „ „ 0.1435 „ $\text{AgCl} = 32.51$, „ сумма Cl; теория = 33.12%

Прибавление щелочи к слабому раствору триаминахлорида вызывает оранжевое окрашивание, в более крепких получается красная окраска, а затем выпадает осадок красного цвета, заметно растворимый в воде. Осадок состоит из толстых призм, заканчивающихся пирамидными

¹ Точно определить воду в данном случае весьма трудно, так как вещество очень быстро прибывает на весах, очевидно вследствие обратного поглощения воды.

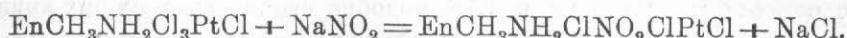
² Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 25.

площадками с обоих концов. Впрочем, обычно грани кристаллов образованы довольно плохо. Состав осадка точно соответствует $\text{EnCH}_3\text{NHCl}_3\text{Pt}$, т. е. диаминимиду.

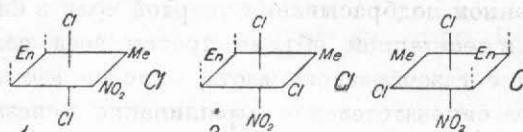
0.1280 г дали 0.0635 г Pt = 49.61%; теория = 49.84%
 0.1108 " " 0.1218 " AgCl = 27.84 " Cl; " = 27.15 "

Реакция растворов имида щелочная, т. е. и в этом случае имеется полное повторение свойств аммиачных аналогов, доходящее до одинаковой окраски растворов и твердой фазы.

Если к раствору хлорида трихлортриамина прибавить одну молекулу нитрита натрия, предварительно подщелочив раствор до появления едва заметного оранжевого окрашивания, то трихлортриамин через несколько часов гладко переходит в нитрохлорхлортриамин по реакции:



Из уравнения видно, что получающийся при этой реакции нитрохлорхлортриамин должен быть геометрически изомерным триамину, описанному на стр. 40, имеющему симметрическую конфиг. 1 фиг. 3. Кроме



Фиг. 3

того, этот несимметрический триамин должен быть оптически действительным, как видно из фиг. 3. Со щелочью, в отличие от своего геометрического изомера, триамин $\text{EnMeClNO}_2\text{ClPtCl}$ дает малорастворимый имид, не содержащий кристаллизационной воды состава $\text{EnCH}_2\text{NHCINO}_2\text{ClPt}$. Под микроскопом осадок имида состоит из прекрасно образованных коротких призм, заканчивающихся пирамidalными площадками, окрашенных в светло-желтый цвет. Невооруженному глазу осадок, особенно более крупнокристаллический, кажется окрашенным в апельсиновый цвет. В кислотах растворяется почти моментально. Имид, полученный непосредственно из маточных растворов от вышеписанной реакции, иногда содержит несколько меньше платины, чем требуется по теории. После растворения в соляной кислоте и переосаждения щелочью он делается достаточно чистым.

От соляной кислоты имидодиамин переходит в бесцветный и безводный, довольно хорошо растворимый в воде хлорид, кристаллизующийся в похожих на кубы коротких призмах, вероятнее всего не принадлежащих к правильной системе. Чистый хлорид получается, переходя через имид; если же получать его выпариванием маточного раствора от реакции с нитритом, то такой хлорид содержит на 0.7—0.8% меньше платины, чем полагается. Повидимому, такой сырой хлорид содержит некоторое количество динитропроизводных, хотя, в отличие от своего геометрического изомера, он не замещает нитрогруппой еще одного хлора и, при обычных условиях, не дает с аммиаком реакции внедрения. Причина такого кажущегося отклонения от правила трансвлияния лежит, вероятно, в обратимости этих реакций (ср. статью И. И. Черняева и Ф. М. Клячкиной вып. 7 „Известий“, а также в этом выпуске статью И. И. Черняева и А. Н. Федоровой, стр. 73).

0.1042 г дали 0.0461 г Pt	= 44.24%;	теория = 44.49%
0.1027 „ „ 0.0987, AgCl	= 23.79 „ Cl;	„ = 24.24 „
0.1951 „ „ 0.1945 „	= 24.30 „ „	= 24.24 „

Для доказательства энантиоморфности конфигурации внутренней сферы я предпринял разделение этого комплекса на антиподы посредством кристаллизации виннокислых солей.

13.88 г имида были растворены в 70 куб. см воды, в которой было прибавлено 5.03 г винной кислоты, что соответствует кислому тартрату. Отфильтрованный от случайных примесей раствор был оставлен испаряться при комнатной температуре. Через 5 дней выпало 1.26 г виннокислых солей, которые представили первую фракцию. Еще через 7 дней выпали снова 4.9 г соли — вторая фракция. Из маточного раствора я получил 8.0 г имида + посредством осаждения избытком едкого натра. Эта третья и последняя фракция заметной оптической деятельности не обнаружила. Для большей уверенности в очистке соединения от винной кислоты, я вновь растворил первоначально полученный имид в соляной кислоте и переосадил его едким натром из этого раствора. Имид, полученный при первом осаждении, содержал платины на 10% меньше против требований теории. Пересажденный имид имел состав, близкий к теоретическому.

0.1053 г имида дали 0.0509 г Pt	= 48.11%;	теория = 48.53%
0.1548 „ „ 0.0751 „	= 48.51 „	„ = 48.52 „
0.1548 „ „ 0.1128, AgCl	= 17.59 „ Cl;	„ = 17.81 „

Разумеется, именно из маточного раствора имелись наибольшие шансы получить загрязненный имид. Имиды, полученные из обеих фракций виннокислых солей, должны были быть значительно чище и не содержать винной кислоты. Отсутствие оптической деятельности у имида из маточного раствора нашло себе объяснение при исследовании виннокислых фракций: оказалось, что первая и вторая фракции виннокислых солей обладают противоположными знаками вращения. Очевидно, разница

в растворимостях правого и левого виннокислого антипода не так уже велика, но растворимость обоих антипов меньшее растворимости рацемата. Раствор при упаривании, дав сначала осаждение части \leftarrow -изомера (знак вращения относится к имиду), удерживал 1 изомер в растворе, возможно в силу пересыщения, а затем, когда \leftarrow -изомер был отфильтрован, выделился и левый изомер. Следовательно, в оставшемся маточном растворе избыток одного антипода над другим оказался слишком мал, чтобы быть обнаруженным в поляриметре. Первая фракция виннокислых солей была растворена в воде, и из раствора был высажен имид посредством едкого натра. Имид был снова растворен в соляной кислоте и переосажден едким натром. Контрольное определение платины показало, что имид был достаточно чист.

— 0.0966 г имида дали 0.0458 г Pt = 48.45%; теория = 48.58%

В отличие от аммиачного аналога, метиламиновый комплекс имеет знак менее растворимой комбинации с винной кислотой $\leftarrow\leftarrow$. Имид, растворенный в небольшом избытке соляной кислоты, обнаружил слабое левое вращение.

Для определения было взято 0.378 г $\text{EnCH}_3\text{NHClNO}_2\text{ClPt}$ в 80.78 куб. см воды вместе с соляной кислотой, длина трубки $L = 40$ см. Раствор был совершенно прозрачен и лишь слегка окрашен в желтый цвет, что затруднило отсчет в крайней фиолетовой F линии, но для линии D точность отсчета была нормальной, т. е. около одной сотой градуса. Наблюденные углы α имели следующие значения: $\alpha C = -0.07$, $\alpha D = -0.10$, $\alpha E = -0.15$, $\alpha F =$ от -0.19 до -0.22 . Отношение $\frac{\alpha F}{\alpha C} =$ около 3, т. е. у хлорида имеется аномальная вращательная дисперсия. Молекулярное вращение $[M]_D = 80^\circ$ т. е. значительно ниже по абсолютной величине, чем для аммиачного аналога, для которого $[M]_D = +405$. Впрочем, ввиду несколько аномального поведения виннокислых солей при их разделении, у меня нет никакой уверенности в полноте разделения.

Исключительный интерес представляло действие щелочи на этот оптически деятельный хлорид. Ранее мною было показано, что все комплексы, показывающие амидореакцию, в оптически деятельном состоянии дают имидонверсию, т. е. перемену знака вращения, причем абсолютная величина вращения возрастает, и появляется аномальная дисперсия. Эти явления я считал следствием внутримолекулярного перемещения в комплексе, сводящегося к повороту плоскости водороды — азот амиака, причем движение это напоминает складывание зонтика. Плоскость водороды — азот, бывшая в солях параллельной поверхности центрального атома, становится в положение, перпендикулярное этой поверхности. Если метиламиновые комплексы дают имидореакцию, то, казалось бы, эта имидореакция, будучи вполне аналогична амидореакции, должна сопровождаться имидонверсией, так как упомянутый поворот я

считал следствием появления свободного заряда на возникающей группе NH_2 , а замена в метиламиновых соединениях одного атома водорода группой CH_3 вряд ли способна удержать метиламин от такого поворота. Опыт показал, что действительно сходство между имидо- и амидореакцией, не ограничиваясь почти полным тождеством в окраске, простирается и на более сложные оптические явления.

Приливание едкого натра к раствору хлорида дало следующие значения α : $\alpha C = +2.06$, $\alpha D = +2.95$, $\alpha E = +4.48$; αF не могла быть определена ввиду сильного поглощения света. Отсюда, если пренебречь разведением раствора вследствие прибавления едкого натра, $M_D = +2860^\circ$, а коэффициент инверсии $\rho_D = 29.5$, т. е. имидореакция сопровождается еще более сильным повышением абсолютной величины вращения, чем амидореакция. Несколько сильно повышается коэффициент дисперсии амида по сравнению с хлоридом — сказать трудно, ввиду малых углов вращения хлорида. Через четверть часа стояния в поляризметрической трубке раствор дал следующие углы: $\alpha C = +2.08$, $\alpha D = +2.90$, т. е. довольно медленно идет процесс рацемизации.

Из второй фракции виннокислых солей был получен имид точно таким же образом, как и из первой. Контрольный анализ на чистоту дал следующие цифры:

$$\begin{array}{ll} 0.2191 \text{ г дали } 0.1062 \text{ г Pt} & = 48.47\% ; \quad \text{теория} = 48.58\% \\ 0.2191 \text{ " } & 0.1585 \text{ " AgCl} = 17.83 \text{ " Cl} ; \quad " = 17.81 \text{ " } \end{array}$$

Раствор этого имида в воде сильно, хотя слабее по абсолютной величине, чем имид первой фракции, вращает влево.

Для опыта было взято 0.203 г имида в 30.15 куб. см воды; при $L = 40$ см, наблюденные углы были: $\alpha C = -0.22$, $\alpha D = -0.82$, $\alpha E = -0.48$, αF = около -0.60 .

Это увеличение вращения наверно произошло в силу сдвига влево равновесия:



вызванного влиянием избытка гидроксильных ионов. Нейтрализация имида соляной кислотой дала углы вращения, лежащие на пределе ошибок опыта.

Для повторного определения вращения было взято 0.842 г того же самого имида при $v = 31.00$ куб. см, $L = 40$ см, и, по случайной ошибке в расчете, я прибавил к этому имиду только 94% теоретического количества соляной кислоты; получились следующие углы вращения: $\alpha C = 0$, $\alpha D = -0.08$, $\alpha E = -0.04$. Когда же было прилито достаточное количество кислоты, то для хлорида получились следующие углы: $\alpha C = +0.06$, $\alpha D = +0.08$, $\alpha E = +0.13$, αF (неточно из-за недостатка света) = $+0.15$, что дает $[M]_D = +30$. Полного совпадения коэффициента инверсии ρ_D со значением, найденным для правого имида, не получилось, потому что уже с момента отсчета началась при утальализации имида, уменьшившая концентрацию. Очень вероятно также,

что коэффициент будет сильно зависеть от концентрации хлорида, а концентрация реакто разнилась в обоих опытах. Отсчитанные углы оказались: $\alpha C = -1.28$, $\alpha D = -1.72$, $\alpha E > -2.50$ (последний отсчет из-за кристаллизации не мог быть точным). Для ρD получилась величина 21.5, для $[M]_D$ имида — 640°. При обратной нейтрализации соляной кислотой $\alpha D = +0.07$ — немного менее первоначальной величины, частью из-за разведения, частью из-за рацемизации.

Так как в конце концов триамин $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPtCl}$ дал оба антиподы, то в его оптической деятельности никаких сомнений нет.

Несколько хуже этого прошло разделение у динитротриамина $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NO}_2\text{ClPtCl}$ (см. стр. 42). Он дал чересчур малые углы вращения для хлорида, но так как временный недостаток в метиламине помешал мне добиться более резких результатов, я все-таки опубликовую эти опыты в надежде, что со временем мне удастся их подтвердить.

6.88 г амидодиамина были растворены в 20 куб. см воды и 1.3 г винной кислоты. Раствор, отфильтрованный от случайных примесей, был оставлен кристаллизоваться. Через день, когда раствор упарился до 15 куб. см, из него выпало 1.06 г виннокислых солей.

Имид, полученный осаждением едким натром из маточного раствора, вращения не обнаружил. Имид же, полученный посредством растворения осадка виннокислых солей и осаждения из раствора едким натром, оказался деятельным. Исследовался имид, переосажденный из раствора в соляной кислоте, давший следующие анализы:

0.1014 г дали 0.0480 г Pt = 47.34%; теория = 48.29%
0.1817, " 0.0804, AgCl = 8.80, Cl; " = 8.59 "

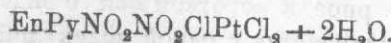
0.388 г имида, растворенных в 35.50 куб. см воды с соответственным количеством соляной кислоты, при $L = 40$ см, дали следующие углы: $\alpha C = 0.00$, $\alpha D = -0.02$, $\alpha E = -0.08$, $\alpha F = -0.04$, $[M]_D = -20^\circ$ (разумеется очень неточно). Таким образом хлорид имеет хотя и слабое, но несомненно левое вращение. Прибавление избытка щелочи дало резкое повышение вращения и перемену знака. Получились следующие цифры: $\alpha C = +0.10$, $\alpha D = +0.14$, $\alpha E = +0.21$, т. е. уже совершенно достаточное правое вращение, соответствующее $[M]_D = +130$.

Разумеется, если бы не было этого второго ряда цифр, углы вращения хлорида я не счел бы достаточным доказательством оптической деятельности комплекса; но, ввиду наличия достаточных углов вращения имида, эти сотые градуса хлорида имеют за себя большую вероятность.

Коэффициент инверсии $\rho = 7$, т. е. и в этом случае щелочь оказывает на абсолютную величину вращения гораздо большее действие, чем на соответственный амиачный комплекс. Вероятно большая величина ρ для метиламиновых комплексов зависит от присутствия метильной группы, которая при повороте, сопровождающем имидореакцию, имеет большее влияние на абсолютную величину вращения, чем водород при повороте

NH_3 группы. Само по себе присутствие метила как-будто понижает абсолютную величину вращения, но, так как в исследованных случаях у меня нет уверенности в полноте разделения комплекса, то за этот вывод совершенно нельзя поручиться.

Кстати сказать, я разделил на антиподы динитротриамин совершенно подобного геометрического строения ($\text{Py} - \text{пиридин}$)



Было взято 3.55 г $\text{EnPyNO}_2\text{NO}_2\text{ClPtOH}$ и 1.11 г $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, что соответствует кислоту тартрату, и растворено в 25 куб. см воды. На другой день выпало около 1.5 г винно-красной соли, которая была переведена в хлорид с предварительным переходом через "основание". 0.875 г хлорида, при $\nu = 29.11$ и $L = 40$, дали: $\alpha C = +0.08$, $\alpha D = +0.11$, $\alpha E = +0.15$ и $\alpha F = +0.25$, $[\alpha M]_D = +102$. Прибавление щелочи не изменило знака вращения и заметно не увеличило абсолютной величины. Любопытно, что хлорид, кристаллизующийся с двумя молекулами воды, дал правый антипод, кристаллизующийся, что видно из анализа, только с одной молекулой воды.

0.1174 г дали 0.0447 г Pt и потеряли (2 часа при 115°) 0.0039 г H_2O ; $\text{Pt} = 38.09\%$; теория = 37.88; $\text{H}_2\text{O} = 3.32\%$; теория = 3.46%; 0.1830 „ „ 0.1080 „ $\text{AgCl} = 13.92\%$ Cl; теория = 13.76%.

Оптическую деятельность этого комплекса я считаю доказанной, несмотря на сравнительно малые величины наблюденных углов, так как хлорид, полученный из маточного раствора, не обнаружил заметного вращения; если бы вращение, наблюданное мною, зависело только от примеси винной кислоты, то такого же примерно порядка углы должны были получиться и у хлорида, полученного из маточных растворов. Раз этого не наблюдалось, остается принять, что вращает сам комплекс.

Третий геометрически изомерный описанным на стр. 46, нитротриамин, строения $\text{EnNO}_2\text{ClMeClPtCl}$ (граневой), должен был получиться при действии метиламина на $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$. В этом последнем должно было произойти внедрение метиламина в трансположение к хлору. Это предположение целиком подтвердилось на опыте. Единственное отличие от аналогичной реакции с аммиаком заключалось в невозможности вести реакцию при нагревании, так как, благодаря редуцирующей способности метиламина, получается смесь неэлектролитов двухвалентной и четырехвалентной платины, а также происходит сильное осмоление, сопровождающееся почернением раствора и загрязнением цвета осадков. Реакция ведется без нагревания, при истирании стеклянной палочкой смеси неэлектролита $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ с тройным или четвертым, в зависимости от крупности кристаллов неэлектролита, избытком 13% водного метиламина. Сначала получается сильное темножелтое окрашивание раствора, а затем через несколько минут начинают выпадать желтые параллелепипеды имида. Реакция обычно заканчивается в 2 или 3 часа. Неэлектролит для

реакции нужно брать по возможности чистый, иначе от влияния даже очень небольших примесей иногда наблюдается очень быстрое осмоление имида, происходящее уже после отделения от маточного раствора. В кислотах имид моментально растворяется, давая бесцветные растворы. С соляной кислотой он дает кристаллогидрат с двумя молекулами воды, кристаллизующийся в плоских хорошо образованных призмах, имеющих сечение, перпендикулярное к короткой оси в виде вытянутого шестиугольника. Имид кристаллизуется с одной молекулой воды, которая очень легко теряется уже при высушивании на воздухе, так что содержание воды получается значительно ниже теории; поэтому все анализы я перечисляю на безводную соль.

0.1075 г безводного имида	дали 0.0521 г Pt = 48.47%	теория = 48.53%
0.1106 „ потеряли в весе 0.0081 г H ₂ O (2 часа при 115°) = 2.80%	теория = 4.28%	
0.1546 „ дали 0.1120 г AgCl = 16.75% Cl; теория = 17.81%		
0.1060 „ водного имида дали 11.95 куб. см N ₂ , при t° = 15.00 и H = 748.3, N = 18.16%		теория = 18.34%
0.1165 „ безводного хлорида дали 0.0519 г Pt = 44.59%	теория = 44.49%	
0.1236 „ хлорида потеряли 0.0072 г H ₂ O (120° за 1.5 часа) = 5.83%	теория = 7.59%	
0.1913 „ безводного хлора дали 0.0622 г AgCl = 8.051% своб. Cl; теория = 8.08%		
0.1541 „ „ „ 0.1402 „ „ = 22.51 „ сумма Cl; „ = 22.41 „		

Доказательством граневого строения этого последнего триамина может служить то, что имид при обработке его хлористоводородным гидразином, взятым в теоретическом количестве, дает, выделяя азот, неазотит двухвалентной платины EnNO₂ClPt.

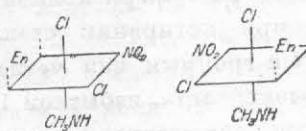
Как и для аммиачных комплексов, налицо потеря при восстановлении до двухвалентной платины двух заместителей, находящихся на одной координате. EnNO₂ClPt, полученный из амида, содержит небольшую примесь дихлорида EnCl₂Pt. Контрольный анализ на платину дал:

0.1101 г EnNO₂ClPt дали 0.0642 г Pt = 58.81%; теория = 57.96%

По своему координационному строению имид и триаминхлорид должны быть оптически деятельными, что можно видеть из формулы



представленной в развернутом виде на фиг. 4. К сожалению, попытка



Фиг. 4.

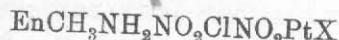
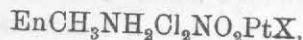
раскристаллизовать тартраты для получения оптически деятельных анти-

подов пока не удалась, так как при испарении воды получается kleеобразная масса, по прибавлении нового количества воды переходящая в раствор целиком, а при повторном испарении воды обратно дающая тот же клей.

Об электропроводности описанных в настоящей статье комплексов, исследованной С. И. Хоруженковым, см. отдельную статью в этом же выпуске.

ВЫВОДЫ

- 1) Получены метиламиновые триамины четырехвалентной платины.
- 2) Внутрисферные реакции этих триаминов подчиняются правилу трансвлияния.
- 3) Из четырех возможных по теории геометрических изомеров триамина ($\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_2$)Cl получено три.¹
- 4) Внутрисферный метиламин способен при действии щелочи переходить в метилимид.
- 5) Разделены на оптические антиподы:



- 6) Имидореакция сопровождается имидоинверсией.
- 7) Коэффициент имидоинверсии выше, чем коэффициент амидоинверсии.

(Поступило в Редакцию 25 декабря 1929 г.).

¹ Если в формуле требуется дать только общую стехиометрическую формулу комплекса, не прибегая к точному изображению геометрического строения внутренней сферы, я предлагаю для изображения комплекса пользоваться старым способом написания формул со скобками.