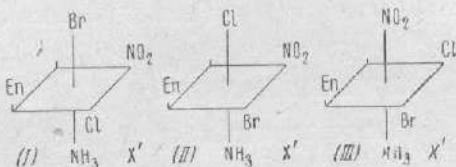


И. И. ЧЕРНЯЕВ и О. И. АДРИАНОВА

**О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ТРИАМИНА СОСТАВА
 $(EnNH_3)_3PtClBrNO_2)_X$**

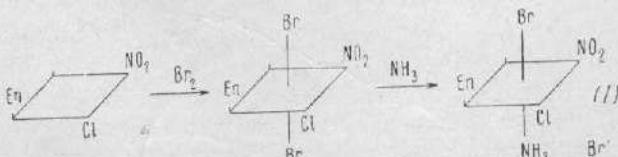
Сообщение II

В предыдущей статье [1] нами были описаны способы синтеза и свойства трех изомеров состава $(EnNH_3)_3PtClBrNO_2)_X$, относящихся к группе транс-триаминов. Настоящее сообщение посвящено исследованию геометрической изомерии для группы граневых триаминов, три возможные конфигурации которых изображены ниже:

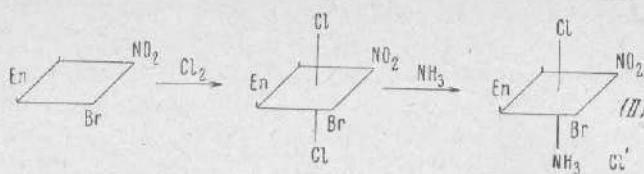


В отличие от транс-триаминов, ведущих свое начало от триаминов двухвалентной платины, граневые триамины генетически связаны с диаминами двухвалентной платины. Тождественность у всех них является граневая группировка аминной части молекулы. Благодаря этому объединяющему их признаку, заранее можно предсказать, что все три граневых триамина должны обладать рядом общих свойств, резко отличающих их от группы транс-триаминов, например, таких, как характер продуктов восстановления и отношение к реакциям замещения. С другой стороны, следует ожидать, что различное расположение кислых групп у трех изомеров скажется на других их свойствах, что дает возможность различать их между собой, как это мы уже наблюдали в группе транс-триаминов.

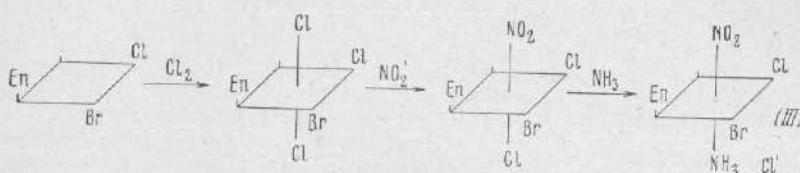
Теоретической основой настоящей работы была закономерность трансвлияния. Она указывала нам один общий принцип получения трех изомеров, а именно: действие аммиака на соответствующие тетрацидоэтилендиамины. Таким соединением для синтеза изомера I должен быть продукт окисления бромом этилендиаминнитрохлорида платины $EnNO_2ClPt$



Для граневого изомера II исходным диамином является продукт окисления хлором этилендиаминнитробромида платины EnNO_2BrPt



Получение граневого изомера III теоретически мысленно посредством действия аммиака на этилендиаминхлоробромохлоронитроплатину, $\text{EnCl}_2\text{BrCINO}_2\text{Pt}$, изомерную исходному соединению для синтеза изомера II. Общая схема синтеза изображена ниже.



Две первые схемы синтеза были осуществлены без особых затруднений. Получение третьего изомера встретило трудности, предвиденные нами на основании ранее предпринятых попыток синтеза аналогичных конфигураций в ряду дихлоронитротриаминов. Преодолеть эти трудности до настоящего времени не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

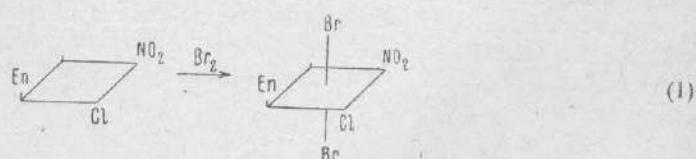
Синтез граневого триамина I

Исходным соединением двухвалентной платины, которое генетически связано с триамином $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtX}$, является этилендиаминнитрохлорид платины.

Синтез EnNO_2ClPt проводили по ранее описанной методике [2] посредством действия этилендиамина на раствор $\text{K}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_3$. Во избежание загрязнения сырого продукта примесью динитрита $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ соль перекристаллизовывали действием соляной кислоты на ее раствор в щелочи.

Получение этилендиаминнитрохлородибромоплатины $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$

$\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ образуется при взаимодействии EnNO_2ClPt с бромом. Окислению подвергается только атом платины, а нитро-группа остается незатронутой. Стереохимически протекающая при этом реакция изображается уравнением



Реакцию окисления EnNO_2ClPt проводили на холода посредством прибавления брома к суспензии нитрохлорида при постоянном взбалтывании. Конец реакции можно определить под микроскопом, когда светло-желтые короткие иголочки нитрохлорида полностью перейдут в

ярко желтые призматической формы кристаллы дибромпроизводного. Продукт окисления отфильтровывали и отмывали от избытка брома водой. Выход 92—98 %. Состав его строго отвечает теоретическому для $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$, так что перекристаллизовывать соединение не приходилось. Данные анализов из различных опытов дали следующие результаты:

0,0814 г вещества	дали 0,0319 г Pt
0,0673 г	» » 0,0265 г Pt
0,0726 г	» » 0,0286 г Pt
0,1046 г	» » 0,1077 г Ag Г*
0,1045 г	» » 0,1079 г Ag Г
0,0726 г	» » 0,02308 г Br
0,0726 г	» » 0,00495 г Cl
0,0781 г	» » 0,02522 г Br
0,0781 г	» » 0,00565 г Cl

Найдено: Pt — 39.18; 39.37; 39.39%; Cl + Br — 38.73; 38.85%; Br — 31.78; 32.30%; Cl — 6.84; 7.24%; Cl : Br — 1 : 2.08; 1 : 1.98
Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ (М. в. 496.50): Pt — 39.32%; Cl + Br — 39.32%; Br — 32.18%; Cl — 6.84%; Cl : Br — 1 : 2

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ при 25°

3.6804 г раствора дали 0,0113 г сухого вещества. Растворимость — 0.30%
5.8933 г » 0,0190 г » » — 0.32%

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ при 25°

При разбавлении:

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	102.5	127.36	143.80 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

При гидратации:

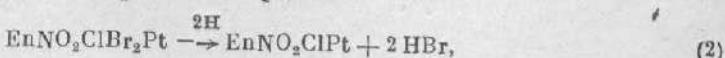
$$\sigma = 1000 \text{ л/м}$$

t	30	40	50	60	70	80	90	мин.
μ	102.57	117.07	145.07	167.67	181.47	188.37	194.47	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Как видно из приведенных данных, электропроводность дибромида не соответствует электропроводности нейтролита. Начальные значения для μ , определенной из двух различных проб вещества, соответствуют двухионному электролиту, при разведении и во времени подвергающемуся сильному гидролизу. Подобное аномальное поведение диамина $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ можно объяснить или легким гидролизом соединения, или восстановлением его в растворе и гидролизом отходящего при этом брома



$\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ легко восстанавливается рассчитанным количеством солянокислого гидразина при слабом подогревании суспензии соли на водяной бане. Однако первоначальная реакция восстановления, заключающаяся в отходе третьей координаты



частично сопровождается вторичной реакцией обмена хлора на бром



* Г означает сумму галогенов.

На это указывают данные анализов (из двух разных опытов) продукта восстановления, представляющего собой слегка желтоватые иголочки.

I. 0.0834 г вещества дали 0.0458 г Pt

II. 0.0525 г » 0.0288 г Pt

I. 0.0669 г » 0.0337 г AgГ

Найдено: Pt 54.85; 54.91% Г — 12.45%

(из расчета на Cl)

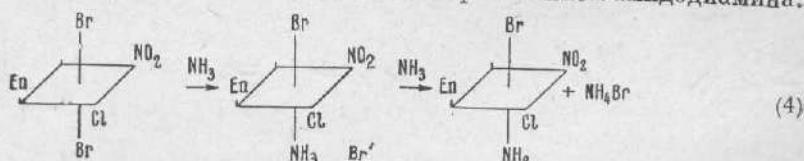
Вычислено для EnNO_2ClPt : Pt — 57.98%; Cl — 10.52%

Вычислено для EnNO_2BrPt : Pt — 51.22%; Br — 20.97%

Получение этилендиамииннитрохлороамидаобромоплатины $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ (амид изомера I)

Хотя реакция восстановления $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ и не дает права строго судить о строении дибромида, но мы предполагали, что, согласно пути синтеза, он сохраняет транс-дибромконфигурацию. В этом случае естественно было ожидать, что наиболее лабильным местом молекулы окажется один из бромов третьей координаты, что и даст возможность при его взаимодействии с аммиаком получить граневой изомер I.

На опыте оказалось, что даже большой избыток аммиака вытесняет из внутренней сферы дибромида лишь один атом брома. Второй бром стабилизируется противолежащей молекулой аммиака и теряет способность к замещению. Избыток аммиака действует только амидирующем образом, и потому реакция заканчивается образованием амидодиамина.



Реакция взаимодействия дибромида $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ с аммиаком подтверждает его транс-дибромконфигурацию и показывает, что соотношение в прочности координационной связи галогенов зависит исключительно от конфигурации молекулы. Так, например, в предыдущей статье нами был описан ряд транс-триаминов, имеющих координату Cl — Pt — Br, таких, как $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$; $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{ClPtCl}$, $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$, у которых меньшей прочностью связи обладал хлор. В разобранной нами сейчас реакции, несмотря на одновременное присутствие в молекуле диамина $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ хлора и брома, лабильным местом молекулы оказывается бром.

Для получения амидодиамина $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ сухой дибромид растирали с 25%-ным раствором аммиака, взятым в двойном количестве по сравнению с весом амидодиамина. Отфильтрованный и отмытый от избытка аммиака продукт для окончательной очистки переосаждали действием аммиака на его раствор в разбавленной азотной кислоте. Выход 50—55%. Чистый амид имеет желтовато-оранжевую окраску; кристаллизационной воды не содержит.

0.0673 г вещества дали 0.0303 г Pt

0.0680 г » » 0.0308 г Pt⁷

0.0743 г » » 0.0485 г AgГ

0.1134 г » » 0.02117 г Br

0.1134 г » » 0.00971 г Cl

Найдено: Pt — 45.02; 45.29%; Cl + Br — 26.33%; Br — 18.67%; Cl — 8.57%; Cl : Br — 1.03 : 1

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ (М. в. 432.59): Pt — 45.13%; Cl + Br — 26.65%; Br — 18.48%; Cl — 8.19%; Cl : Br — 1 : 1

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ при 25°

5.9093 г раствора дали 0.0581 г сухого вещества. Растворимость — 0.98%
 5.3592 г » 0.0686 г » » — 1.28%

Молекулярная электропроводность
 $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ при 25°

При разбавлении:

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	52.75	64.23	$70.24 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

При гидратации:

t	$v = 1000 \text{ л/моль}$							
	15	25	35	45	55	75	95	мин.
μ	52.98	55.44	56.37	57.07	57.07	57.55	58.28	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Как видно из приведенных данных по электропроводности, амид обладает ясно выраженным основным свойствами. Благодаря этому он способен вытеснять аммиак из аммонийных солей, образуя соль триамина согласно уравнению



Так, в одном из опытов получения амидодиамина $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ продукт не был сразу отфильтрован от маточного раствора, содержащего NH_4Br . В течение 10—15 мин., по мере удаления аммиака, продукт полностью растворился. При медленном испарении на воздухе, из раствора выделились крупные прозрачные кристаллы светло-желтого цвета, по составу отвечающие двуводному бромиду триамина $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

0.0794 г вещества потеряли при высушивании при 110° 0.0055 г H_2O и дали 0.0280 г Pt

0.0735 г вещества потеряли при высушивании при 110° 0.0055 г H_2O и дали 0.0687 г AgBr

0.1224 г вещества потеряли при высушивании при 110° 0.0072 г H_2O и дали 0.04056 г $\text{AgBr}_{\text{ион}}^*$

Найдено: Pt — 35.26%; H_2O — 6.15; 7.48; 5.88%;

G1 + Br₂ — 35.17%; Br_{ион} — 14.05%.

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M. v. 549.50):
 Pt — 35.52%; H_2O — 6.55%; Cl + Br₂ — 35.53%; Br_{ион} — 14.54%

Значение молекулярной электропроводности для триамина подтверждает его граневое строение, благодаря которому он очень мало гидратируется во времени.

Молекулярная электропроводность
 $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 25°

При разбавлении:

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	101.25	105.30	$108.11 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

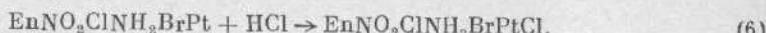
При гидратации:

t	25	35	45	55	65	75	85	мин.
μ	101.25	101.55	101.55	101.55	102.55	102.95	102.95	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

* Br_{ион} означает внешнесферный бром.

Получение этилендиамиининитрохлороаммионобромоплатесолей $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtX}$

а) Хлорид изомера I образуется при взаимодействии амидодиамина $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ с соляной кислотой, которое проходит согласно обычной реакции взаимодействия амидов с кислотами



Для этого к сухому амиду следует постепенно прибавлять соляную кислоту (1 : 4) до полного его растворения (при действии более концентрированной кислоты (1 : 2) амид не растворяется, покрываясь коркой не растворимого в концентрированной кислоте хлорида). Из полученных таким образом солянокислых растворов минут через 5—10 начинают выделяться светло-желтые кристаллы, по составу отвечающие одноводной соли $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Под микроскопом хлорид представляет собой кристаллы характерной округлой формы (см. фиг. 1 и 2).

1) Анализ воздушно-сухой соли:

0.4090 г вещества потеряли 0.0082 г H_2O

0.0784 г » 0.0081 г H_2O и дали 0.0311 г Pt

0.0802 г » 0.0032 г H_2O и дали 0.0782 г AgГ

Найдено: Pt — 39.67%; H_2O — 4.00; 3.95; 3.99%; Cl + Br — 32.15%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (М. в. 487.04): Pt — 40.08%;

H_2O — 3.6%; Cl + Br — 30.96%

2) Анализ обезвоженной соли:

0.0518 г вещества дали 0.0216 г Pt

0.1199 г » 0.03356 г $\text{AgCl}_{\text{ион}}$

0.04411 г » 0.04215 г AgГ

0.03850 г » 0.00586 г Cl

0.03850 г » 0.00639 г Br

Найдено: Pt — 41.69%; $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 7.40%; Cl + Br — 32.55%

Cl — 15.24%; Br — 17.38; Cl : Br — 1.98 : 1

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}$ (М. в. 469.04): Pt — 41.62%;

$\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 7.55%; Cl + Br — 32.15%; Cl — 15.11%; Br — 17.01%; Cl : Br — 2 : 1

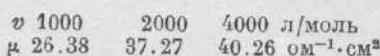
Определение молекулярной электропроводности $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}$ показало очень медленный его гидролиз, что находится в полном соответствии с граневым строением этого триамина.

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}$ при 25°

$v = 2000 \text{ л/моль}$

t	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	мин.
μ	92.08	101.23	103.32	103.76	105.06	105.48	105.98	108.18	109.54	109.98	$\text{om}^{-1}\cdot\text{cm}^2$

При действии на $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPt}$ соляной кислоты более разбавленной, чем 1 : 4, получить хлорид триамина I не удается. На следующий день после растворения амida в кислоте стекни сосуда покрываются плотным слоем ярко-желтого мелкокристаллического вещества, очень плохо растворимого в воде. При действии ляписа на его раствор образуется только легкая опалесценция. Определение электропроводности при 25° для одной из порций этого соединения дало цифры, соответствующие неэлектролиту



Эти опыты показали, что аммиак в транс-положении к брому сильно лабилизован. Поэтому он в разбавленных растворах легко гидролизуется и замещается на кислую группу с образованием малорастворимого незлектролита.



То же самое явление наблюдается также при попытках перекристаллизовать $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}$ из горячей воды. При остывании раствора выделяется значительное количество незлектролита, по составу очень близкого к $\text{EnNO}_2\text{Cl}_2\text{BrPt}$.

0.0696 г вещества дали 0.0296 г Pt

0.0890 г » 0.0380 г Pt

0.0822 г » 0.0842 г AgF

Найдено: Pt — 42,52%; 42,69%; Br+Cl — 32,55%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{Cl}_2\text{BrPt}$ (М. в. 452,04): Pt — 43,18%;

Br+Cl — 33,36%

б) Нитрат триамина I в отличие от хлорида получается совершенно гладко, без побочных продуктов, так как нитрато-группа, как известно, обладает малой склонностью к вступлению во внутреннюю сферу комплексного соединения. Как из кислых растворов при растворении амида $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{BrPt}$ в азотной кислоте, так и из нейтральных растворов при перекристаллизации, нитрат триамина I выделяется с половиной молекулы кристаллизационной воды. Вода удаляется полностью только через 4—5 час. высушиванием соли при 115—120°. Интересно отметить, что способность к образованию кристаллогидратов наблюдалась также и для ряда граневых дихлоронитро-триаминов, что отличает их всех от изомерных им транс-триаминов, которые не обладают этим свойством.

1) Анализ неперекристаллизованной соли:

0.2270 г воздушно-сухой соли потеряли при высушивании 0.0039 г H_2O

0.1162 г » » » дали 0.0443 г Pt

0.0921 г » » » » 0.0592 г AgF

2) Анализ перекристаллизованной соли:

0.1130 г воздушно-сухой соли потеряли при высушивании 0.0020 г.

H_2O и дали 0.0435 г Pt

0.1241 г воздушно-сухой соли дали 0.02047 г Br

0.1241 г » » » 0.00791 Cl

0.1241 г » » » 0.0817 AgF

Найдено: Pt — 38,12; 38,50%; H_2O — 1,71; 1,77%;

Cl + Br — 22,39; 22,88%; Br — 15,82%; Cl — 6,38%;

Cl : Br — 1 : 1,14

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtNO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (М. в. 504,59):

Pt — 38,69%; H_2O — 1,75%; Cl + Br — 22,83%; Br — 15,82%; Cl — 7,01%;

Cl : Br — 1:1

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtNO}_3$ при 25°

1.0162 г раствора дали 0.1841 г воздушно-сухого вещества и 0.0714 г Pt

1.1303 г » 0.2407 г » » » 0.0933 г Pt

Растворимость — 18,11; 21,29%

Найдено: Pt — 38,78; 38,76%.

Растворимость по прокаленной павеске, рассчитанная на безводную соль, равна 17,83 и 17,93%.

Для электропроводности нитрата получены значения для двухионного электролита, очень медленно гидролизующегося в водном растворе, подобно хлориду и бромиду.

**Молекулярная электропроводность
EnNO₂CINH₂BrPtNO₃·1/2 H₂O при 25°**

При разведении:

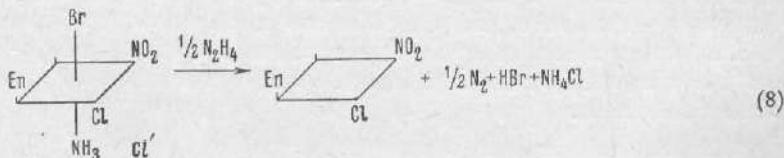
$$\begin{array}{cccc} v & 1000 & 2000 & 4000 \text{ л/моль} \\ \mu & 96.74 & 99.83 & 102.10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \end{array}$$

При гидратации:

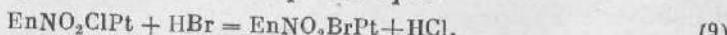
$$v = 1000 \text{ л/моль}$$

t	10	20	30	40	50	60	80	100 мин.
μ	97.38	97.38	97.59	97.59	97.98	98.00	98.92	99.02 ом ⁻¹ · см ²

В отличие от транс-триаминов при восстановлении хлорида и нитрата граневого триамина I солянокислым гидразином происходило выделение труднорастворимого соединения, определение электропроводности которого дало характерную цифру для электропроводности неэлектролита: при $v = 200$ л/моль $\mu = 15.29 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Этот факт, бесспорно, указывает на то, что при восстановлении триамина двумя отходящими группами являются аммиак и кислотный остаток в полном согласии с его граневой конфигурацией.



Однако анализ на платину продукта восстановления показал, что вещество представляет собой не чистый EnNO₂ClPt, а смесь диаминов за счет вторичных реакций обмена хлора на бром



а, возможно, также и нитрогруппы на хлор или бром по уравнению



0.0623 г вещества дали 0.0337 г Pt
0.0572 г » » 0.0307 г Pt

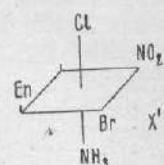
Найдено: Pt — 54.09%; 53.67%

Вычислено для EnNO₂ClPt : Pt — 57.98%; EnNO₂BrPt : Pt — 51.22%;
EnClBrPt : Pt — 52.68%

Таким образом, реакция восстановления не дает возможности судить о расположении кислых групп в молекуле полученного граневого триамина. Решить этот вопрос иным химическим путем также не удается потому что, как указано выше, граневой триамин, не имея подвижных кислых групп, не вступает в реакции замещения. В данном случае главным основанием для суждения о конфигурации полученного триамина служит способ его синтеза, а также отличие его физических свойств от свойств граневого триамина II (см. таблицу на стр. 93).

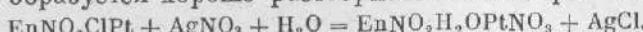
Синтез граневого триамина II

Как видно из пространственной формулы второго граневого изомера, генетически связанным с ним соединением двухвалентной платины является этилендиаминнитробромоплатина.



Получение этилендиаминнитробромоплатины EnNO_2BrPt

Первый способ. В качестве исходного соединения для синтеза EnNO_2BrPt служит перекристаллизованный нитрохлорид EnNO_2ClPt . Действуя на него горячий насыщенный раствор рассчитанным количеством нитрата серебра и нагревая реакционную смесь на водяной бане около 2 час., удается полностью осадить внутрисферный хлор, причем в растворе образуется хорошо растворимый аквонитрат $\text{EnNO}_2\text{H}_2\text{OPtNO}_3$.



(11)

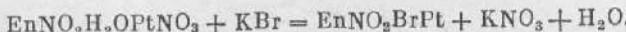
Приводим данные двух опытов:

1.1067 г EnNO_2ClPt при действии 0.5577 г AgNO_3 дали 0.4592 г AgCl
1.1109 г EnNO_2ClPt " " 0.5599 г AgNO_3 " 0.4906 г AgCl

Найдено: Cl — 10.26%; 10.92%

Вычислено для EnNO_2ClPt : Cl — 10.52%

Вследствие малой прочности координационной связи аквогруппы, она должна замещаться на бром при действии бромида калия согласно уравнению



(12)

Если на фильтрат после отделения AgCl действовать строго теоретическим количеством KBr , то через 2–3 мин. из раствора выделяется лимонно-желтого цвета вещество в виде длинных тонких иголочек. Отфильтрованное и промытое холодной водой оно обычно несколько темнеет на воздухе, так как, видимо, содержит небольшую примесь AgBr . После перекристаллизации соли из горячей воды состав ее отвечает EnNO_2BrPt .

0.0509 г вещества	дали 0.0261 г Pt
0.0625 г "	" 0.0321 г Pt
0.1170 г "	" 0.0522 г AgBr
0.0736 г "	" 0.0338 г AgBr
0.0479 г "	" 0.01023 г Br

Найдено: Pt — 51.27%; 51.36%; Br — 18.98%; 19.54%; 21.35%

Вычислено для EnNO_2BrPt (М. в. 381.14): Pt — 51.21%;

Br — 20.97%.

Второй способ. Нам удалось несколько упростить первый способ получения нитробромида, минуя стадию осаждения нитратом серебра внутрисферного хлора у EnNO_2ClPt . Для этого мы использовали способность нитрохлорида растворяться в щелочах



(13)

Если щелочной раствор нейтрализовать не соляной кислотой, как это делается при перекристаллизации EnNO_2ClPt , когда хлор замещает гидроксил внутренней сферы, а азотной кислотой, то в растворе образуется, как и при взаимодействии нитрохлорида с ляписом, аквонитрат $\text{EnNO}_2\text{H}_2\text{OPtNO}_3$



(14)

Взаимодействие его с бромидом калия протекает по разобранному уже выше уравнению (12).

Суспензию 5 г сырого EnNO_2ClPt в 100 см³ H_2O нагревали на водяной бане и к ней прибавляли при помешивании 10%-ный раствор KOH до полного растворения соли. На следующий день раствор отфильтровали от не реагирующих со щелочью белых иголочек $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, в фильтрат прибавили HNO_3 до слабокислой реакции, а затем 1.75 г KBr. Через несколько минут выделился осадок лимонно-желтых иголочек EnNO_2BrPt . Неперекристаллизованный продукт имел несколько заниженное содержание брома, возможно, вследствие примеси EnNO_2ClPt .

1) до перекристаллизации:

0.0585 г вещества дали 0.0301 г Pt
0.0683 г » 0.0318 г AgBr

2) после перекристаллизации:

0.0983 г вещества дали 0.0504 г Pt
0.0801 г » 0.0409 г Pt
0.0614 г » 0.0300 г AgBr

Найдено: Pt — 51.45%; 51.21%; 51.06%; Br — 19.81%; 20.79%

Вычислено для EnNO_2BrPt : Pt — 51.22%; Br — 20.97%

Определение растворимости EnNO_2BrPt при 25°

3.4779 г раствора дали 0.0015 г сухого вещества. Растворимость 0.043%
9.0552 г » 0.0034 г » 0.037%

Вследствие малой растворимости EnNO_2BrPt измерить его электропроводность удалось только при $v = 5000 \text{ л}/\text{моль}$.

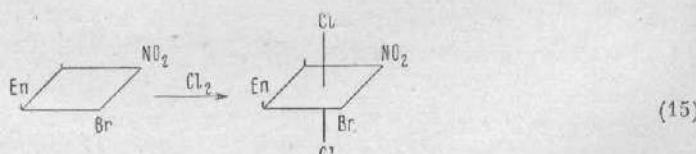
Молекулярная электропроводность EnNO_2BrPt при 25°

$v = 5000 \text{ л}/\text{моль}$

t	65	75	85	95	105	125	155	185 мин.
μ	29.05	39.55	40.40	44.55	46.70	47.05	48.70	50.75 $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

Получение этилендиаминнитробромодихлороплатины $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$

При окислении хлором описанного выше нитробромида EnNO_2BrPt образуется этилендиаминнитробромодихлороплатина.



Как и в случае окисления нитрохлорида EnNO_2ClPt бромом, сначала окисляется только плата, а бром и нитрогруппа остаются практически нетронутыми. Таким образом, восстановительные свойства нитрогруппы в сочетании с бромом, не возрастают по сравнению с ее поведением в соответствующих чисто хлорных соединениях. Следовательно, отсутствие у нитрогруппы восстановительных свойств зависит исключительно от характера ее связи с платиной.

Реакцию окисления EnNO_2BrPt проводили следующим образом. В суспензию соли при взвешивании пропускали равномерный ток хлора. В первый момент появлялась бурая окраска раствора, видимо, благодаря окислению HBr хлором: $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{Br}_2$, которая образуется

при гидролизе растворенной части EnNO_2BrPt . Затем раствор принимал светло-желтую окраску. Окраска соли постепенно менялась от лимонно-желтой до ярко-желтой. Пропускание хлора прекращали, когда в пробе твердой фазы, взятой под микроскоп, полностью исчезали довольно тонкие иголочки EnNO_2BrPt , а вместо них появлялись сростки коротких, толстых призм ярко-желтого цвета. Осадок отфильтровывали и промывали холодной водой и спиртом. Выход продукта окисления около 90%. В случае чистоты исходного EnNO_2BrPt соединение не требует перекристаллизации.

0.0558 г вещества дали	0.0242 г Pt
0.1115 г » »	0.0481 г Pt
0.6000 г » »	0.0258 г Pt
0.0996 г » »	0.0431 г Pt
0.0533 г » »	0.0557 г AgI
0.0509 г » »	0.00874 г Br
0.0509 г » »	0.00836 г Cl
0.0509 г » »	0.00890 г Br
0.0509 г » »	0.00808 г Cl

Найдено: Pt — 43.36%; 43.13%; 43.27%; Cl + Br — 33.21%; Br — 17.17%; 17.49%; Cl — 16.44%; 15.88%; Cl : Br — 2.15 : 1; 2.05 : 1

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ (М. в. 452.04): Pt — 43.18%; Cl + Br — 33.30%; Br — 15.63%; Cl — 17.67%; Cl : Br — 2 : 1.

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ при 25°

5. 6438 г раствора дали 0.0341 г сухого вещества. Растворимость 0.60%
5. 3866 г » 0.0330 г » » 0.61%

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ при 25°

При разбавлении:

$$\begin{array}{lll} \nu & 1000 & 2000 \\ \mu & 45.5 & 53.0 \end{array} \quad \begin{array}{l} 4000 \text{ л/моль} \\ 66.2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \end{array}$$

При гидратации:

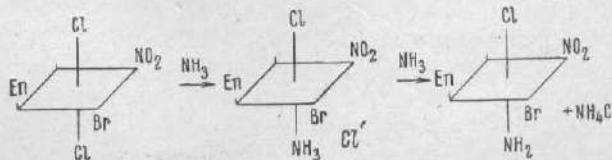
$$\nu = 1000 \text{ л/моль}$$

t	25	35	45	55	65	75	85	95	100	110	120 мин.
μ	46.67	89.02	107.02	128.82	143.92	155.72	163.82	170.92	202.17	209.87	214.27 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Как видно из приведенных данных, гидролиз внутрисферного хлора у $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ протекает очень быстро.

Получение этилендиаминнитробромоамида-хлороплатины $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$ (амид изомера II)

У описанного выше транс-дихлорида $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ бром, нитро-группа и хлор расположены по отношению к этилендиамину так, как того требует конфигурация синтезируемого изомера II. Наиболее подвижным в молекуле диамина $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ является один из атомов хлора на координате Cl — Pt — Cl, который поэтому легко замещается при действии аммиака на аминогруппу. При действии избытка аммиака легко образуется амидодиамин $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$, соответствующий граневому триамину II.



Получение амида $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$ и его очистку проводили совершенно аналогично получению амида изомера I. Выход несколько выше и равняется 60—65%.

0.0800 г вещества дали 0.0360 г Pt

0.0530 г » 0.0238 г Pt

0.0606 г » 0.0459 г AgГ

Найдено: Pt — 45.00%; 44.90%; Cl + Br 26.52%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$ (М. в. 492.59):

Pt — 45.13%; Cl + Br — 26.66%.

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$ при 25°

4.8295 г раствора дали 0.0458 г сухого вещества. Растворимость — 0.94%
5.2896 г » 0.0838 г » » — 1.58%

В отличие от амида изомера I амид изомера II обладает заметно меньшей склонностью к растворению в растворе аммонийной соли. В двух опытах амид после своего образования не был отфильтрован, а оставлен над аммонийным раствором. Даже в течение 2 час. он полностью не растворился. Из фильтрата при медленном испарении на воздухе выделились крупные кристаллы светло-желтого цвета. Состав их отвечал не хлориду триамина $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{BrPtCl}$, а одноводному хлоридамиду $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1) Анализ воздушно-сухой соли:

0.2534 г вещества потеряли при высушивании 0.0057 г H_2O

0.0703 г » » » 0.0012 г H_2O и дали 0.0298 г Pt

0.0985 г » » » 0.0018 г H_2O » 0.0417 г Pt

Найдено: H_2O — 2.25%; 1.73%; 1.78%; Pt — 42.38%; 42.33%; Cl_{ион} — 3.79%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (М. в. 478.04): Pt — 40.83%; H_2O — 1.88%; Cl_{ион} — 7.32%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (М. в. 919.63): H_2O — 1.99%; Pt — 42.45%; Cl_{ион} — 3.85%

2) Анализ обезвоженной соли:

0.1018 г вещества дали 0.0486 г Pt

0.1085 г » 0.0942 г AgГ

Найдено: Pt — 43.53%; Cl + Br — 28.65% (из расчета

$\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$)

Cl + Br — 27.57% (из расчета $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$)

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$: Pt — 43.30%;

Cl + Br — 29.52%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$: Pt — 41.62%; Cl + Br — 32.15%

Образование соединения типа основной соли для амида изомера II указывает на его более слабые основные свойства, чем амида изомера I. Подтверждением этому служит также несколько меньшее значение у него электропроводности и скорости ее изменения во времени и при разбавлении (сравни стр. 83.).

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$ при 25°

При разбавлении:

ν	1000	2000	4000 л/моль
μ	48.01	58.67	64.35 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$

При гидратации:

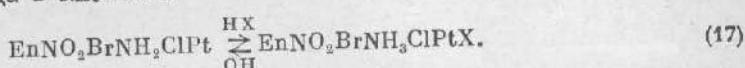
$$v = 1000 \text{ л/моль}$$

t	20	30	40	50	60	100	130	160 \text{ мин.}
μ	48.11	48.11	48.32	48.44	49.99	50.19	51.29	52.59 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2

Различие основных свойств изомерных амидов зависит от различного транс-влияния хлора и брома, против которых расположена амидогруппа. А так как амидогруппа у амида изомера I расположена против брома и связана менее прочно, чем амидогруппа изомера II, стоящая против хлора, основные свойства амида изомера I естественно должны быть сильнее.

Получение этилендиаминнитробромоаммиоклороплатесолей $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtX}$

Соли граневого триамина II, так же как и триамина I, получаются при растворении амида в кислотах



а) $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$ получается при растворении амида в разбавленной (1 : 4) соляной кислоте. Из такого раствора хлорид выделяется в виде светло-желтых кристаллов, содержащих, так же как и хлорид первого граневого триамина, одну молекулу кристаллизационной воды. Под микроскопом хлорид представляет собой характерные сростки длинных призм (фиг. 3), резко отличных от изомера I (фиг. 1, 2).

1) Анализ воздушно-сухой соли:

0.5645 г вещества потеряли при высушивании 0.0390 г H_2O
0.0625 г » » » 0.042 г H_2O и дали 0.0241 г Pt

Найдено: $\text{H}_2\text{O} - 6.92\%$; 6.76%; Pt — 38.56%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (М. в. 505.04): $\text{H}_2\text{O} - 7.10\%$;
Pt — 38.80%

2) Анализ обезвоженной соли:

0.783 г вещества дали 0.0325 г Pt

0.0573 г » 0.0238 г Pt

0.1197 г » 0.0353 г $\text{AgCl}_{\text{ион}}$

0.0700 г » 0.0715 г Ag^+

0.0700 г » 0.01215 г Br

0.0700 г » 0.1044 г Cl

Найдено: Pt — 41.50%; 41.53%; Cl_{ион} — 7.28%; Cl + Br — 32.45%;

Br — 17.36%; Cl — 14.92%; Cl : Br — 1.91 : 1

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$ (М. в. 469.04): Pt — 41.62%;

Cl_{ион} — 7.55%; Cl + Br — 32.15%, Br — 17.03%; Cl — 15.11%;

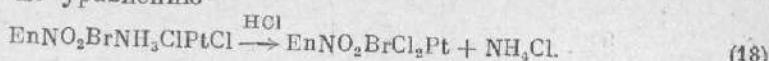
Cl : Br — 2 : 1

Следует отметить, что при перекристаллизации хлорида, а также при получении его из разбавленных растворов, так же как и у изомера I, наблюдалось выделение ярко-желтого мелкокристаллического вещества. Определение электропроводности при 25° для одной из проб этого соединения дало значения неэлектролита:

$$v = 1000 \text{ л/моль}$$

t	25	35	45	55	65 \text{ мин.}
μ	41.60	60.75	71.56	86.19	99.32 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2

Следовательно, даже против хлора аммиак настолько подвижен, что при продолжительном действии HCl на раствор $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$ эта соль реагирует по уравнению



Резкое различие в растворимости триамина и диамина, безусловно, способствует протеканию этой реакции.

Как показали данные по электропроводности хлорида, он ведет себя в отношении гидратации так, как и следовало ожидать для граневого триамина.

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$ при 25°

При гидратации:

$$v = 1000 \text{ л/моль}$$

v	10	20	30	40	50	60	100 мин.
μ	92.33	94.34	95.99	98.57	99.37	100.27	105.07 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

При восстановлении $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtCl}$ солянокислым гидразином, при слабом подогревании раствора на водяной бане из раствора выделяются светло-желтые иголочки. Анализ продукта восстановления из двух опытов дал следующие результаты:

0.04895 г вещества дали 0.02623 г Pt
0.0576 г » 0.0301 г Pt

Найдено: Pt — 52.25%; 53.57%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrPt: Pt} = 51.22\%$
» » $\text{EnNO}_2\text{ClPt: Pt} = 57.98\%$

Определение электропроводности для вещества с содержанием платины 52.25% при $v = 2000$ м/моль дало $\mu = 29.93 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, т. е. цифру, характерную для неэлектролита. Следовательно, двумя отходящими группами при восстановлении являются аммиак и кислый заместитель в согласии с граневым строением исходного триамина.

б) $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3$. Нитрат граневого триамина II получается при растворении амида $\text{EnNO}_2\text{ClNH}_2\text{BrPt}$ в разбавленной (1 : 4) азотной кислоте и медленном испарении раствора на воздухе. Нитрат выделяется из раствора в виде крупных сростков прозрачных кристаллов коричневой окраски. В растертом виде соль имеет светло-желтую окраску. Состав ее отвечает одноводной соли, которая сохраняет кристаллизационную воду и после перекристаллизации.

Аналisis воздушно-сухой соли:

1) до перекристаллизации:

0.1036 г вещества потеряли 0.0034 г H_2O и дали 0.0398 г Pt
0.1193 г » 0.0034 г H_2O » 0.0455 г Pt

2) после перекристаллизации:

0.1691 г вещества потеряли 0.0056 г H_2O и дали 0.0645 г Pt
0.0978 г » 0.0032 г H_2O » 0.0371 г Pt

Найдено: $\text{H}_2\text{O} = 3.28\%; 3.31\%; 3.26\%$; Pt — 38.41%; 38.13%;
Pt — 38.01%; 38.14%; 37.93%

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (М. в. 513.59): $\text{H}_2\text{O} = 3.50\%$;

Анализы обезвоженной соли:

0.0787 г вещества дали 0.0308 г Pt
0.0579 г » 0.0227 г Pt
0.1026 г » 0.0681 г AgI
0.0513 г » 0.00844 г Br
0.0513 г » 0.003858 г Cl

Найдено: Pt — 39.39%; 39.20%; Cl+Br — 23.12%; Br — 16.45%; Cl — 7.52%; Cl:Br — 1.03 : 1

Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3$ (М. в. 495.59): Pt — 39.39%; Cl+Br — 23.27%; Br — 16.12%; Cl — 7.15%; Cl:Br — 1 : 1

Определение растворимости $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3$

1.1220 г раствора дали 0.1569 г сухой соли и 0.0624 г Pt
0.8236 г » 0.1174 г » 0.0464 г Pt

Найдено: Pt — 39.77%; 39.52%

Растворимость — 13.96%; 14.23%

Как видно из содержания платины в сухой соли, данные растворимости относятся к безводному нитрату.

Молекулярная электропроводность при $25^\circ \text{ EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При разведении:

$$\begin{array}{lll} v & 1000 & 2000 & 4000 \text{ л/моль} \\ \mu & 97.00 & 100.23 & 102.10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \end{array}$$

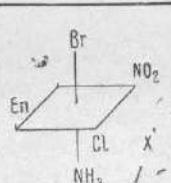
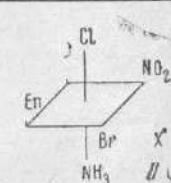
При гидратации:

$$v = 1000 \text{ л/моль}$$

t	10	20	30	40	50	60	70	90 \text{ мин.}
μ	97.36	98.22	98.72	98.72	99.32	99.93	99.93	100.50 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2

Ниже приводится таблица свойств обоих полученных граневых триаминов.

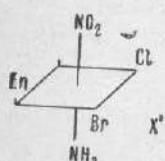
Свойства изомерных граневых триаминов ($\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2\text{X}$)

		
Восстановление	Смесь неэлектролитов	Смесь неэлектролитов
Действие аммиака и щелочей	Амидодиамин $\text{EnNO}_2\text{ClNH}_2\text{BrPt}$	Амидодиамин $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_2\text{ClPt}$
Электропроводность аминов	$v = 1000; 2000; 4000 \text{ л/моль}$ $\mu = 52.74; 64.23; 70.24 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$v = 1000; 2000; 4000 \text{ л/моль}$ $\mu = 45.5; 53.0; 66.2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
Содержание кристаллизационной воды у нитратов	$\frac{1}{2}$ мол. H_2O	1 мол. H_2O
Растворимость безводных нитратов при 25°	17.87%	14.17%
Показатели преломления для безводных нитратов	$N_g = 1.726$ $N_p = 1.675$	$N_g = 1.737$ $N_p = 1.690$

Из сопоставления свойств триаминов очевидно, что они изомерны друг другу и что для обоих них исключается строение в виде одного из трех возможных транс-триаминов, которые при восстановлении дают электролиты, а с аммиаком реагируют с образованием цис-тетраминов. Хотя третий граневой триамин еще не получен, все же можно с достаточной степенью уверенности приписать полученным триаминам конфигурации в соответствии с методом их синтеза.

Ниже, наряду с микрофотографиями граневых триаминов (фиг. 1, 2 и 3), приводятся для сравнения микрофотографии изомерных им трех транс-триаминов (фиг. 4, 5 и 6).

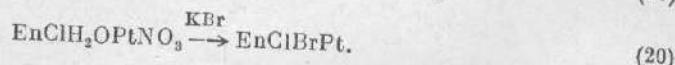
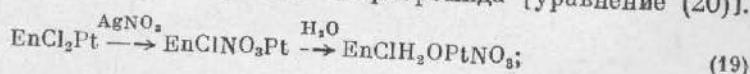
Синтез граневого изомера III



Нам пока не удалось осуществить всю схему, которую принцип транс-влияния указывает для синтеза изомера III. Однако мы считаем небезинтересным привести описание превращений, которые нам удалось наблюдать. В свое время те же трудности, которые встретились в настоящей работе, помешали получить аналогичные конфигурации триаминов дихлорнитроряда.

Получение этилендиаминахлоробромоплатины EnClBrPt

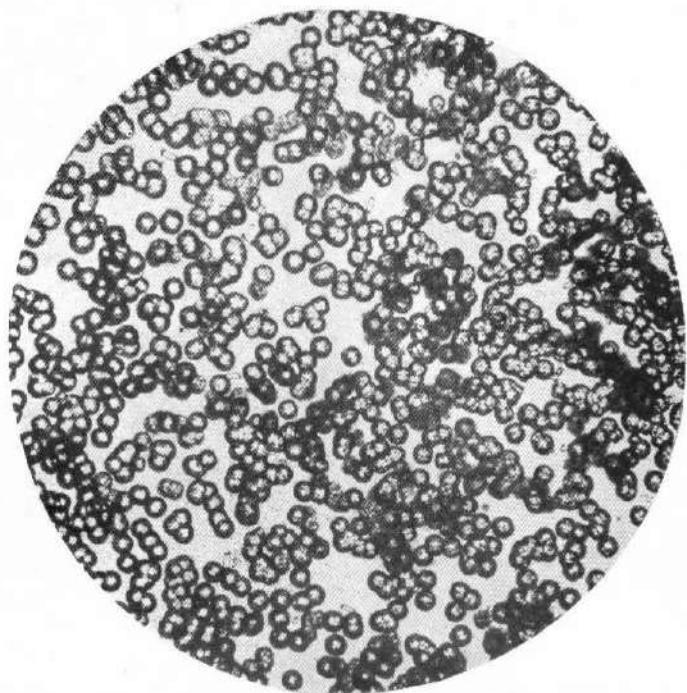
Как видно из конфигурации изомера III, связанным с ним соединением двухвалентной платины является этилендиаминахлоробромоплатина. Это соединение удается получить из описанного ранее этилендиаминового аналога соли Пейроне EnCl_2Pt посредством осаждения одного из его хлоров действием рассчитанного количества нитрата серебра. В кислой среде при этом образуется хорошо растворимый аквонитрат [уравнение (19)]. При действии на него бромида калия аквогруппа легко замещается на бром с образованием малорастворимого хлоробромида [уравнение (20)].



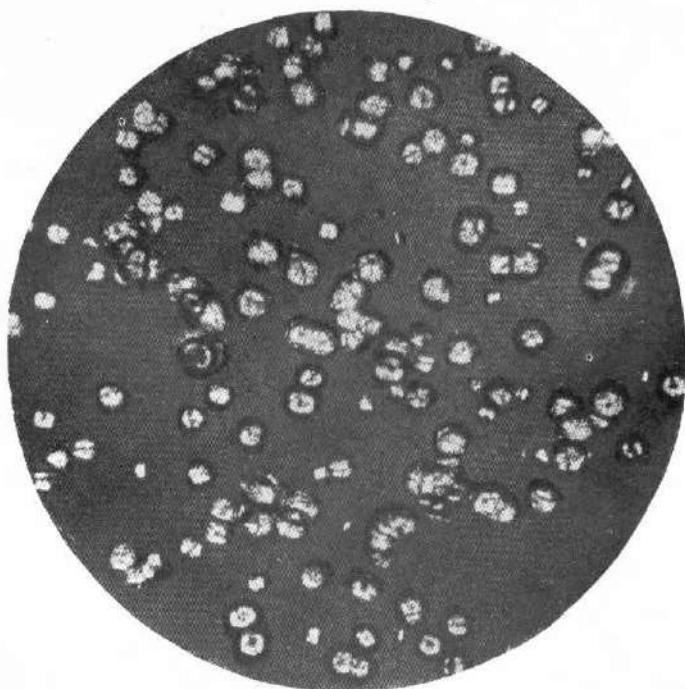
Реакцию проводили следующим образом: 2—4 г EnCl_2Pt полностью растворяли в кипящей воде и в раствор прибавляли навеску нитрата серебра. Реакционную смесь слегка подкисляли азотной кислотой и прогревали на бане около 1—2 час. Однако на следующий день кроме коагулировавшего AgCl все же выпадает очень небольшое количество светло-желтых иголочек непрореагировавшего дихлорида EnCl_2Pt . Осадок отфильтровывали, а в фильтрат прибавляли точно рассчитанную навеску KBr . Через несколько минут из раствора начинало выделяться желтое вещество в виде тонких иголочек, по окраске несколько ярче исходного дихлорида. Отфильтрованное и промытое холодной водой вещество из трех параллельных опытов дало анализы, соответствующие EnClBrPt .

0.0867 г вещества	дали	0.0455 г Pt
0.0577 г	»	0.0304 г Pt
0.069 г	»	0.0299 г Pt
0.0398 г	»	0.0889 г AgF
0.0772 г	»	0.0594 г AgF

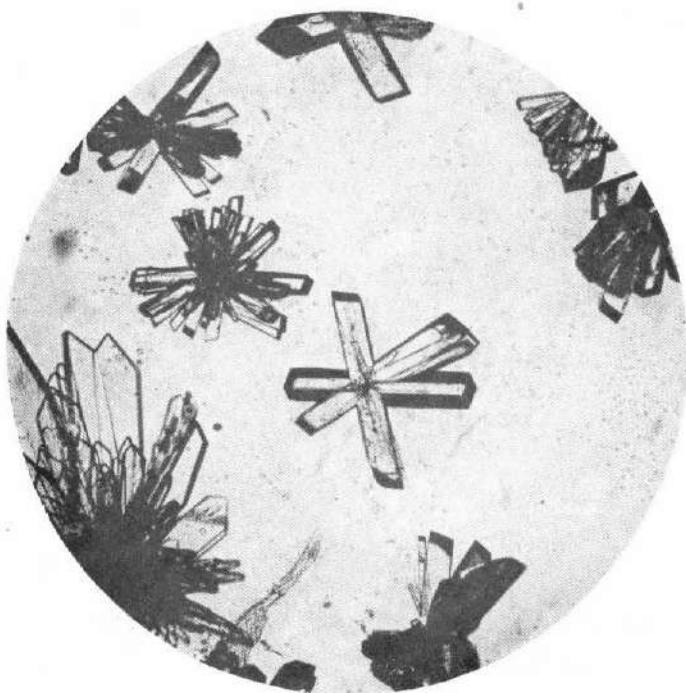
Найдено: Pt — 52.47%; 52.68%; 52.54%; Cl+Br — 31.24%; 31.10%
Вычислено для EnClBrPt (М. в. 370.59): Pt — 52.68%; Cl+Br — 31.13%



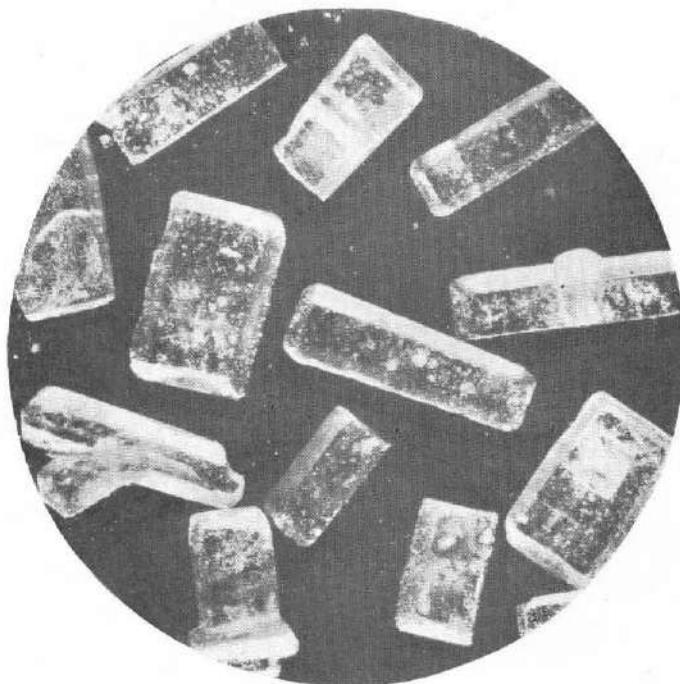
Фиг. 1. Изомер I. $\times 160$



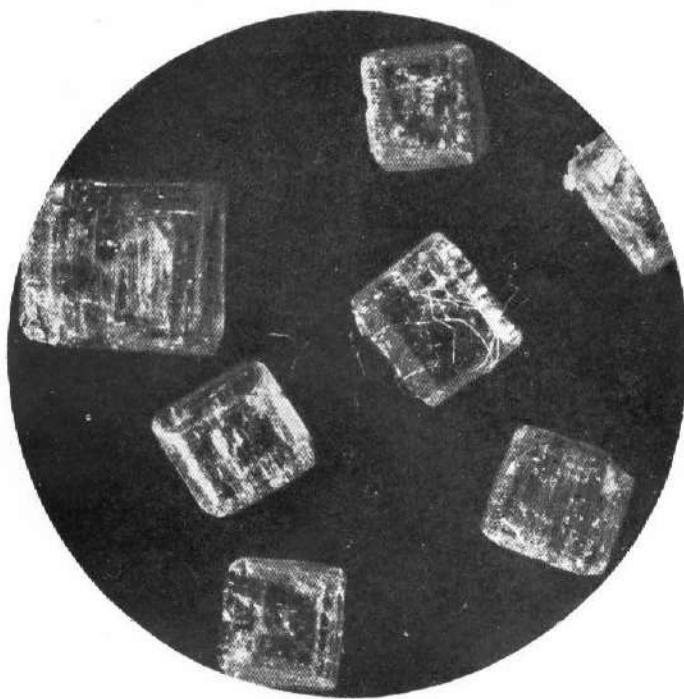
Фиг. 2. Изомер I в поляризованном свете. $\times 160$



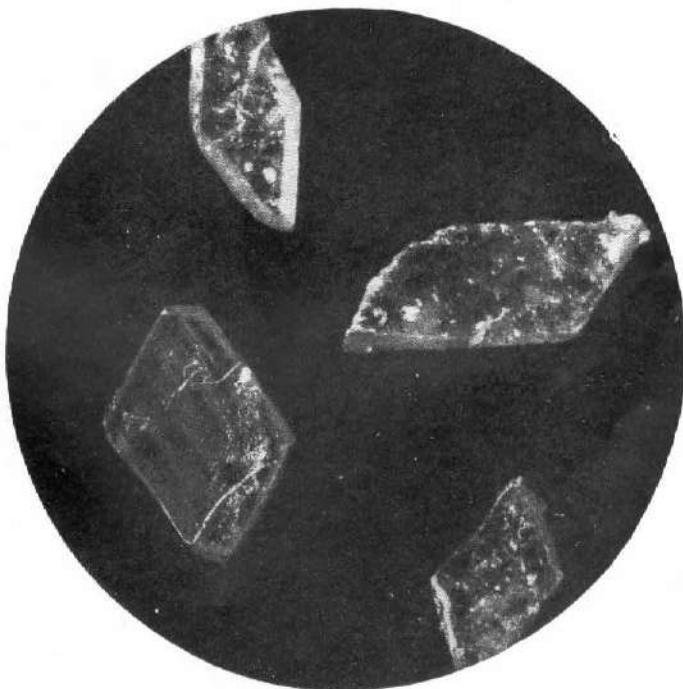
Фиг. 3. Изомер II. $\times 160$



Фиг. 4. $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ — Изомер I. $\times 15$



Фиг. 5. $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ — Изомер II. $\times 15$



Фиг. 6. $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{ClPtCl}$ — Изомер III. $\times 15$

Молекулярная электропроводность при 25°

EnClBrPt

При разведении:

	ν	2000	4000	8000 л/моль
μ		5.66	8.47	$15.49 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^3$

При гидратации:

t	$\nu = 200 \text{ л/моль}$							100 мин.
	30	40	50	60	70	80	90	
μ	6.58	9.92	12.40	15.20	18.16	20.40	23.17	$25.18 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^3$

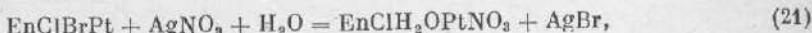
Для подтверждения того, что полученный хлоробромид платины EnClBrPt (под микроскопом он представляет собой однородные призмы) не является смесью дихлор- и дигромдиаминов или их молекулярным соединением, нами был проведен следующий опыт: в горячий раствор 0.3103 г EnClBrPt было прибавлено 0.1492 г AgNO_3 (из расчета 1 моль AgNO_3 на 1 моль EnClBrPt). Реакционная смесь, подкисленная азотной кислотой, была прогрета на водяной бане около 2 час. и оставлена скоагулировать на ночь. На следующий день осадок был отфильтрован и взвешен:

0.3103 г вещества дали 0.1539 г AgBr

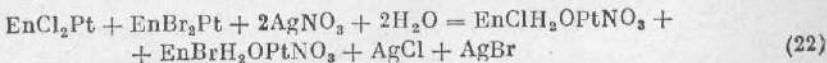
Найдено: $\Gamma = 12.26\%$ (из расчета на Cl); $\Gamma = 20.89\%$ (из расчета на Br); $\Gamma = 17.27\%$ [из расчета $\Gamma = \frac{1}{2}(\text{Cl} + \text{Br})$]

Вычислено для EnClBrPt : $\text{Cl} = 9.75\%$; $\text{Br} = 21.55\%$; $\frac{1}{2}\text{Cl} + \text{Br} = 15.56\%$

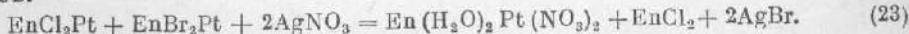
Как видно из данных опыта, при действии 1 моля нитрата серебра на полученный хлоробромид осаждается бром согласно уравнению (21):



а не хлор и бром [уравнение (22)], как можно было бы ожидать в случае смеси дихлор- и дигромдиаминов.



Если же предположить, что, вследствие меньшей растворимости AgBr по сравнению с AgCl , нитрат серебра взаимодействует только с дигромидом [уравнение (23)], то в растворе должен остаться и выделиться в твердую фазу при остывании раствора дихлорид, что на опыте, однако, не наблюдалось.



Предположить образование растворимого молекулярного соединения $\text{En}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EnCl}_2\text{Pt}$ также нельзя, так как при действии хлороплатинита калия на фильтрат после отделения AgBr выделяется характерный для триаминов двухвалентной платины малорастворимый хлороплатинит красновато-коричневого цвета.

Следовательно, в растворе присутствует соединение типа триамина $\text{EnClH}_2\text{OPtNO}_3$, которое, учитывая факт количественного осаждения брома при действии AgNO_3 , может образоваться только в случае, если хлоробромид является химическим соединением.

Получение этилендиаминахлоробромодихлороплатины $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$

$\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ образуется при окислении хлором описанного выше хлоробромида EnClBrPt .

Реакция в данном случае протекает несколько своеобразно. В первый момент пропускания хлора в суспензию EnClBrPt наблюдается резкое изменение окраски твердой фазы от чисто желтой до коричневой. Минут через 5—10 окраска соли постепенно светлеет, и конечный продукт окисления имеет грязновато-желтый цвет. При довольно быстром токе хлора окисление требует около 1 часа. Сырой продукт имеет несколько заниженное для $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ содержание галогенов, вероятно, вследствие частичной примеси промежуточного продукта окисления. После перекристаллизации из горячей воды вещество получается чистым.

1) до перекристаллизации:

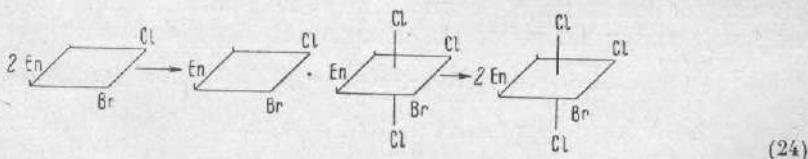
0.0640 г вещества дали 0.0280 г Pt
0.0596 г » 0.0262 г Pt
0.0954 г » 0.1269 г AgГ
0.0938 г » 0.1250 г AgГ

2) после перекристаллизации:

0.0566 г вещества дали 0.0251 г Pt
0.0723 г » 0.0580 г AgГ

Найдено: Pt — 43.75%; 43.95%; 44.34%; Cl + Br — 40.12%; 40.21%; 42.10%
Вычислено для EnBrCl_2Pt (М. в. 441.69): Pt — 44.22%; Cl + Br — 42.19%

Мы предположили, что коричневое вещество, появляющееся при окислении EnClBrPt хлором, является промежуточным молекулярным соединением диаминов двух- и четырехвалентной платины и реакция окисления протекает согласно следующей схеме:



Для подтверждения этого мы попытались его получить прямым взаимодействием в эквимолекулярных количествах исходного и конечного продуктов реакции окисления.

Для этого 1.00 г EnClBrPt и 1.19 г $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ были смешаны с 5 см³ H_2O на холоду. Через 5—10 мин. смесь солей начала темнеть и превратилась в темнокоричневое с красноватым оттенком вещество, которое дало анализы, соответствующие молекулярному соединению:

0.0516 г вещества дали 0.0247 г Pt
0.0569 г » 0.0662 г AgГ

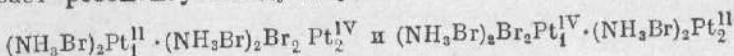
Найдено: Pt — 47.86%; Cl + Br — 36.96%

Вычислено для $\text{EnClBrPt} \cdot \text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ (М. в. 812.08):
Pt — 48.08%; Cl + Br — 37.14%

Резкое отличие окраски полученного соединения от окраски исходных компонентов указывает на образование химического соединения. Под микроскопом оно представляет собой однородные кристаллы призматической формы, обладающие дихроизмом в отличие от исходных соединений.

В литературе описан ряд случаев образования соединений формально трехвалентной платины для класса диаминов, у которых кислыми группами являются только галогены. Они были открыты еще Л. А. Чугаевым при окислении соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ и ее этилендиаминового аналога EnCl_2Pt [4].

Объяснение строения подобных аномальных соединений в последнее время дал А. А. Гринберг [5]. Им получено молекулярное соединение между диамином $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}$, образование которого он приписывает резонансу между двумя возможными формулами



за счет осциллирующего атома брома.

Вернемся к описанию синтеза изомера III. Мы видим, что для его получения следует в диаминтетрагалогениде $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ заменить координату $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$ на координату $\text{NH}_3 - \text{Pt} - \text{NO}_2$. Однако реакции замещения хлора встретили трудности, не предвиденные принципом трансвлияния. Например, с аммиаком соединение вообще не реагирует. Как при длительном растирании его с избытком концентрированного аммиака, так и при слабом подогревании реакционной смеси на водяной бане образования амидодиамина $\text{EnClBrClNH}_2\text{Pt}$ не наблюдалось. В обоих случаях состав твердой фазы соответствовал исходному диамину.

I. 0.0754 г вещества дали 0.0331 г Pt

II. 0.0694 г » » 0.0306 г Pt

Найдено: Pt 43.89%; 44.09%

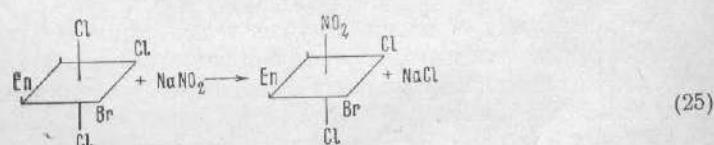
Вычислено для $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$: Pt — 44.22%
» » $\text{EnClBrClNH}_2\text{Pt}$: Pt — 46.25%

Из аммиачного раствора, который образуется при длительном нагревании соли с аммиаком, выделить индивидуальное химическое соединение не удается.

Как известно, такой же устойчивостью по отношению к аммиаку обладает аналогичное чисто хлорное соединение EnCl_4Pt . Возможно, что чрезвычайно малая растворимость этих соединений мешает проявлению их реакционной способности. В их аммиачном растворе, вероятнее всего, образуется смесь продуктов замещения, а не чистый триамин.

Взаимодействие $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ с нитритом натрия

Взаимодействие $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ с нитритом натрия должно привести к нитрозамещенному [уравнение (25)] такого строения, которое отвечает исходному диамину для получения граневого изомера III.



В отличие от аммиака нитрогруппа все же замещает хлор в $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ но реакция эта протекает с большим трудом при большом избытке нитрита и все же гладко до конца не доходит.

Опыт был проведен следующим образом: к слегка подщелоченной суспензии тетрагалогенида прибавляли при энергичном перемешивании и легком подогревании на водяной бане удвоенное против теории количество NaNO_2 , и реакционной смеси, время от времени ее перемешивая, давали прореагировать в течение двух дней. Отфильтрованное и промытое холодной водой вещество дало анализ на платину, соответствующий исходному $\text{EnClBrCl}_2\text{Pt}$ (a). Тогда с этим же веществом вновь была проведена вышеописанная операция, но уже с 4—5-кратным избытком NaNO_2 . При

этом раствор и твердая фаза приняли несколько более светлую окраску. Часть вещества была отфильтрована и проанализирована через 2—3 дня (б). Другую часть реакционной смеси (в) нагревали еще несколько часов на водяной бане и только после этого фильтровали. Анализы обеих порций (б, в) отвечали составу, промежуточному между составами исходного и конечного продуктов реакции.

- а) 0.0694 г вещества дали 0.0306 г Pt
- б) 0.0562 г » 0.0244 г Pt
- в) 0.04595 г » 0.01992 г Pt
- в) 0.0764 г » 0.0884 г AgPt

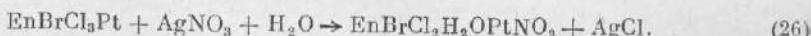
Найдено: а) Pt — 44.09%; б) Pt — 43.41%; в) Pt — 43.35%; в) Cl + Br — 34.91% (из расчета 3Cl + Br); в) Cl + Br — 36.77% (из расчета 2Cl + Br).

Вычислено для EnBrCl₂Pt: Pt — 44.22%; Cl + Br — 42.19%

» » EnBrCl₂NO₂Pt: Pt — 43.18%; Cl + Br — 33.36%

Перекристаллизовать соль не удается. Выделяющееся при остывании горячего раствора вещество имеет очень высокий процент платины, отвечающий, скорее, соединению двухвалентной платины.

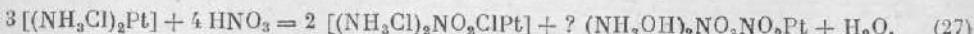
Мы попытались получить более чистое нитропроизводное посредством предварительного замещения хлора на аквогруппу согласно уравнению



Однако при действии нитрита натрия на полученный таким образом раствор аквонитрата выделения ожидаемого неэлектролита EnBrCl₂NO₂Pt не наблюдалось. Опыт повторяли трижды и с одинаковым результатом. Сильное упаривание раствора после отделения AgCl приводило к выделению соединения, отвечающего диамину двухвалентной платины, а не акво-соединению четырехвалентной платины.

Тогда мы попытались ввести нитрогруппу на третью координату при помощи непосредственного окисления исходного диамина двухвалентной платины концентрированной азотной кислотой.

Реакция окисления EnClBrPt протекает аналогично описанным ранее реакциям окисления соли Пейроне и ее этилендиаминового аналога [6], при которых на вновь возникающую координату становятся NO₂-группа и мигрирующий внутрисферный хлор



Но поскольку в нашем случае в исходном соединении имеются два разноименных галогена, то продукт реакции по соотношению галогенов не отвечает индивидуальному химическому соединению EnClBrNO₂ClPt или EnClBrNO₂BrPt.

Потерпев таким образом неудачу с попытками получить чистое дихлорбромнитропроизводное EnClBrNO₂ClPt, мы все же попытались исследовать взаимодействие с аммиаком нитропродукта, полученного как при помощи реакции замещения, так и при помощи реакции окисления. В случае, если при окислении группировка EnClBrPt не нарушалась и отсутствие строгого состава соединения зависело только от смешанного галогена, находящегося на координате NO₂—Pt—Г, то при взаимодействии его с аммиаком состав внутренней сферы должен был отвечать триамину III.

Взаимодействие EnClBrClNO₂Pt с аммиаком

В отличие от своего геометрического изомера EnNO₂BrCl₂Pt, который является исходным соединением при синтезе граневого триамина II,

$\text{EnClBrCINO}_2\text{Pt}$ не дает с аммиаком осадка граневого амидодиамина, точно так же как и аналогичное по строению чистое хлорное нитропроизводное $\text{EnCl}_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ [6]. Вместо этого соль в избытке аммиака постепенно растворяется. При испарении раствора на воздухе образуется светло-желтая замазка, которая постепенно превращается в кристаллическое вещество. Анализы этого вещества оказываются резко заниженными против теории для триамина $\text{EnClBrNO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}$. Определение электропроводности для вещества из двух различных опытов (проведенных с нитритом, полученным различными методами) дало значение, отвечающее 3- или 4-ионному электролиту:

1) при $v=1000$ л/моль $\mu=352,3 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$; 2) при $v=1000$ л/моль $\mu=300 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$

Таким образом, видимо, отсутствие образования амида триамина III не дает возможности изолировать триамин, и реакция в избытке аммиака протекает вплоть до образования пентамина.

В одном из опытов попытались действовать удвоенным против теории количеством NH_3 на водную суспензию диамина. На холода никакого взаимодействия в течение нескольких дней не наблюдалось. При нагревании же соль с трудом частично растворилась. При медленном испарении раствора выделялись зеленые продукты (возможно, в результате гидролиза).

Дальнейшие попытки синтеза интересующего нас соединения мы собираемся проводить в направлении поисков подходящего растворителя для исходного диамина, в котором можно было бы попытаться провести реакцию с рассчитанным количеством аммиака.

Нам кажется, что приведенные данные об отношении $\text{EnClBrNO}_2\text{ClPt}$ к аммиаку безусловно могут служить дополнительным подтверждением того факта, что два граневых изомера, которые нам удалось получить, не изомеризуются в конфигурацию изомера III.

ВЫВОДЫ

- Получены два граневых изомера триамина $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{BrCl}]_X$, имеющие конфигурации I $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtX}$ и II $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtX}$.
- Получить третий изомер, отвечающий конфигурации III $\text{EnClBrNH}_3\text{NO}_2\text{PtX}$, не удалось.

Поступило в редакцию
20 января 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

- И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. Изв. Сектора платины, вып. 23, 9 (1949).
- И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 6, 23 (1928).
- И. И. Черняев и А. И. Федорова. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 73 (1931).
- Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 7, 125 (1929).
- А. А. Грипперг и Ф. М. Филинов. Изв. АН СССР, ОХН, 361 (1941).
- И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 57 (1931).