

И. И. ЧЕРНЯЕВ

О НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Статья X

РЕАКЦИЯ НИТРОВАНИЯ

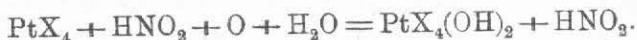
Взаимодействие азотной кислоты с комплексами двухвалентной платины было исследовано очень давно Гро, Жераром, Раевским и Клеве, и потом эти исследования были проверены и более поздними авторами. На основании известных в литературе данных можно сделать вывод, что азотная кислота, окисляя двухвалентную платину до четырехвалентного состояния, действует гидроксилирующим образом. Примером, поясняющим схему взаимодействия азотной кислоты с двухвалентной платиной, может служить реакция Раевского:



причем, в зависимости от концентрации азотной кислоты, времени нагревания и прочих обстоятельств, реакция может пойти и в сторону образования $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, т. е. превратиться в реакцию хлорирования. Раевский исследовал также и действие азотной кислоты на соль Магнуса $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4\text{Pt}$, причем получил те же самые результаты, что и с хлоридом первого основания Рейзе.

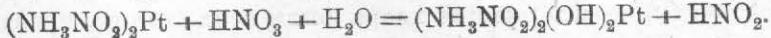
Комpleксы, не содержащие хлора, были исследованы, правда достаточно бегло, Жераром и Клеве. При действии азотной кислоты на нитрат первого основания Рейзе $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ Жерар получил не совсем убедительные данные. Клеве, обрабатывая диаминдинитроплатину $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ (транс) крепкой азотной кислотой, получил обильное выделение окислов азота и четырехвалентный комплекс $(\text{NO}_3\text{NO}_{2})_2(\text{NH}_3)_3\text{Pt}$. От этого последнего соединения он получил ряд производных, так что никакого сомнения в правильности его данных не возникает. Соли Раевского исследовались более поздними авторами, и его данные тоже не внушают никаких сомнений. Опираясь на эти факты, можно представить взаимодействие комплексов платины с соляной кислотой как

реакцию раскисления азотной кислоты, с образованием азотистой, и одновременное присоединение кислорода к комплексу двухвалентной платины, с участием воды, по уравнению:



В кислой среде азотистая кислота распадается далее по аналогичному уравнению, образуя окись азота и кислород, окисляющий двухвалентный комплекс в четырехвалентный, с образованием дигидроксо-производных, дающих далее, смотря по обстоятельствам, либо дихлоро-, либо нитратопроизводные. Эта схема „окисляющего“ действия азотной кислоты вызывает сомнения в двух пунктах. Во-первых, свободная азотистая кислота действует на комплексы четырехвалентной платины восстановительно, и, следовательно, кислороду, отщепленному от азотной кислоты, гораздо естественнее окислить обратно азотистую кислоту до азотной, а не двухвалентную платину до четырехвалентной. Во-вторых, реакция окисления должна по этой схеме сопровождаться выделением окислов азота, что на самом деле происходит далеко не всегда; наоборот, выделение газов есть явление, сопровождающее реакцию скорее как исключение, а не как общее правило. Мне кажется, что механизм „окисляющего“ действия азотной кислоты может быть несколько иным, хотя нужно признать, что вопрос о природе этой реакции оказался сложнее, чем я предполагал вначале, несмотря на то, что мною обследованы пока только лишь циснеэлектролиты двухвалентной платины, и на настоящую работу следует смотреть как на первую попытку несколько осветить этот довольно запутанный вопрос.

Я начал опыты с неэлектролита $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ (цис), в надежде получить динитрато-нитрато-гидроксо- или дигидроксосоединение по одному из следующих уравнений:



Однако, реакция прошла совершенно другим путем. Цисдинитрит, очень мало растворимый в воде, растворяется на холода в равном по весу объеме азотной кислоты уд. в. 1.42. Если такой раствор не нагревать, то не наблюдается никакого выделения газа, лишь через некоторое время появляется довольно слабая синезеленая окраска и на другой день выделяется бесцветный крупнокристаллический осадок, под микроскопом имеющий неоднородное строение. Раскристаллизовать его мне не удалось, поэтому я его ближе не исследовал. При нагревании на водяной бане с таким же количеством азотной кислоты динитрит сначала

растворяется с минимальным выделением газа. Это выделение газа столь мало, что не соответствует ни одному из написанных уравнений. Раствор приобретает вначале очень интенсивную темную синезеленую окраску и довольно вязкую консистенцию.

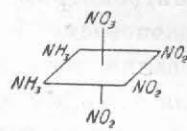
Через несколько минут нагревания эта окраска исчезает, и раствор делается чуть желтым. Когда совершится этот переход, нагревание прекращается, и через некоторое время, иногда продолжительное, начинают выделяться почти бесцветные крупные кристаллы, образующие иногда один сплошной сросток. Состав этих кристаллов точно соответствует формуле $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, т. е. они являются тринитронитратом четырехвалентной платины. Для очистки это тринитросоединение можно перекристаллизовать из азотной кислоты уд. в. 1.42. Благодаря большому термическому коэффициенту растворимости, потери при перекристаллизации незначительны. Выходы при реакции с азотной кислотой доходят до равного веса взятому динитриту.

0.0974 г дали 0.0444 г Pt = 45.59%; теория = 45.47%

0.2285 " " 0.1026 " " = 45.90 " " = 45.47 "

0.1023 " " 16.25 куб. см N₂, при t° = 13.00 и H = 763.7 мм, N = 19.74%; теория = 19.74%.

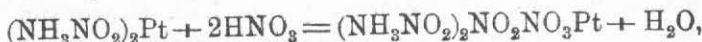
Кристаллическая форма тринитрата, перекристаллизованного из азотной кислоты, — близкие к кубу призмы, либо трехклиномерной, либо одноклиномерной системы. В горячей воде они растворимы чрезвычайно сильно, в холодной — хорошо. Реакция водных растворов на лакмус кислая, что указывает на сильный гидролиз; электропроводность в первый момент близка к нулю. Геометрическая конфигурация этого комплекса $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, для большей ясности развернутая на фиг. 1, пока



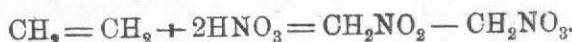
Фиг. 1.

не могла быть совершенно строго доказана и является проблематичной, хотя в высокой степени вероятной, принимая во внимание нестабильность трансдинитрокомбинации у соединений четырехвалентной платины, а также то, что эта конфигурация должна получиться совершенно естественным путем из дисдинитрита. Доказательством принимаемого мною строения явилось бы обратное получение из этого тринитронитрата исходного цисдинитродиамина (двухвалентного), но тринитросоединения мне пока не удалось восстановить ни щавелевой кислотой, ни гидроксиламином; даже большой избыток гидразингидрата не дает восстановления

до двухвалентной платины. На холоде реакция совершенно не происходит, а при нагревании с гидразингидратом сначала тоже нет заметного эффекта; если же нагревать несколько дольше, то восстановление идет прямо до металла, причем получается сравнительно толстая блестящая пластина металлической платины. В растворе нет и следа того полукolloидного осадка платины, которым обыкновенно сопровождается восстановление гидразином. Повидимому, восстановление протекает через предварительное расщепление комплекса путем адсорбции, и платина в металлическом виде выделяется на предварительно выделившемся металле.¹ Взаимодействие динитрита с азотной кислотой может быть представлено как реакция нитрования:



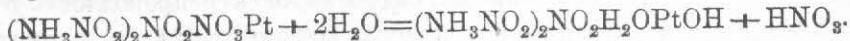
совершенно аналогично реакции Вилянда:²



Нитратогруппа, вообще не дающая прочных (не гидролизующихся) комплексов, ведет себя в тринитrite обычным образом и при перекристаллизации из воды легко отщепляется. Выпадают малорастворимые в воде белые иголочки соединения, имеющего состав



Выходы этой соли получаются сравнительно незначительные — около 20—30 процентов от теории, очевидно в силу обратимости реакции гидролиза, протекающей по уравнению:



Это же самое гидроксоаквосоединение получается с очень хорошим выходом, если к раствору тринитронитрата прибавить небольшой избыток щелочи, сдвинув этим равновесие в сторону аквогидроксосоли. Раствор после реакции нитрования тоже может быть использован для получения этого комплекса. Для этого достаточно снейтрализовать азотную кислоту щелочью и прилить дальше небольшой избыток. Равумеется, аквогидроксосоль не так чиста, как полученная из тринитронитрата, но ее очень легко очистить перекристаллизацией из воды. Раствор аквогидроксосоли имеет в воде нейтральную реакцию, электропроводность его тоже ничтожно мала; признаки внешнего гидроксила, следовательно, отсутствуют. По признакам отсутствия внешнего гидроксила следовало бы придать этому комплексу строение $(NH_3NO_2)_2NO_2OH Pt + H_2O$, изомерное принятой мной формуле, но этому противоречит слишком большая термическая стойкость „кристаллизационной“ воды. Нагревание до 115—120°

¹ Ср. данные И. И. Жукова и О. М. Шипулиной (Kolloid. Zeitschr. **49**, 1929, 126).

² Wieland, Sakellaros. Ber., **53**, 1920, 201; Wieland, Rahn. Ber., **54**, 1921, 1770.

втечение 2—3 часов не дает заметной потери в весе. Вероятнее всего, мы все-таки имеем аквосоль, т. е. внутрисферая вода, в силу трансположения к нитрогруппе, теряет способность переходить в гидроксогруппу. Напомню, что аналогичные факты были наблюдены мной в совместной работе с Ф. М. Клячкиной:¹ аммиак, находящийся в трансположении к нитрогруппе, тоже не переходил в амидогруппу и давал гидроксосоли, тоже не дававшие реакции гидроксила. Отсутствие реакций внешнесферного гидроксила находит себе очень вероятное объяснение в ацидифицирующем действии нитрогруппы, благодаря которому внешние гидроксилы делаются подобными внутренним.

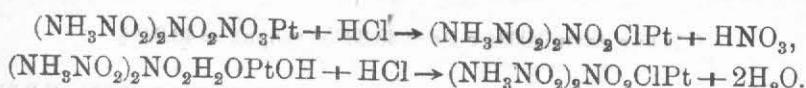
0,1062 г дали 0,0512 г Pt = 48.22%; теория = 48.51%

0,1016 " 0,0494 " = 48.74 " " = 48.51 "

0,1060 " 0,0512 " " = 48.80 " " = 48.51 "

0,0953 " 14.20 куб. см N₂, при t° = 15.2° и H = 763.0 мм, N = 17.72%; теория =
= 17.41%.

При нагревании с 5—10-процентной соляной кислотой тринитронитрат и гидроксосоль переходят в соответственный хлорид по уравнениям:



При первой реакции выделяются хлор и окислы азота, как и полагается по уравнению, так как азотная кислота с избытком соляной дает царскую водку; при второй реакции из раствора ничего газообразного не выделяется. Тринитрохлорид, независимо от того, получен ли он из нитрата или из гидроксосоли, по внешнему виду почти бесцветен, кристаллизуется в хорошо образованных призмах, растворимость в воде хорошая. Тринитрохлорид, полученный из нитрата, судя по анализам, содержит некоторую примесь нитрата. Любопытно, что при прокаливании с содой до красного каления (для определения хлора) тринитрохлорид, кроме металлической платины, дает довольно значительное количество какого-то бурого, аморфного, нерастворимого в растворе соды и растворимого (повидимому, коллоидальным образом) в чистой воде комплекса. Этот комплекс при нагревании довольно отчетливо взрывает.

Первый из приводимых анализов относится к хлориду из нитрата, второй — из аквогидроксосоли.

0,1181 г дали 0,0545 г Pt = 48.10%; теория = 48.56%

0,2218 " 0,0740 " AgCl = 8.25 " Cl; " = 8.82 "

0,2189 " 0,1040 " Pt = 48.57 " " = 48.56 "

0,1075 " 0,0519 " = 48.28 " " = 48.56 "

0,2189 " 0,760 " AgCl = 8.79 " Cl; " = 8.82 "

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 83.

На пиридиновый цисдинитрит $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$ азотная кислота действует совершенно сходным образом, но при этой реакции наблюдается одна любопытная деталь, которая позволяет сделать правда не строго обоснованное, но соблазнительное предположение, что процесс нитрования идет по типу амидопревращений.

Как и аммиачный аналог, $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$ легко растворяется на холоде в азотной кислоте. Никакого выделения газов и появления окраски при растворении не наблюдается. Лишь через некоторое время раствор делается бледносиним. Если азотной кислоты взять объем, равный весу комплекса, то сначала наблюдается растворение, а затем выпадают прекрасно образованные плоские бесцветные призмы состава $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt} + \text{HNO}_3$. Существование такого соединения указывает, что при процессе нитрования он в первую стадию идет через присоединение азотной кислоты, а не азотистой, вопреки принятому у органиков мнению. Осадок этого нитрата, отсогасанный от избытка кислоты, при высушивании в эксикаторе довольно быстро теряет азотную кислоту, оставляя белую массу разрушенных кристаллов, ничем не отличающихся от исходного двухвалентного динитрокомплекса.

$$0.1445 \text{ г дали } 0.0634 \text{ г Pt} = 43.88\%; \text{ теория} = 43.86\%$$

Анализ был произведен с нитратом, простоявшим две недели в эксикаторе, над серной кислотой и едким кали; теория вычислена на $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$. Из анализа следует, что азотная кислота количественно удаляется в этих условиях. Чтобы определить верхний предел содержания азотной кислоты в неразложенном комплексе, я проанализировал комплекс, отжатый от маточного раствора на воронке и не подвергавшийся никакой сушке, в котором, разумеется, содержался избыток азотной кислоты.

0.2393 г потеряли при 115° за 2 часа 0.0263 г HNO_3 и дали 0.0888 г Pt, что дает 13.84% HNO_3 ; теория 12.40% HNO_3 и 37.11% Pt; теория = 38.41% При пересчете на сухой остаток Pt = 41.69% ; теория = 43.86%

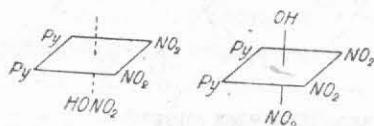
Разумеется, для подобного рода веществ, легко теряющих одну из составных частей, можно получить и гораздо лучшие анализы, но тогда не может быть уверенности, что было проанализировано действительно неразложившееся вещество. Мне кажется, что из этих данных с непреложностью следует: 1) в нитрате содержится не более одной молекулы азотной кислоты; 2) при нагревании азотная кислота улетает, не нитруя комплекса.

Небольшой избыток азотной кислоты, не вошедшй в состав комплекса, а находившейся в свободном виде, частично пронитровал комплекс, поэтому и получилась разница между теорией платины и анализом сухого остатка. Очевидно, одного только присоединения азотной кислоты еще

все-таки мало для того, чтобы получилась реакция нитрования, так как на холода и при нагревании азотная кислота испаряется, не производя на комплекс никакого действия. Для того, чтобы реакция пошла, почему-то нужно нагревание с избытком азотной кислоты. На холода¹ и в присутствии азотной кислоты нет заметного изменения динитрита. Это можно доказать простым разбавлением раствора $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$ в азотной кислоте водой. Благодаря гидролизу „кристаллизационного“ нитрата получается малорастворимый исходный динитрит $(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$, выпадающий в осадок. Контрольное определение платины в этом осадке дало следующие цифры:

0.1005 г динитрита дали 0.0440 г Pt = 43.78%; теория = 43.86%

Если реакция нитрования комплексов платины идет по типу реакции Виланда, т. е. через гидроксонитросоединения, то нет ничего удивительного в отщеплении азотной кислоты от сухого нитрата, так как имеются стереохимические препятствия для перехода нитрата в это гидроксонитросоединение. Как видно из фиг. 2, гидроксил азотной кислоты, при



Фиг. 2.

переходе нитрата в четырехвалентный комплекс, должен оторваться от азота азотной кислоты и каким-то способом пройти мимо кольца заместителей, чтобы встать в трансположение к оставшейся нитрогруппе. Кроме того, в сухом нитрате как-будто нет причины для отрыва гидроксила, поэтому азотная кислота и отщепляется целиком.

Возникает вопрос: какая причина способствует отрыву и миграции гидроксила азотной кислоты при нагревании нитрата с избытком азотной кислоты? В растворе азотной кислоты реакция идет с почти количественным выходом в сторону образования комплекса $(\text{PyNO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$. Требуется лишь очень незначительное нагревание в течение нескольких минут до тех пор, пока слегка синевато-зеленоватая окраска раствора не перейдет в желтую. Почти сразу же начинают выделяться желтые блестящие пластинки нитронитрата, почти совершенно нерастворимые ни в холодной, ни в горячей воде. Вероятно вследствие этой малой растворимости, нитронитрат не реагирует ни со щелочью, ни с аммиаком. Лишь при очень длительном нагревании с крепким аммиаком раствор начинает слабо пахнуть пиридином, но количество осадка заметно не уменьшается.

¹ С аммиачными соединениями, хлоридом и нитрохлоридом реакция идет с заметной скоростью и на холода (см. далее стр. 64).

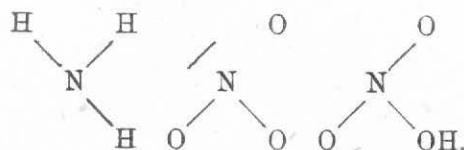
Электропроводность этого комплекса, в силу его малой растворимости, нельзя было определить при взбалтывании его с водой. Электропроводность этой последней не меняла своего значения. Очевидно, при долгом кипячении с аммиаком замещается не только нитратогруппа, но и пиридин. Неперекристаллизованный пиридиновый тринитронитрат дает анализы, достаточно приближающиеся к формуле $(PyNO_2)_2NO_2NO_3Pt$. Сушение комплекса при 115° дает изменение веса в несколько десятых миллиграммма при навеске более 0.1 г.

0.1122 г дали 0.0401 г Pt = 35.80%; теория = 35.28%

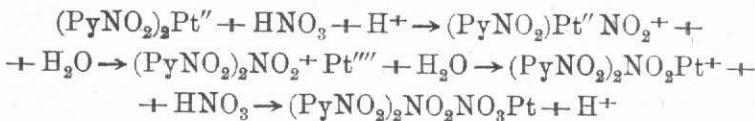
0.1069 " " 0.0381 " " = 35.64 " " = 35.28

0.1284 " " 15 куб. см N₂, при t° = 11.3° и H = 766.8 мм, N = 15.51%; теория 15.20%

Если принять во внимание только число групп, связанных непосредственно с атомом азота, то нитратогруппа и азотная кислота аналогичны аммиаку:



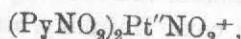
Все они имеют по три замещенных места во внутренней сфере. Аммиак, непосредственно связанный с атомом четырехвалентной платины, способен отщеплять под влиянием гидроксил-иона один из водородов с плюс зарядом, переходя в NH₂ группу, имеющую отрицательный заряд по уравнению: R NH₃ + OH → R NH₂ + H₂O. A priori нет решительно никаких данных утверждать, что азотная кислота не способна дать „нитрореакцию“, аналогичную амидопревращению стереохимически, но имеющую обратный электрохимический смысл. Общее уравнение нитрореакции напишется: R NO₂OH + H⁺ → R NO₂⁺ + H₂O. Переходя к нашему случаю, получаем следующий ряд превращений:



Эти уравнения на первый взгляд кажутся чрезвычайно парадоксальными, но напомню, что в гидроксил-содержащих кислотах: серной, мышьяковистой, сернистой и т. д., имеются реакции замещения гидроксила на хлор, нитрогруппу и т. п. остатки, когда гидроксил реагирует как целое,¹

¹ Очень возможно, что реакции: нитрования, сульфования, арсенования, меркурирования и т. д. в химии углерода идут тоже по этой схеме, но, за неимением экспериментальных данных, нельзя категорически утверждать, что это так.

так что в принятии отрыва одного гидроксила с отрицательным зарядом от азотной кислоты ничего несурважного нет. Далее, совершенно естественна перегруппировка гипотетического комплексного иона



с отнятием двух электронов от атома платины, в координационно ненасыщенный полный радикал четырехвалентной платины $(PyNO_2)_2NO_2Pt'''^+$. Этот последний, имея во внутренней сфере одно пустое место, должен очень энергично стремиться его заполнить. (Ниже будут описаны случаи, когда заполнение этого координационного места идет путем отрыва радикалов от комплексов двухвалентной платины).

Заполнение всей сферы в этом комплексе делает весь этот ряд превращений необратимым, и реакция, уже при очень незначительной концентрации $(PyNO_2)_2PtNO_2^+$, может очень быстро пойти в сторону образования комплекса четырехвалентной платины.

Против этой схемы процесса нитрования можно возразить, что амидопревращения характерны для четырехвалентной платины, а для двухвалентной пока неизвестны доказанные случаи перехода NH_3 в NH_2 группу, а по моей схеме „нитроакция“ происходит как-раз с двухвалентной платиной. Но опять же в пользу моего предположения можно привести факты перехода гидроксиламина в имидогидроксоформу у гидроксиламиновых комплексов платины, описанные Л. А. Чугаевым и мной. Очень возможно также, что могут существовать и обратные соотношения в смысле переделов равновесия. „Нитро“-реакция может оказаться имеющей большой предел там, где „амидо“ имеет малый, и наоборот.

Этилендиаминовое нитросоединение $En(NO_2)_2Pt$ легко растворяется в азотной кислоте, окрашивая раствор в синезеленый цвет, исчезающий при нагревании. Выделение окислов азота не наблюдается. Получается белый осадок, при перекристаллизации из воды почти не изменяющий своего состава, очень стойкий к действию восстановителей и, что всего любопытнее, при кипячении с соляной кислотой лишь частично с ней реагирующий. Судя по содержанию платины, этот осадок есть нечто среднее между нитронитратом и нитрогидроксосоединением; кристаллизационной воды в нем нет.

0.1096 г неперекр. вещ. дали 0.0485 г Pt = 44.25%

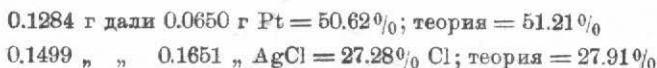
0.1507 " " " 0.0666 " " = 43.90 "

0.1013 " обраб. HCl " " 0.0449 " " = 43.89 "

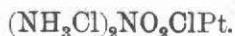
0.1000 " " " 0.0055 AgCl = 1.36% Cl

Вероятнее всего, что и здесь реакция идет по типу нитрования, но результат получается довольно неопределенный.

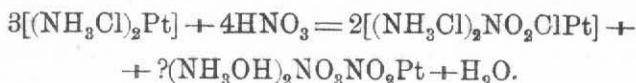
Очень своеобразно течет реакция между азотной кислотой и солью Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$. Сначала желтая соль Пейроне, при смешивании на холоде с равным ей по весу объемом азотной кислоты, дает темнобурый, почти черный осадок. Этот осадок, обычно образующий вначале круглые пятна на желтой поверхности соли Пейроне, выделяется почти без нагревания смеси, а затем он с довольно сильным разогреванием очень резко переходит в белую мелкокристаллическую массу, которая уже дальше не изменяется. (Для увеличения выхода, как только начинается разогревание, следует охлаждать смесь под краном или ледяной водой). Никакого выделения газа не наблюдается. В маточном растворе нет и следа хлориона. Выходы доходят до 60% теории. Состав этого белого осадка следующий:



Кристаллизационной воды нет, свободного хлора тоже, реакция на лакмус нейтральная. Теория вычислена, исходя из состава



Реакция в этом случае течет по следующему уравнению:



Во время реакции каким-то не очень понятным способом хлор мигрирует от соли Пейроне к ионному радикалу $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{Pt}^+$. К сожалению, пока не удалось выделить второй продукт реакции, стоящий в уравнении под знаком вопроса, и совершенно не исключен какой-нибудь другой ход реакции.

Надеясь повысить выходы реакции предварительным введением хлориона в реагирующую смесь, я прибавил к азотной кислоте небольшое количество соляной и в результате получил почти чистую соль Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Это показывает, что уже при малом содержании соляной кислоты в нитрующей смеси реакция нитрования превращается в реакцию хлорирования, что вполне объясняет получение прежними исследователями хлоргидроксо- и дихлорпродуктов при реакции с азотной кислотой. Всех опыты были проделаны с хлоридами двухвалентной платины, содержащими хлор в ионном виде.

Белый комплекс легко перекристаллизовывается из очень малого количества воды, подкисленной соляной кислотой; он выпадает тогда

в прекрасно образованных призмах слегка зеленовато-желтого цвета, и состав его уже точно отвечает нитротрихлориду.

0.1112 г дали 0.0567 г Pt = 50.99%; теория = 51.21%

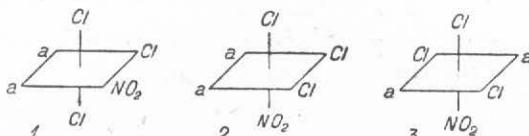
0.1071 " " 0.0547 " = 51.07 " " = 51.21 "

0.1224 " " 0.0635 " " = 51.80 " " = 51.21 "

0.1224 " " 0.1888 AgCl = 27.95% Cl; теория = 27.91 %

0.1349 " " 0.1521 " " = 27.90 " " = 27.91 "

0.1149 " " 11.55 куб. см N₂, при t°=13.8° и H=755.1 мм, N=10.87%; теория=11.08%



Фиг. 3.

Изомерный этому нитрохлориду (фиг. 3) комплекс строения



происходящий от NH₃NO₂NH₃ClPt, был описан мною ранее.

Нужно было найти реакции, отличающие друг от друга эти два изомера, так как физические их свойства оказались довольно близкими.

Оба они хорошо растворимы в воде, различия в цвете мало характерны и не резки, в метиловом спирте растворяются примерно одинаково, с аммиаком реагируют, давая мало характерный, трудно выделяемый продукт (вероятно, граневой триамин). Очень резкую разницу они обнаруживают при взаимодействии с водным раствором этилендиамина. NH₃NO₂NH₃Cl₃Pt при всех концентрациях растворяется в этилендиамине, на холода давая темно-желтый раствор. Новый изомер дает осадок желтого цвета в достаточно разбавленных растворах. Осадок этот имеет очень оригинальный состав: En[H(NH₃ClNH₂ClNO₂ClPt)]₂. Это есть этилендиаммониевая соль комплексной кислоты H(NH₃ClNH₂ClNO₂ClPt), которая должна получаться из (NH₃Cl)₂NO₂ClPt путем амидореакции. Как будто это первая известная соль неэлектролита четырехвалентной платины. Она является логическим следствием существования следующих амидов: 1) (NH₃)₄NH₂XPtX₂ — тройной электролит, 2) (NH₃)₃NH₂X₂PtX — бинарный электролит, 3) (NH₃)₂NH₂X₃Pt — неэлектролит. Первая соль есть амидопроизводное пентамина, вторая — тетрамина, третья — триамина. Каждый амид имеет комплексную валентность, равную валентности исходной соли минус единица; следовательно, неэлектролит должен дать комплексную валентность нуль минус единица, т. е. минус единица —

* Попутное определение при анализе на хлор.

иначе говоря, комплексную одноосновную кислоту. Большинство неэлектролитов от приливания щелочи дает окрашивание похожее на соответствующее амидопревращениям изменение цвета. По всей вероятности, эти амидопревращения свойственны и неэлектролитам, но случаи образования малорастворимых солей у них редки, поэтому до сих пор это свойство неэлектролитов и не было обнаружено. Кстати сказать, очень возможно, что отклонения от нуля при наблюдениях электропроводностей неэлектролитов четырехвалентной платины обязаны наличию ионного равновесия: $\text{NH}_3\text{AX}_4\text{Pt} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{AX}_4\text{C} + \text{H}^+$. При очень большой скорости иона водорода, уже очень малого сдвига равновесия вправо достаточно, чтобы получилась вполне заметная электропроводность.

Солеобразный характер этилендиаминового комплекса доказывается: во-первых, отсутствием ионов хлора в соединении, что исключает возможность внедрения этилендиамина в комплекс, во-вторых тем, что при подкислении раствора выпадает обратно исходный неэлектролит, а этилендиамин количественно отщепляется и остается в растворе. Исходный неэлектролит получается почти чистым. Контрольное определение платины дало 50.83% вместо теоретического 51.21%.

$\text{En}[\text{H}(\text{NH}_3\text{ClNH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt})]_2$ любопытен еще и тем, что в нем одновременно содержатся аммонийная (в этилендиамине) и амидная группы (в NH_2 радикала комплекса).¹ Кристаллизационной воды в комплексе нет.

0.1007 г амидосоли дали 0.0480 г Pt = 47.67%; теория = 47.41%
0.1252 „ „ „ „ 0.1805 „ AgCl = 25.78% Cl; теория = 25.84%

Можно, разумеется, это соединение с этилендиамином рассматривать не как солеобразное, а считать его за „кристаллизационное“. Но, как бы его ни рассматривать, из существования этого соединения с полной несомненностью следует, что при нитровании соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ получается изомер комплекса $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}$. Так как координационное строение $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}$, более чем вероятно, определяется способом его получения, то для продукта нитрования остается одна возможная формула строения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, изображенная на фиг. 3 в развернутом виде (конфиг. 2). Отсюда следует, что нитрогруппа при реакции нитрования встает на вновь возникающую координату, т. е. стереохимически присоединение нитрогруппы совершается простейшим из мыслимых путей, т. е. нормально. Третий (конфиг. 3 фиг. 3) геометрический

¹ Напомню, что одновременное наличие в комплексе аммонийной и амидной групп было основным допущением старой теории Берцелиуса.

изомер принадлежит к трансряду,¹ а изомеры первый и второй происходят от соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$, т. е. от циссоединения.

Наличие двух изомеров доказывает „абсолютным“ образом цисположение аммиаков в соли Пейроне и связанной с ней генетически и при том обратимо соли Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Подобный метод, предложенный Кернером для производных бензола, давно уже получил права граждансства в органической химии, но в химии комплексных соединений пока не нашел применения. Для совершенно строгого доказательства требуется определить только строение связи платины с нитритом у обоих изомеров, с целью доказательства отсутствия в данном случае нитронитritoизомерии. Так как, с другой стороны, мною было доказано, что в комплексных соединениях двухвалентной платины солевая изомерия у нитросоединений отсутствует, то с почти полной уверенностью можно принять во всех рассматриваемых трех изомерах связь нитро, а не нитрито. Определение цисположения аммиаков в соли Клеве этим методом имеет некоторое принципиальное значение и позволяет надеяться, что со временем подобные методы, наравне с правилом циклов и определением оптической деятельности, войдут в практику определения координационного строения комплексных соединений. Между прочим, на отсутствие метода для определения цисположения аммиаков в соли Клеве указывает, например, Шварц в своей популярной книжке „Химия комплексных соединений“.

Совершенно сходным образом реакция нитрования протекает с аналогом соли Пейроне EnCl_2Pt . При нагревании этой соли с азотной кислотой получается такая же миграция хлора, как и у соли Пейроне. Выпадает светло-желтое мелкокристаллическое соединение, не совсем точно отвечающее составу $\text{EnCl}_2\text{NO}_2\text{Cl}$, кристаллизационной воды не имеющее. Расхождение с теорией, повидимому, вызвано примесью EnCl_4Pt ; при попытке очистить комплекс от примеси тетрахлорида, последний получается в чистом состоянии, но нитротрихлорид остается в растворе.

$$\begin{array}{ll} 0.1036 \text{ г дали } 0.0499 \text{ г Pt} = 48.17\% ; \text{ теория} = 47.88\% \\ 0.1647 \text{ " " } 0.1946 \text{ " AgCl} = 29.23\% \text{ Cl; теория} = 26.06\% \end{array}$$

В отличие от своего геометрического изомера $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$, описанного мною ранее, $\text{EnCl}_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ с аммиаком не дает характерного и легко получающегося осадка граневого амидодиамина. Хотя реакция в данном случае и не ведет к чистым продуктам, но можно считать, что и здесь происходит нормальный процесс нитрования, причем нитрогруппа становится на вновь возникающую координату. Если же впоследствии удастся получить чистый индивид, то можно будет доказать, что амидные

¹ Этот третий изомер известен уже давно и резко отличается от обоих моих комплексов малой растворимостью в воде.

группы этилендиамина находятся в цисположении друг к другу, тем же „абсолютным методом“ Кернера.

$(PyCl)_2Pt$, обработанный аналогичным образом, дает малорастворимые зеленоватожелтые кристаллы, по анализу представляющие смесь $(PyCl)_2NO_2NO_3Pt \leftarrow (PyCl)_2NO_2ClPt$, т. е. миграция хлора наблюдается уже в значительно меньшей степени, чем у этилендиаминового и аммиачного комплексов. Так как кристаллы этой смеси почти совершенно нерастворимы в воде, то их не удалось ни разделить, ни ввести в какую-нибудь реакцию, доказывающую их строение.

Пиридиновый циснитрохлорид $PyNO_2PyClPt$ тоже дает смесь двух веществ: $PyNO_2PyClNO_2NO_3Pt$ и $PyNO_2PyClNO_2ClPt$, малорастворимых в воде и поэтому не разделяющихся. Возможно, что впоследствии удастся найти способы их разделения или провести реакцию так, чтобы получить чистые продукты. Пока же я все-таки считаю нужным сообщить эти данные для сравнения с поведением остальных комплексов.

$EnNO_2ClPt$, при смешении с равным объемом азотной кислоты и легком нагревании, дает с хорошим выходом кристаллический бесцветный продукт нормального строения $EnNO_2ClNO_2NO_3Pt$, получающийся из $EnNO_2ClPt$ простым присоединением перпендикулярной координаты NO_2NO_3 . По анализу это вещество содержит незначительную примесь соответственного дихлорида.

0.1073 г дали 0.0473 г Pt = 44.08%; теория = 43.89%
0.1474 „ „ 0.0608 „ AgCl = 8.50% Cl; теория = 7.97%

Замечательно, что, при перекристаллизации этого продукта из пятипроцентной соляной кислоты, внутрисферный остаток азотной кислоты почти не замещается на хлор, осадок делается только немного желтее. Анализ его следующий (теория вычислена для $EnNO_2ClNO_2NO_3Pt$):

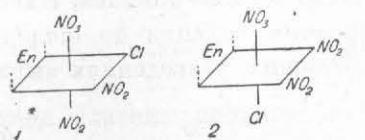
0.1263 г дали 0.0563 г Pt = 44.57%; теория = 43.89%
0.1660 „ „ 0.0677 „ AgCl = 10.10% Cl; теория = 7.97%

При действии аммиака нитронитрат переходит в раствор и по испарении растворяется, давая клеобразную желтую массу. Никакого осадка амидодиамина не образуется. Теми же самыми свойствами обладает неэлектролит $EnNO_2ClNO_2ClPt$,¹ дающий с аммиаком сильно растворимые в воде соединения. Это дает право утверждать, что по своему координационному строению нитронитрат есть продукт присоединения нитронитратокоординаты к $EnNO_2ClPt$. Второй из возможных изомеров фиг. 4 дал бы при замещении аммиаком нитратогруппы характерный нераство-

¹ Ср. статью И. И. Черняева и А. Н. Федоровой в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 79.

римый амидодиамин. Следовательно, продукт нитрования имеет строение конфиг. 1 той же фигуры.

Совершенно исключительным, я бы сказал диким, образом течет реакция нитрования аммиачного циснитрохлорида $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}$. При



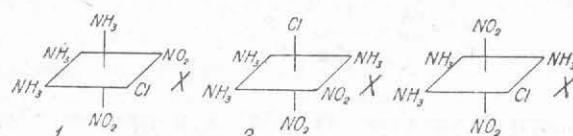
Фиг. 4.

равном объеме азотной кислоты на холода и при нагревании сначала появляется синее проходящее окрашивание, а затем выпадают белые блестящие призмы состава $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{NO}_2\text{PtNO}_3$, отвечающие граневому динитротриамину. Выделения газа не происходит, и по внешним признакам реакция течет обычным образом. Каким образом из диамина в очень сильно кислом растворе может получиться триамин, т. е. произойти миграция аммиака, пока что остается совершенной загадкой. Возможность примеси триамина к исходному неэлектролиту исключается совершенно хотя бы одним тем, что как-раз этот неэлектролит дает в первый момент почти совершенно гладкий нуль.¹ Кроме того, никакого триамина в исходной соли открыть обычными химическими методами нельзя.

Единственное соображение, несколько выясняющее этот вопрос,— допущение очень большой координационной ненасыщенности у промежуточного ионного радикала $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2^+\text{Pt}$. Сильное стремление такого радикала заполнить одно пустое координационное место может повести к отрыву одного из аммиаков у циснитрохлорида, вероятнее всего того аммиака, который находится в транс положении к нитрогруппе. Выходы при реакции сильно колеблются, в зависимости от нагрева, количества кислоты и пр. Но удивительнее всего, что не удается получить никакого четырехвалентного неэлектролита. В растворе после отделения нитрата триамина остается какая-то комплексная кислота, которая дает нерастворимую соль с первым основанием Рейзе, но строение и состав этой соли мною пока не исследованы. Нитрат триамина можно промыть азотной кислотой для удаления маточного раствора, а затем спиртом. В чистой воде он очень легко растворяется, реакция на лакмус нейтральная. Анализы на азот совершенно исключают возможность предположения, что в данном случае мы имеем аквосоль состава и строения $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClNO}_2\text{H}_2\text{O}\text{PtNO}_3$, которая была бы совершенно естественным

¹ И. И. Черняев и С. И. Хорунженков. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 111.

продуктом при этой реакции. Этот нитрат есть геометрический изомер нитрохлорнитротриамина строения $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{PtX}$, исследованного мною ранее.¹ В отличие от своего изомера, триамин, полученный нитрованием, ни в виде нитрата, ни в виде хлорида не дает осадка амидодиамина при действии щелочей или аммиака. Напомню, что для динитротриамина обычного строения реакция со щелочью очень характерна, и уже при достаточно больших разведениях выпадает малорастворимый



Фиг. 5.

полуводный амидодиамин. Из трех возможных для этого состава геометрических изомеров фиг. 5 конфиг. 3 исключается, ввиду нахождения в ней двух транснитрогрупп; конфиг. 2 с полным основанием принята для триамина, полученного из соли Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича; остается конфиг. 1 (граневая), которую я и приписываю нитрату. Кристаллизационной воды нитрат не содержит. Электропроводность имеет нормальные пределы. Ввиду чрезвычайной оригинальности способа его получения, я привожу все имеющиеся у меня анализы (они проделаны с нитратом из разных опытов получения).

0.1062 г	дали	0.0476 г Pt	= 44.81%	; теория = 44.80%
0.1081 "	"	0.0483 " "	= 44.68 "	= 44.80 "
0.1235 "	"	0.0549 " "	= 44.45 "	= 44.80 "
0.1459 "	"	0.0505 " AgCl	= 8.60% Cl;	теория = 8.47%
0.1102 "	"	18.4 куб. см N ₂	, при t°=14° и H = 750.0 мм, N = 19.60%	; теория = 19.29%
0.1009 "	"	16.2 " " "	= 15.8° и H = 754.3 мм, N = 18.96	, ² " = 19.29 "

Соляная кислота (уд. в. 1.09) на холоде и при нагревании осаждает триаминхлорид, не давая замещения ни нитрогрупп, ни аммиаков во внутренней сфере. Такое поведение нитрата с соляной кислотой тоже дает основание отрицать наличие аквогруппы во внутренней сфере, так как и акво- и гидроксоксали [ср. реакцию с соляной кислотой $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPtOH}$] дают замещение воды и гидроксила на хлор. Кристаллизационной воды хлорид не содержит, по внешнему виду представляет почти белые блестящие призмы с хорошо образованными гранями. Растворимость в воде большая.

¹ См.: Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 80, а также И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Там же, 7, 1929, 92.

² Анализ сделан Н. А. Вальденберг.

0.1088 г дали 0.0513 г Pt = 47.83%; теория = 47.58%
0.1469 " " 0.0504 " AgCl = 8.49% своб. Cl; теория = 8.64%
0.1068 " " 0.0751 " AgCl = 17.53% сумма Cl; " = 17.29%
0.1200 " 16.91 куб. см N ₂ , при t° = 11.0 ° и H = 752 мм, N = 16.78%; теория = 17.18%
0.1085 " 15.25 " " " = 13.05° " = 751 " " = 17.41 " " = 17.18 "
0.1006 " 14.90 " " " = 15.2 ° " = 753.7 мм, N = 17.39%; " = 17.18 "

Несмотря на большие индивидуальные отклонения в каждом отдельном случае, можно принять, что действие азотной кислоты на циснэлектролиты двухвалентной платины сводится к процессу нитрования. Таким образом потечет реакция с трансрядом, тетраминами, солями Косса, солями Клеве и хлороплатинитами — неизвестно. Будет ли во всех этих случаях реакция нитрования протекать по обычной схеме, или, как в химии углерода, комплексы платины разобьются на два ряда, аналогичных жирному и ароматическому, — выяснит дальнейшее исследование.

ВЫВОДЫ

- 1) Показано, что при взаимодействии с азотной кислотой циснэлектролиты платины нитруются.
- 2) Нитрогруппа, получившаяся в результате нитрования, занимает место на вновь возникающей координате.
- 3) Доказано цисположение аммиаков в неэлектролите Клеве и связанной с ним соли Пейроне „абсолютным“ методом Кернера.
- 4) Получено указание на наличие амидореакции у неэлектролитов четырехвалентной платины.
- 5) Во время нитрования иногда происходят миграции заместителей.

(Поступило в Редакцию 25 декабря 1929 г.).