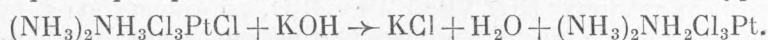


И. И. ЧЕРНЯЕВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

О ТРИАМИНЕ КЛЕВЕ

Триамин четырехвалентной платины $[(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ исследован настолько поверхностно, что для него было неизвестно даже точное число молекул кристаллизационной воды. Объяснение этому факту лежит в трудностях синтеза этого соединения, получающегося обычно путем окисления хлором трудно доступного двухвалентного триамина $(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}$.

Нам удалось (вначале совместно со студенткой Л. С. Самоделкиной) разработать метод получения четырехвалентного триамина, минуя сложный процесс выделения двухвалентного. Метод сводится к окислению хлором раствора, получающегося при взаимодействии одной молекулы аммиака с солью Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$. После окисления в растворе получают соль Клеве $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ (в незначительных количествах), соль Гро $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ и триамин, легко отделяющийся от этих двух солей путем двукратного переосаждения соляной кислотой. Цвет кристаллов чистого триамина сильно меняется в зависимости от величины кристалла, крупные кристаллы ярко темножелтого, мелкие имеют только зеленовато-желтый оттенок; и те и другие содержат точно одну молекулу кристаллизационной воды. Растворимость при 20° равна 5.64%. При действии щелочи достаточно крепкие растворы триамина дают безводный амидодиамин по уравнению:



Амидодиамин плохо растворим в воде, окрашен в кирпично-красный цвет в крупных и в оранжевый в мелких кристаллах. При длительном действии щелочи он медленно переходит в кристаллическое малорастворимое белое вещество, точный состав которого пока не удалось установить. Сила основания $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtOH}$, судя по качественным реакциям, приблизительно одинакова с гидратом окиси магния.

Подобно гидрату окиси магния свободный амидодиамин не осаждается аммиаком в присутствии аммонийных солей, тогда как в их отсутствие происходит обильное образование осадка при подливании аммиака к насыщенному раствору триаминхлорида или нитрата. Кроме хлорида триамина были получены нитрат и сульфат; обе эти соли содержат кристаллизационную воду. Один из внутрисферных хлоров триамина показал повышенную активность. Положение этого хлора было определено совершенно однозначно путем замещения его аммиаком (см. следующую статью) и нитрогруппой.

По принципу транс-влияния при введении первой нитрогруппы во внутреннюю сферу должен был заместиться хлор, находящийся в транс-положении к хлору. Должен был получиться нитротриамин, изомерный

ранее полученному мной $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$. Этот метод получения изомерии мононитротриаминов был использован мной для триаминов, содержащих внутрисферный этилендиамин, и во всех случаях себя оправдал. Опыты действия нитрита натрия на триамин Клеве с несомненностью показали, что единственным продуктом реакции является изомер транс-нитрохлор. В данном случае очень легко было констатировать отсутствие примеси симметрического (полученного ранее) изомера, так как он дает очень характерную и чувствительную реакцию осмоления при действии щелочи. Эти два триамина резко отличаются:

1. Поведением кристаллизационной воды. Симметрический триамин легко теряет при хранении на воздухе свою кристаллизационную воду, а при осаждении соляной кислотой получается безводным. Новый триамин имеет состав $(\text{NH}_3)_3\text{ClNO}_2\text{ClPtCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, независимо от того, получается ли он кристаллизацией из воды или осаждением соляной кислотой.

2. Реакцией со щелочами. Симметрический триамин со щелочами ни при каких условиях не дает осадка амидодиамин. При стоянии растворов получается характерное осмоление раствора и образование коллоидного осадка неопределенного состава. Новый триамин при действии щелочей сразу же дает осадок амидодиамин, в точности отвечающего составу $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}$. Это вещество мало растворимо в воде, имеет лимонно-желтый цвет, дает (в растворах) щелочную реакцию (на лакмус) и с кислотами образует соответственные соли.

При длительном действии едких щелочей происходит постепенное обесцвечивание раствора и появление очень малых количеств белого мелкокристаллического осадка. Следует отметить, что изомеры, мной описанные, представляют своеобразный случай изомерии. Эта изомерия является следствием только различного относительного положения нитрогруппы и хлоров, причем во внутренней сфере сохраняется одинаковое расположение зарядов.

Различия в поведении изомерных амидодиаминов в щелочной среде характерны и для амидодиаминов, имеющих совершенно другой состав в аминной части молекулы, но то же самое расположение кислотных остатков. Совершенно сходную картину я наблюдал у триаминов, содержавших во внутренней сфере этилендиамин и аммиак, этил, метиламин и даже пиридин. Интересно, что трибромтриамин, имеющий состав, совершенно аналогичный трихлориду $(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3\text{PtBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, по отношению к щелочам ведет себя совершенно иначе, чем трихлортриамин, осадка трибромамидодиамин не образуется.

В ы в о д ы

1. Дан удобный способ получения хлорида триамина Клеве $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$.
2. Показано, что соли триамина Клеве дают при действии щелочи осадок амидодиамин.
3. При введении одной нитрогруппы получается нитродихлортриамин.
4. Этот нитродихлортриамин имеет несимметричное строение: нитрогруппа находится в транс-положении к хлору.
5. Несимметрический дихлортриамин дает мало растворимый амидодиамин, чем отличается от своего симметрического изомера.
6. Получен трибромтриамин состава $(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3\text{PtBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
29 I 1938.