

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

## О ЦИС-ТЕТРАМИНЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Теория А. Вернера предвидит возможность существования геометрической изомерии для следующих аммиачных соединений четырехвалентной платины:  $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4]$ ;  $[(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_3]$ ;  $[(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ . Однако на опыте наличие изомерии было установлено, и притом очень давно, только для первого из этих соединений. Отсутствие изомерии у тетраминов четырехвалентной платины позволяло не только строить различные предположения о причинах этого отсутствия, но также и сомневаться в транс-строении известного хлорида Гро  $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ . Между тем доказательством транс-строения соли Гро мог служить способ получения из хлорида первого основания Рейзе, в котором все четыре аммиака лежат в одной плоскости, а также обратное получение солей I основания Рейзе из солей Гро при их восстановлении. Причиной отсутствия изомера соли Гро по теории транс-влияния не могла быть нестойкость этого цис-изомера, а попросту невозможность получения этой соли из-за отсутствия правильного пути ее синтеза.

По теории транс-влияния путь получения цис-изомера лежал в действии аммиака на хлорид Клеве  $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$  или на соль Жерара  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ . Осуществить первый способ было трудно из-за малой доступности хлорида Клеве, второй путь синтеза мало удобен из-за плохой растворимости соли Жерара.

Мной в свое время было показано, что цис-тетрамины платины способны к существованию, что они стойки и не проявляют никакой тенденции к изомеризации. Однако все эти цис-тетрамины имели более сложный состав, чем соль Гро. Можно было утверждать, правда, с очень малой долей вероятности, что именно эта сложность состава и обусловила направление реакции при синтезах тетраминов и их геометрическое строение. Осуществление синтеза цис-тетрамина было желательно не только с точки зрения заполнения пробела вернеровского ряда, но и для доказательства принципа транс-влияния на простейшем примере.

Опыт показал, что триамин Клеве при действии на него большого избытка аммиака дает хороший выход тетрамина хлорида, имеющего состав соли Гро, но резко отличного от нее по свойствам. Реакция течет несколько сложно, но соли Гро при этом не образуется. Получается некоторое количество пентамина и продуктов неисследованного строения, не содержащих однако в своем составе соли Гро. Растворимость нового тетрамина в воде оказалась достаточно высокой: при  $20^\circ$ —7.15%, при  $30^\circ$ —7.75%, в то время как соль Гро имеет растворимость в сотых процента при тех же темпе-

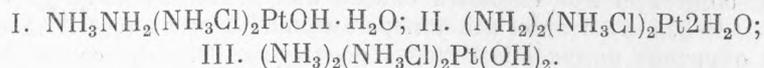
ратурах. Температурный коэффициент растворимости низок и хлорид цис-тетрамина приходится очищать или путем переосаждения соляной кислотой водных растворов, или переходя через основание. Цис-строение полученного тетрамина совершенно однозначно устанавливается путем его восстановления до двухвалентной платины. Реакция течет по уравнению:



При восстановлении отходит одна координата ( $\text{NH}_3\text{—Cl}$ ), как и в случае восстановления других цис-тетраминов. Как известно, соль Гро дает при восстановлении тетрамин двухвалентной платины  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ . Никаких следов этой легко обнаруживаемой соли я не мог найти при восстановлении цис-тетрамина. Следовательно восстановление транс-тетрамина есть процесс обратимый, в то время как цис-тетрамин восстанавливается необратимо.

Восстановление цис-тетрамина требует воздействия гораздо более энергичных восстановителей, чем соль Гро. Последнюю очень легко можно восстановить при нагревании с оксалатами или гидразинхлоридом. Цис-тетрамин без всякого изменения выдерживает продолжительное кипячение с гидразин-хлоридом. Мне пришлось восстанавливать цис-тетрамин цинком и соляной кислотой (водородом в момент выделения).

Действие щелочи на соль Гро зависит от внешнесферного аниона. Хлорид соли Гро растворяется в щелочах, не образуя осадка, нитрат дает амидотриамин состава  $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{PtNO}_3$ . Цис-тетрамин дает один и тот же осадок, независимо от природы внешнесферных анионов. Состав этого осадка аномален, и ему можно придать три формулы строения (если не принимать во внимание возможности геометрической изомерии):



Наиболее вероятной я считаю первую из этих формул, но следует отметить, что при нагревании до  $120^\circ$  вещество теряет обе молекулы воды, что лучше согласуется со второй формулой. Это амидооснование довольно плохо растворимо в водных щелочах, прекрасно кристаллизуется и имеет легкий желтоватый оттенок в мелких кристаллах, с кислотами образует соответственные соли тетрамина, почти не окрашенные в мелких кристаллах и слабозелтые в крупных, при растворении в воде дает на лакмус щелочную реакцию. Кроме тетраминхлорида были получены его сульфат и нитрат, хорошо растворимые в воде вещества, дающие прекрасно образованные кристаллы.

#### В ы в о д ы

1. Получен цис-тетрамин платины, изомерный соли Гро:  $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ .
2. Его строение доказано путем восстановления до триамина двухвалентной платины.
3. Установлено большое различие в растворимости хлоридов общих изомеров.
4. Соли цис-тетрамина при действии щелочи дают осадок состава  $\text{NH}_3\text{NH}_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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

Поступило  
29 I 1938.