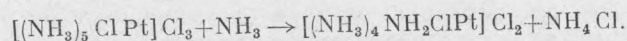


А. М. РУБИНШТЕЙН

**О РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕНТАМИНА
ЧУГАЕВА $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]\text{Cl}_3$**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 8 IV 1940)

Исследования пентаминовых соединений четырехвалентной платины, произведенные Л. А. Чугаевым, явились блестящим подтверждением теории Вернера. Получение пентаминовых соединений дополнило ряд Вернера, который не был законченным до работ Л. А. Чугаева. Изучение пентаминов показало, что внутрисферный галоид имеет очень большую устойчивость. Изучение действия щелочей и аммиака на пентамины привело Л. А. Чугаева к получению нового ряда соединений, так называемых ацидотетраминов



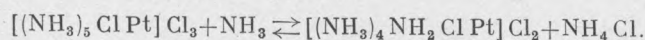
При изучении реакции действия пиридина на пентамины нам пришлось встретиться с очень интересной реакцией взаимодействия пентамин-хлорида с хлоридом 1-го основания Рейзе $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. С точки зрения наших представлений о строении этих солей мы не должны были наблюдать никакой реакции взаимодействия. Пентамин имеет во внутренней сфере 5 аммиаков и 1 хлор, трудно замещающийся на другие амины, и 3 хлора во внешней сфере. Хлорид 1-го Рейзе имеет во внутренней сфере 4 аммиака и во внешней сфере 2 хлора. Однако изучение этой реакции взаимодействия показало, что между этими солями происходит реакция с образованием нового соединения. При нагревании на водяной бане раствора пентамина хлорида $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]\text{Cl}_3$ и хлорида 1-го основания Рейзе через некоторое время (в зависимости от концентраций растворов) начинает выделяться желтый кристаллический осадок. Многократно проведенная реакция взаимодействия показала, что получающаяся в результате реакции желтая соль имеет строго постоянный состав:

Платина	49,34%,	49,36%,	49,18%,	48,9%,	49,44%,	49,13%,	49,4%,	49,23%
Хлор	31,82%,	31,95%,	31,9%,	32,3%,	31,86%			
Азот	15,98%,	15,66%,	16,18%,	16,4%,	16,01%,	15,77%		

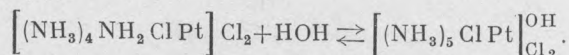
Если из данных анализа попытаться рассчитать количество атомов хлора и азота, приходящееся на 1 атом платины, то состав нашего соединения получится следующий: 1 атом платины, 3,5 атома хлора, 4,5 атома азота. Получение такого состава нашего соединения сразу навело нас на

мысль, что мы имеем комплексное соединение, в состав которого входит 2 атома платины, 7 атомов хлора и 9 атомов азота.

При выделении желтого осадка при нагревании пентамина и хлорида 1-го Рейзе нами иногда наблюдалось выделение аммиака. Это нам подсказало, что, повидимому, мы имеем реакцию разложения пентамина с выделением аммиака. При изучении пентаминов Л. А. Чугаевым при действии щелочей и аммиака на пентамины были выделены так называемые соединения ацидотетраминового ряда по реакции

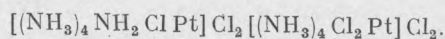


При этом заряд комплексного катиона понижается на единицу. Эти соединения являются желто-кристаллическими веществами, мало растворимыми в воде, и благодаря реакции гидролиза дают в водном растворе щелочную реакцию:



Поскольку при взаимодействии раствора пентамина и хлорида 1-го Рейзе нами наблюдалось выделение аммиака, можно было сделать предположение, что в растворе может идти реакция образования ацидотетрамина путем взаимодействия аммиака с частично неразложившимся пентамином Чугаева.

Результаты анализа приводят нас к следующему составу нашей желтой кристаллической соли, получающейся при взаимодействии пентамина и хлорида 1-го Рейзе,



Для того чтобы выяснить, какую роль при образовании этого соединения играет прибавляемый к пентамину хлорид 1-го Рейзе, было проделано следующее:

1. Нагревание раствора пентамина на водяной бане без присутствия хлорида 1-го Рейзе не ведет к разложению пентамина и образованию нового соединения. Раствор остается бесцветным и прозрачным даже при долгом нагревании.

2. Было проделано очень много опытов с применением различного количества 1-го Рейзе. Состав получающейся желтой кристаллической соли всегда оставался постоянным, разница заключалась лишь только в скорости выделения этой соли. Таким образом, направление химической реакции не зависит от количества хлорида 1-го Рейзе.

3. Хлорид 1-го Рейзе в состав соединения не входит, так как нельзя получить прибавлением очень небольшого количества хлорида 1-го Рейзе то количество желтой соли, которое получается у нас. Это подтверждается и тем, что раствор этой соли не титруется перманганатом, что указывает

на отсутствие двухвалентной платины.

4. Очень небольшое количество хлорида 1-го Рейзе ведет к разложению всего количества пентамина. В фильтрате после выделения желтой соли присутствие пентамина обнаружить не удается.

5. Чем больше концентрация пентамина,

Таблица 1

Навеска $[(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Pt}] \text{Cl}_3$ (в граммах)	Навеска $(\text{NH}_3)_4 \text{PtCl}_2$ (в граммах)	Вес полученной желтой соли (в граммах)	Анализ на платину (в процентах)
2	0,5	1,05	49,18
1	0,1	0,63	49,36
1,55	0,15	0,92	49,34
5	0,13	3,89	49,44
2	0,2	1,5	49,54
10	0,1	7,23	49,23
3	0,08	1,85	49,13

тем быстрее идет реакция образования желтой кристаллической соли, т. е. тем быстрее идет реакция разложения пентамина.

6. Количество полученного нового соединения при разложении пентамина не зависит от количества взятого хлорида 1-го Рейзе.

Для того, чтобы дать окончательный ответ на вопрос—какова роль хлорида 1-го Рейзе в этой реакции—необходимо было исследовать вопрос о том, в каком виде остается соль хлорида 1-го основания Рейзе, и остается ли она вообще в растворе после выделения желтого кристаллического осадка. Для этого к фильтрату после отделения желтого осадка мы прибавляем хлорплатинит калия. Тотчас же начинает выделяться зеленый осадок. Анализ этого соединения показывает, что при этом выделяется соль Магнуса, состава $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$. Получение такого соединения может быть объяснено только тем, что в растворе имеется ион $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{++}$, т. е. в растворе осталась соль хлорида 1-го основания Рейзе.

Изучение количества получающейся соли Магнуса показало, что оно отвечает количеству взятой для реакции взаимодействия с пентамином соли хлорида 1-го основания Рейзе. Иногда получались небольшие повышения, которые можно объяснить тем, что в растворе остается очень небольшое количество пентамина, которое восстанавливается хлорплатинитом калия и дает с ним соль Магнуса. Таким образом, в фильтрате после выделения желтого осадка остается такое же количество хлорида 1-го Рейзе, какое было взято для реакции взаимодействия с пентамином.

Все это вместе взятое дало нам возможность высказать предположение о том, что при реакции взаимодействия пентамина и хлорида 1-го основания Рейзе мы имеем ката-

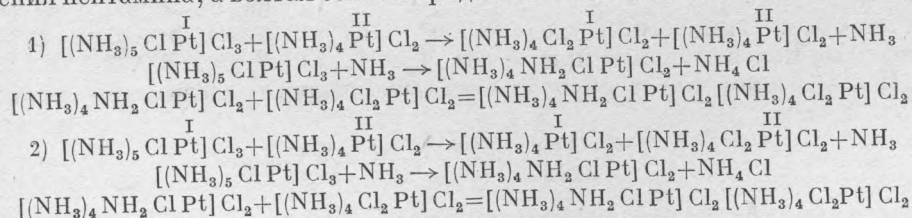
Т а б л и ц а 2

литическую реакцию. Роль катализатора играет соль хлорида 1-го осн. Рейзе.

Остается неясным—имеем ли мы реакцию каталитическую или мы имеем реакцию автокаталитическую, ибо образование нашей соли может протекать по двум схемам. Согласно

Взято $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ (в граммах)	Получено $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ (в граммах)	Теоретический вес $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ (в граммах)
0,05	0,0956	0,09
0,05	0,095	0,090
0,2	0,37	0,363
0,08	0,15	0,144
0,1	0,18	0,18

первой схеме, остающаяся соль хлорида 1-го Рейзе после выделения желтого кристаллического осадка является той солью, которую мы взяли для реакции взаимодействия с пентамином. Согласно второй схеме, она образовалась за счет восстановления пентамина, а взятая соль хлорида 1-го Рейзе окислилась до соли Гро-



Для того чтобы решить вопрос о правильности той или другой схемы, в ближайшее время будет предпринято изучение действия нейтронов на хлорид 1-го основания Рейзе с последующим изучением искусственной радиоактивности платины из соли Магнуса. Если правильна вторая схема, то соль Магнуса не должна давать платину, имеющую искусственную радиоактивность, ибо она образовалась из хлорида 1-го основания Рейзе, полученного восстановлением пентамина. Если правильна первая схема,

то мы должны получить от соли Магнуса платину, имеющую искусственную радиоактивность.

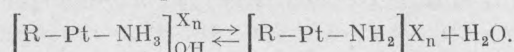
Для того чтобы доказать, что в составе нашего соединения имеется амидо-группа, нами было предпринято следующее. Изучение основных свойств амидотетрамина, произведенное А. А. Гринбергом и Файерманом, показало, что амидотетрамин является основанием более сильным, чем пиридин, и более слабым, чем аммиак. Изучение P_H для аммиака, пиридина и амидотетрамина показало следующее:

$$\text{аммиак } \frac{M}{500}, \quad t^\circ = 18^\circ, P_H = 10,25,$$

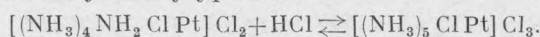
$$\text{пиридин } \frac{M}{500}, \quad t^\circ = 18^\circ, P_H = 8,25,$$

$$[(NH_3)_4NH_2ClPt]Cl_2 \frac{M}{500}, \quad t^\circ = 18^\circ, P_H = 9,1.$$

Основные свойства амида понижаются с повышением температуры. Это может быть объяснено дегидратацией основной соли по уравнению:



Изучение амидотетраминов, произведенное Л. А. Чугаевым, показало, что растворы этих солей могут титроваться кислотами, и при этом происходит реакция по следующему уравнению:



Титрование нашей соли мы производили $N/10$ HCl в присутствии индикатора метилоранж. Результаты титрования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Навеска желтой соли	Граммы HCl , ушедшие на титрование	Количество HCl в % от взятой соли	Теоретический процент HCl , считая, что на каждую молекулу потребляется 1 экв. кислоты
0,0976	$1,15 \times 0,003765$	4,44	4,61
0,9615	$11,3 \times 0,003765$	4,42	4,61
0,5375	$6,25 \times 0,003765$	4,38	4,61
0,4789	$5,5 \times 0,003765$	4,32	4,61
0,3741	$4,3 \times 0,003765$	4,33	4,61
0,6548	$7,5 \times 0,003765$	4,33	4,61

Произведенные кристаллографические исследования желтой соли, получающейся при реакции каталитического разложения пентамина Чугаева, показали, что это соединение является совершенно однородным, имеющим строго определенные показатели преломления. Кроме того, это соединение

не является твердым раствором, а химическим соединением. Под микроскопом—одна фаза, одноосные положительные кристаллы $N_m = 1,742$; $N_g > 1,790$.

Исследования электропроводности полученного соединения приводятся ниже:

$$\begin{array}{cccc} \nu = & 1\ 000 & 2\ 000 & 4\ 000 & 8\ 000 \\ \mu = & 500,1 & 545 & 597 & 644,7 \end{array}$$

В настоящее время изучаются новые свойства полученной желтой соли, получают ее производные, которые дадут возможность высказать предположение о структуре этой желтой соли. Имеется указание, что объяснение образования этой соли можно будет дать за счет так называемого явления резонанса.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
9 IV 1940