

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Л. А. НАЗАРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТАМИДОМ

Сообщение II

I. Взаимодействие хлороплатинита калия с ацетамидом
в водно-спиртовой среде

Химическая природа ацетамида и его электронная структура допускают возможность разных типов химической связи ацетамида в различных соединениях. Из литературных данных [1] можно сделать вывод, что в большинстве реально существующих соединений ацетамида осуществляется координационная связь за счет свободной пары электронов азота, характерная для типичных аминов. В некоторых, весьма немногочисленных соединениях ацетамида с металлами есть основание предположить наличие замещения водорода амидной группы на металл. Убедительных данных о существовании каких-либо других типов химической связи ацетамида с органическими и неорганическими веществами, возможных по теоретическим соображениям, в литературе не имеется.

Что касается взаимодействия ацетамида с соединениями платины, то нами уже сообщалось [2], что двухвалентная плата образует с ацетамидом внутреннюю комплексную соль, обладающую многими характерными для этого типа соединений свойствами. В отличие от всех известных комплексных соединений платины диацетимидплатина $[\text{Pt}(\text{NHCOCH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует синие и фиолетовые растворы, окраска которых по интенсивности подобна окраске типичных красителей. Для решения вопроса о причинах своеобразия в свойствах диацетимидплатины и для выяснения природы химической связи ацетамида с платиной необходимо было продолжить систематическое изучение роли ацетамида как аддепда в комплексных соединениях платины.

Получение диацетимидплатины, а следовательно, и изучение свойств этого соединения и его поведения весьма затруднительно по той простой причине, что выход его весьма мал, а условия синтеза чистого продукта требуют большой точности выполнения. Поэтому была сделана попытка получить такие соединения платины с ацетамидом, которые были бы более доступны систематическому изучению.

В результате многочисленных опытов по изучению взаимодействия ацетамида с хлороплатинитом калия, при варьировании концентрации, температуры и среды, нам удалось найти наиболее благоприятные условия для выделения соединения, резко отличающегося по своим свойствам от диацетимидплатины и получающегося с большим выходом, чем последняя.

Для этого навеска хлороплатинита калия (2—3 г) растворяется в 30—40 мл дистиллированной воды и к смеси прибавляются 2—3 г ацетамида и 3 мл этилового спирта. Смесь тщательно размешивается. Через некоторое время раствор становится красно-фиолетовым, и наблюдается образование темного мелкокристаллического осадка. Осадок отфильтровывается, а из фильтрата через 2—3 дня снова выделяется осадок. Операция повторяется до тех пор, пока осадок не перестает выделяться. Темный цвет осадка и фильтратов, как оказалось, зависит от небольшой примеси диацетимидплатины, неизбежно образующейся в качестве побочного продукта. При кипячении полученного осадка с концентрированной соляной кислотой диацетимидплатина разрушается и соединение приобретает свой естественный желтый цвет. Отфильтрованный, тщательно промытый водой и спиртом, осадок состоит из микроскопических желтых кристалликов в форме табличек. Выход соединения составляет 30—35% от веса исходного хлороплатинита калия.

Анализ соединения дал следующие результаты:

0,0664 г вещества	дали	0,0356 г Pt
0,1007 г	»	0,0541 г Pt
0,0791 г	»	0,0420 г Pt
0,0964 г	»	0,0516 г Pt
0,0769 г	»	0,0310 г AgCl
0,0794 г	»	0,0319 г AgCl
4,270 мг	»	0,286 мл N ₂ при p = 739 мм и t = 19°
3,875 мг	»	0,255 мл N ₂ при p = 739 мм и t = 20°
4,185 мг	»	1,176 мг H ₂ O
4,555 мг	»	1,200 мг H ₂ O
4,185 мг	»	2,145 мг CO ₂
4,555 мг	»	2,367 мг CO ₂
0,1648 г	»	теряет 0,0074 г при t = 110°

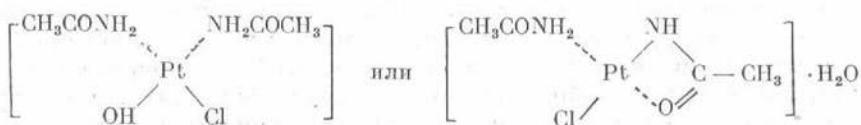
Найдено: Pt — 53,61; 53,72; 53,10; 53,52%; Cl — 9,98; 9,95%; N* — 7,61;

7,45%; H* — 3,44; 2,95%; C* — 13,98; 14,18%; H₂O — 4,50%;

Вычислено для [PtNH₂COCH₃·NHCOCH₃·Cl]·H₂O: Pt — 53,41%; Cl — 9,74%;

N — 7,70%; H — 3,00%; C — 13,21%; H₂O — 4,90%

По данным анализа, состав соединения может быть выражен в простейшем случае одной из следующих формул:



Вторая формула более вероятна, так как вода может быть удалена при нагревании вещества до 110° без изменения основных свойств соединения. Кристаллизационный характер воды подтверждается также определением воды, любезно проведенным Елицуром.

0,0791 г вещества при p = 748 мм, t = 13°, L = 11,2 мм, K = 796
V_{H₂} = 4,8 мл

Вода отделяется очень легко (начало выделения водорода около 40°).

Найдено: H₂O — 4,6%,

Вычислено для [PtNH₂COCH₃·NHCOCH₃·Cl]·H₂O: H₂O — 4,9%

Рациональное название соединения в случае справедливости второй формулы — хлороимидоамидплатина.

* Микроанализы на С, Н и N проводились в ИОХ АН СССР сотрудникой В. А. Шепелевой.

Как уже указывалось выше, соединение имеет нормальную окраску и свойства, резко отличные от диацетимида платины. В отличие от последней хлороимидоамидплатина практически нерастворима ни в одном из наиболее распространенных растворителей: в воде, спирте, ацетоне, бензole, эфире и др. Даже при длительном кипячении соединения с раствором азотокислого серебра не наблюдается образования хлористого серебра, что подтверждает комплексный характер связи хлора.

Таким образом, только одна из молекул ацетамида образует, повидимому, циклическую связь с платиной, в то время как другая молекула ацетамида занимает одно координационное место.

Одно из основных свойств хлороимидоамидплатины — ее исключительная устойчивость при действии на нее концентрированной соляной кислоты, концентрированного аммиака и царской водки. Даже при длительном кипячении с этими реагентами хлороимидоамидплатина не растворяется и не меняет своего состава. Приводим данные анализа после нагревания соединения соответственно с царской водкой и концентрированным аммиаком:

0,0730 г вещества дали 0,0393 г Pt
0,0940 г » 0,0506 г Pt

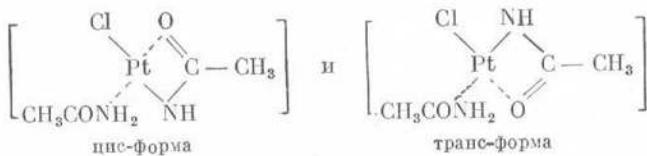
Найдено: Pt — 53,83; 53,82%
Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot Cl] \cdot H_2O$: Pt — 53,41%

Наличие в хлороимидоамидплатине ацетамида обнаруживается нагреванием сухой соли в пробирке. Выделяющиеся при этом пары ацетамида кристаллизуются на холодных стенках пробирки в виде характерных для ацетамида кристаллов.

Изменение свойств хлороимидоамидплатины по сравнению с диацетимида платиной зависит от изменения характера связи одного из ацетамидов с платиной и внедрения во внутреннюю сферу атома хлора.

Для решения вопроса о характере связи платины с ацетамидом и причинах исключительной устойчивости хлороимидоамидплатины, необходимо было изучить отношение последней к другим реагентам и попытаться определить ее конфигурацию.

Согласно теории А. Вернера [3], соединение предполагаемой формулы может существовать в двух изомерных формах:



В практике работы с комплексными соединениями имеется несколько методов определения геометрической формы соединений двухвалентной платины, но в отношении смешанных внутрикомплексных соединений, каким является хлороимидоамидплатина, ни один из этих методов не получил еще широкого распространения, что обязывало нас отнести к полученным результатам с особой осторожностью.

Наиболее распространенный способ определения конфигурации — реакция с тиомочевиной, впервые предложенная Н. С. Курнаковым [4]. Реакция проводилась следующим образом: 0,5 г хлороимидоамидплатины смешивались с 20—25 мл воды и с тиомочевиной, взятой в небольшом избытке против рассчитанного по теории. На холodu реакция не идет, и только при длительном нагревании наблюдается растворение осадка с образованием желтого раствора. При охлаждении раствора и

добавлении к нему соляной кислоты выделяются желтые игольчатые кристаллы. Анализ их отвечает тетратиомочевинному соединению платины:

0,0601 г вещества дали 0,0206 г Pt
0,0792 г » 0,0273 г Pt

Найдено: Pt — 34,27; 34,47%
Вычислено для $[Pt_4\text{Thio}]\text{Cl}_2$: Pt — 34,24%

Таким образом, при взаимодействии хлороимида ацетамида платины с тиомочевиной происходит полное замещение молекул ацетамида тиомочевиной, что характерно для соединений двухвалентной платины, имеющих цис-строение; однако из-за длительности нагревания такой вывод о конфигурации нашего соединения нельзя сделать с полной уверенностью.

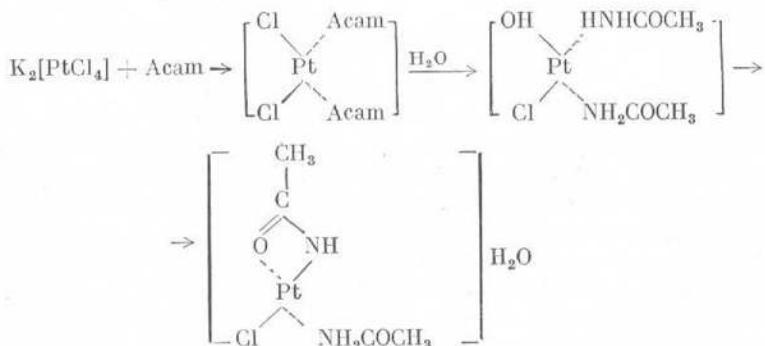
Для определения геометрической формы полученного соединения была использована также реакция с этилендиамином, часто применяемая в химии комплексных соединений. Было установлено, что на холодах хлороимида ацетамида платина не реагирует с этилендиамингидратом. При интенсивном нагревании с небольшим избытком этилендиамина хлороимида ацетамида платины растворяется с образованием раствора слабожелтого цвета. При добавлении к полученному раствору хлороплатинита калия немедленно выделяется осадок в виде микроскопических иголочек фиолетового цвета. Результаты анализа осадка указывают, что в процессе реакции образуется диэтилендиаминплатохлорид, дающий с хлороплатинитом калия соединение состава $[Pt\text{En}_2][\text{PtCl}_4]$:

0,0802 г вещества дали 0,0478 г Pt
0,0636 г » 0,0385 г Pt

Найдено: Pt — 59,60; 60,06%
Вычислено для $[Pt\text{En}_2][\text{PtCl}_4]$: Pt — 59,72%

Замещение обоих ацетамидов этилендиамином также указывает на цис-строение хлороимида ацетамида платины, но может быть и следствием ее особого строения.

Хотя полученные данные и не дают окончательного решения вопроса о строении хлороимида ацетамида платины, но если предположить, что ацетамид ведет себя как амин, то, согласно правилу Пейроне, цис-стрение хлороимида ацетамида платины не вызывает сомнения и хорошо согласуется с предполагаемым ходом реакции ее образования, который можно представить следующим образом:



В соответствии с закономерностью трансвлияния в первой стадии реакции молекулы ацетамида замещают два лабильных хлора, образуя дихлородиацетамидплатину, которая, повидимому, мало устойчива. В дальнейшем происходит последовательное замещение одного из хлоров гидроксильной группой и замыкание цикла ацетамид — платина.



Дальнейшее изучение свойств хлороимидаамида платины показало, что несмотря на многочисленные попытки, не удается заместить какой-либо из ацетамидов другими аддендами. Обе молекулы ацетамида при самых различных химических реакциях ведут себя как неразрывное целое и или остаются неизменными, или вытесняются обе с образованием обычных комплексных соединений платины. Наоборот, хлор проявляет сравнительно большую подвижность и независимость от ацетамидных группировок и может быть заменен другими кислотными группами без изменения основных свойств соединения.

Эта способность отчетливо проявляется в реакциях хлороимидаамида платины с такими реагентами, как нитрит калия, роданистый аммоний и иодистый калий.

2. Взаимодействие хлороимидаамида платины с нитритом калия, роданистым аммонием и иодистым калием

Реакция проводится следующим образом: 0,5 г хлороимидаамида платины смешиваются с равным количеством соответствующей соли и 30—40 мл H_2O . Затем смесь нагревается на водяной бане в течение длительного времени. При этом под микроскопом отчетливо видно, наряду с кристаллами исходного соединения, появление другого соединения. При действии нитрита калия, роданистого аммония и иодистого калия соответственно образуются: почти бесцветные кристаллы в форме табличек, оранжевые кристаллы квадратной формы и таблички кирпично-красного цвета. Для получения продуктов реакции в чистом виде необходима двухкратная, а иногда и трехкратная обработка осадков соответствующими реактивами. Полученные соединения промываются водой и спиртом, сушатся на воздухе и анализируются.

Данные анализа соединения, полученного действием иодистого калия на хлороимидаамидаплатину, оказались следующими:

0,0667 г вещества дали	0,0298 г Pt
0,0902 г	» 0,0401 г Pt
0,1014 г	» 0,0452 г Pt
0,0955 г	» 6,0 мл N_2 при $p = 737$ мм и $t = 25^\circ$
0,0974 г	» 5,8 мл N_2 при $p = 752$ мм и $t = 24^\circ$
7,790 мг	» 1,375 мг H_2O
5,460 мг	» 1,010 мг H_2O
7,790 мг	» 3,365 мг CO_2
5,460 мг	» 2,360 мг CO_2

Найдено: Pt — 44,67; 44,45; 44,57%; N* — 6,9; 6,80%;
H — 1,97; 2,07%; C — 11,79; 11,80%

Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3 \cdot \text{NHCOCH}_3 \cdot \text{J}]$: Pt — 44,44%;
N — 6,38%; H — 2,05%; C — 10,95%

Отсутствие кристаллизационной воды подтверждается невозможностью высушить вещество без разложения и данными по определению воды, полученными А. Г. Елициром.

Данные анализа соединения, полученного действием роданистого аммония на хлороимидаамидаплатину:

0,0812 г вещества дали	0,0426 г Pt
0,0726 г	» 0,0380 г Pt
0,0585 г	» 0,0309 г Pt
0,0828 г	» 0,0501 г BaSO_4
0,1002 г	» 0,0614 г BaSO_4

Найдено: Pt — 52,46; 52,34; 52,82%; S — 8,30; 8,42%

Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3 \cdot \text{NHCOCH}_3 \cdot \text{GNS}]$: Pt — 52,70%; S — 8,64%

* Микроанализ соединения на азот, углерод и водород выполнен сотрудникой Института органической химии АН СССР В. А. Шепелевой.

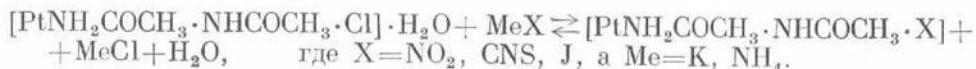
Данные анализа соединения, полученного действием нитрита калия на хлороимидоамидплатину:

0,0983 г вещества дали 0,0531 г Pt
0,0711 г » 0,0385 г Pt
0,1075 г » 11,9 мл N ₂ при p = 748 мм и t = 29°
0,0886 г » 9,5 мл N ₂ при p = 750 мм и t = 25°

Найдено: Pt — 54,01%; N — 12,24; 12,11%

Вычислено для [PtNH₂COCH₃·NHCOCH₃·NO₂]: Pt — 54,46%; N — 11,72%

Из результатов анализа следует, что можно заместить хлор на иод или на группы NO₂ и CNS без изменения группировки двух ацетамидов, что выражается следующей схемой:



Легкость протекания процесса зависит от характера соответствующих кислотных групп и обуславливается, в конечном итоге, концентрацией, температурой и длительностью нагревания. Заметно легче других проходит реакция образования нитроимидоамидплатины, что, повидимому, связано с большой координационной цепкостью нитрогруппы.

Все соединения указанного типа обнаруживают замечательную аналогию в своих свойствах, но в соответствии с характером заместителя проявляют и некоторые различия.

Подобно исходной хлороимидоамидплатине, все полученные из нее соединения, повидимому, могут быть отнесены к типу неэлектролитов, что подтверждается исключительно трудной растворимостью их как в воде, так и в неводных растворителях и отсутствием ионных реакций в растворах.

Окраска соединений вполне соответствует обычно наблюдаемой для комплексных соединений двухвалентной платины: при замещении в хлороимидоамидплатине атома хлора группами NO₂, CNS и атомом J наблюдается изменение окраски от почти бесцветной к оранжевой и кирпично-красной. Установленная зависимость может служить доказательством вхождения кислотного заместителя во внутреннюю сферу. Как известно, замена кислотных групп во внешней сфере очень мало сказывается на окраске соединений.

В отличие от исходной хлороимидоамидплатины все другие ацетамидные соединения не содержат молекулы воды, что подтверждает предполагаемое строение соединений, так как отпадают сомнения о характере связи молекулы воды.

Поскольку реакция образования ацетамидных соединений указанного типа заключается только в замещении кислотных групп, можно думать, что и конфигурация соединений должна быть одинакова со строением исходной хлороимидоамидплатины. Действительно, отношение всех соединений к тиомочевине оказалось совершенно аналогичным отношению к ней хлороимидоамидплатины. При интенсивном нагревании соединений с небольшим избытком тиомочевины образуются слабожелтые растворы, из которых при охлаждении выделяются характерные кристаллы тетра-тиомочевинного производного.

3. Взаимодействие ацетамидных соединений платины с азотной кислотой

Одно из характерных свойств ацетамидных соединений платины заключается в их своеобразном отношении к концентрированной азотной кислоте. Навеска вещества, равная 0,5 г, смешивается с 30 мл концентри-

рованной азотной кислоты ($d = 1,42$) и реакционная смесь кипятится до растворения соли. Выделение окислов азота не наблюдается, но раствор приобретает желтую окраску. Раствор отфильтровывается через воронку Шотта, разбавляется вдвое водой и охлаждается. При этом наблюдается постепенное выделение микроскопических кристаллов желтого цвета, имеющих форму четырехугольных табличек или ромбов. Осадок отфильтровывается, а из фильтратов при выпаривании их на водяной бане выделяется еще некоторое количество соединения. Осадок промывается водой и спиртом, сушится на воздухе и затем анализируется.

Данные анализа соединений, полученных соответственно из 1) хлороимidoамиодплатины, 2) иодоимidoамиодплатины, 3) роданоимidoамиодплатины и 4) нитроимidoамиодплатины:

1)	0,0612 г вещества дали 0,0322 г Pt
	0,0682 г » » 0,0355 г Pt
	0,0746 г » » 7,85 мл N_2 при $p = 737$ мм и $t = 25^\circ$
2)	0,0444 г » » 0,0233 г Pt
	0,0878 г » » 8,30 мл N_2 при $p = 748$ мм и $t = 24^\circ$
3)	0,0563 г » » 0,0297 г Pt
4)	0,0454 г » » 0,0236 г Pt

Найдено: Pt — 52,61; 52,05; 52,47; 52,75; 51,98%; N — 11,67; 11,46%

Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NO_3]$: Pt — 52,19%; N — 11,22%

Свойства этого соединения не позволяют сомневаться, что оно относится к такому же типу соединений, как и исходные. Все характерные свойства последних характерны и для нитратоимidoамиодплатины. Следовательно, при действии концентрированной азотной кислоты, этого типичного окислиителя, в данном случае окисления платины не происходит, и процесс реакции заключается в замещении кислотных заместителей J, NO_2 , Cl, CNS на группу NO_3 , в то время как группировка из двух ацетамидов остается без изменения.

В полном согласии с ранее высказанным предположением о зависимости некоторых свойств соединения от характера заместителя, имидо-нитратоамиодплатина отличается несколько большей реакционной способностью, чем остальные соединения подобного типа, что, повидимому, находится в связи с малой прочностью координационной связи группы NO_3 .

Большая лабильность кислотных заместителей, особенно группы NO_3 , позволяет выявить одну из любопытных особенностей ацетамидных соединений платины, заключающуюся в обратимости процесса их образования и в возможности осуществления реакций взаимного перехода от одного соединения к другому и обратно.

При действии на ацетамидные соединения платины концентрированной соляной кислоты наблюдаются постепенное исчезновение кристаллов исходного соединения и появление микроскопических желтых табличек хлороимidoамиодплатины. Легче всего этот процесс осуществляется при действии соляной кислоты на нитратоимidoамиодплатину и труднее всего — при действии соляной кислоты на нитроимidoамиодплатину. В последнем случае довести реакцию до конца не удается, и конечный продукт представляют смесь исходного соединения и хлороимidoамиодплатины.

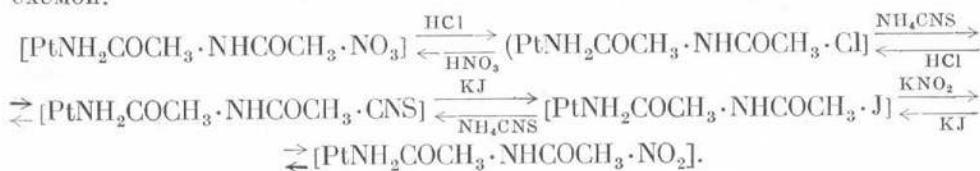
Данные анализа соединений, полученных соответственно из 1) нитратоимidoамиодплатины, 2) иодоимidoамиодплатины, 3) роданоимidoамиодплатины следующие:

1)	0,0712 г вещества дали 0,0382 г Pt
2)	0,0549 г » » 0,0290 г Pt
3)	0,0790 г » » 0,0421 г Pt
4)	0,0790 г » » 0,0294 г AgCl

Найдено: Pt — 53,65; 52,82; 52,29%; Cl — 9,20%

Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot Cl] \cdot H_2O$: Pt — 53,41%; Cl — 9,74%

Точно такая же обратимость сохраняется и при реакциях взаимного перехода от данного соединения к другому при последовательном действии соответствующих реагентов, что можно выразить следующей схемой:



Реакции проводятся в условиях, аналогичных получению различных ацетамидных соединений платины из хлороимидаамидплатины.

Данные анализа соединения, полученного действием роданистого аммония на 1) иodoимидаамидплатину и 2) нитроимидаамидплатину следующие:

- 1) 0,0700 г вещества дали 0,0366 г Pt
 2) 0,0754 г » 0,0394 г Pt

Найдено: Pt — 52,28; 52,25%
 Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot CNS]$: Pt — 52,72%

Данные анализа соединения, полученного действием иодистого калия на 1) роданоимидаамидплатину, 2) нитроимидаамидплатину и 3) иодоимидаамидплатину:

- 1) 0,0763 г вещества дали 0,0339 Pt
 2) 0,0803 г » 0,0361 Pt
 3) 0,0679 г » 0,0304 Pt

Найдено: Pt — 44,42; 44,95; 44,77%
 Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot J]$: Pt — 44,44%

Данные анализа соединения, полученного действием нитрита калия на 1) роданоимидаамидплатину и 2) иодоимидаамидплатину:

- 1) 0,0933 г вещества дали 0,0503 г Pt
 2) 0,0745 г » 0,0401 г Pt

Найдено: Pt — 53,91; 53,82%
 Вычислено для $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NO_2]$: Pt — 54,46%

Наблюдаемая обратимость реакций, характерная для ацетамидных соединений платины, еще раз подтверждает большую лабильность кислотного заместителя и устойчивость группировки из двух ацетамидов, как бы неразрывно связанных друг с другом. Характер кислотного заместителя, повидимому, очень мало сказывается на основных свойствах соединений, так как при самых различных заместителях типичные свойства этих соединений остаются без изменения. Значительно больше тип кислотного заместителя сказывается на обратимости реакций образования этих соединений и на процессах их взаимного перехода от одного соединения к другому.

Опыт показывает, что скорость этих процессов, при прочих равных условиях, является функцией транс-активности или координационной цепочки кислотных заместителей, и чем больше трансвлияние последних, тем больше скорость процесса образования соответствующего ацетамидного соединения платины из хлороимидаамидплатины и тем меньше скорость обратной реакции. Подтверждением этого вывода может служить реакция взаимодействия хлороимидаамидплатины с нитритом калия. В этом случае, в связи с большим трансвлиянием нитрогруппы, взаимо-

действие исходных веществ протекает легко, и нитроимidoамидплатина, полученная в результате реакции, не содержит примеси исходного соединения. При попытке провести реакцию в обратном направлении наблюдается исключительно медленное протекание процесса, и конечный продукт, как уже указывалось, представляет смесь нитроимidoамидплатины и хлороимidoамидплатины. Вполне вероятно, что в связи с указанной зависимостью до сих пор не удалось получить бромоимidoамидплатину из хлороимidoамидплатины без примеси последней, так как известно, что разница в трансвлиянии брома и хлора невелика. Для получения бромоимidoамидплатины были использованы другие способы, выявившие ряд весьма любопытных фактов, касающихся поведения ацетамидных соединений платины, о чем будет доложено в следующем сообщении.

4. Отношение ацетамидных соединений двухвалентной платины к сильным окислителям

Есть все основания предполагать, что в полученных ацетамидных соединениях платины последняя двухвалентна, и следовательно, можно было надеяться действием сильных окислителей перейти к ацетамидным соединениям четырехвалентной платины. Из практики работы с комплексными соединениями двухвалентной платины известно, что при действии на них сильных окислителей происходит окисление платины до четырехвалентной. Однако из опыта следует, что при действии на ацетамидные соединения платины концентрированной азотной кислоты окисления не происходит, в связи с чем необходимо было выяснить, сохраняется ли своеобразная устойчивость этих соединений и по отношению к другим сильным окислителям. Для этого было изучено действие на ацетамидные соединения платины царской водки и газообразного хлора. Навеска вещества, равная 0,5 г, долго кипятилась с царской водкой, или через взвесь вещества в воде пропускалась струя хлора из бомбы в течение 50—60 мин. При этом наблюдалось постепенное исчезновение кристаллов исходного соединения и появление микроскопических табличек бледно-желтого цвета, подобных кристаллам хлороимidoамидплатины. Осадки тщательно промывались водой и спиртом, сушились на воздухе и анализировались.

Анализ соединений, полученных соответственно действием царской водки и газообразного хлора на 1) нитратоимidoамидплатину, 2) иодоимidoамидплатину, 3) роданоимidoамидплатину, 4) хлороимidoамидплатину, 5) нитроимidoамидплатину, дал следующие результаты:

1)	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0535 \text{ г вещества} \\ 0,0480 \text{ г} \\ 0,0480 \text{ г} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{дали} \\ \text{»} \\ \text{»} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0286 \text{ г Pt} \\ 0,0258 \text{ г Pt} \\ 0,0203 \text{ г AgCl} \end{array} \right.$
2)	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0622 \text{ г} \\ 0,0647 \text{ г} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{»} \\ \text{»} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0334 \text{ г Pt} \\ 0,0344 \text{ г Pt} \end{array} \right.$
3)	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0785 \text{ г} \\ 0,0706 \text{ г} \\ 0,0706 \text{ г} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{»} \\ \text{»} \\ \text{»} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0422 \text{ г Pt} \\ 0,0380 \text{ г Pt} \\ 0,0287 \text{ г AgCl} \end{array} \right.$
4)	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0567 \text{ г} \\ 0,0853 \text{ г} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{»} \\ \text{»} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0304 \text{ г Pt} \\ 0,0452 \text{ г Pt} \end{array} \right.$

5) Анализ соединения указывает на неоднородный состав и пониженное содержание хлора

Найдено: Pt — 53,64; 53,75; 53,69; 53,16; 53,76; 53,81; 53,61; 52,98%;

Cl — 10,45; 10,05%

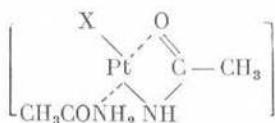
Вычислено для $[\text{Pt}\cdot\text{NH}_2\text{COCH}_3\cdot\text{NHCOCH}_3\cdot\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Pt — 53,41%; Cl — 9,74%

Данные анализа и свойства соединения не позволяют сомневаться в том, что во всех случаях реакция заканчивается замещением кислотных остатков (NO_3 , J, SCN и NO_2) на хлор, а окисления платины не происходит. Хлороимидоамидплатина при действии на нее царской водки и газообразного хлора не изменяется. При действии царской водки и газообразного хлора на нитроимидоамидплатину не удается полностью заместить группу NO_2 хлором, что находится в согласии с высказанным выше соображением о зависимости реакции образования ацетамида соединений платины от величины трансвлияния заместителя и результатом, полученным при действии на хлороимидоамидплатину концентрированной соляной кислоты.

Исключительная устойчивость ацетамида соединений платины в отношении типичных окислителей может быть следствием или возникновения каких-то дополнительно действующих сил химической связи или тем, что платина в этих соединениях находится в состоянии высшей валентности.

Последнее мало вероятно, так как противоречит условиям реакции образования ацетамида соединений платины и не согласуется с координационным числом четыре.

Суммируя опытные данные о свойствах, характере и поведении ацетамида соединений платины, следует отметить, что предполагаемая структурная формула ацетамида соединений



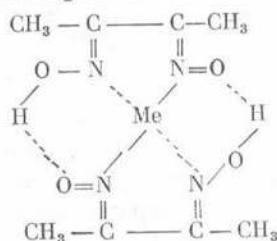
где $X = \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{CNS}, \text{Cl}$ и J, совершенно не в состоянии объяснить всех особенностей этих соединений.

Прежде всего непонятна исключительная устойчивость соединений в отношении окислителей, лабильность кислотного заместителя одновременно при комплексном его характере, независимость важнейших свойств соединений от типа кислотного заместителя и, наконец, взаимная связанность и неразрывность двух молекул ацетамида. Следовательно, приходится допустить, что или строение ацетамида соединений платины не соответствует известным типам комплексных соединений (так как объяснить их строение более сложными формулами типа многоядерных соединений также не удается) или в данном случае образуется дополнительная химическая связь, способствующая устойчивости молекулы в целом и проявляющаяся в необычном поведении этих соединений.

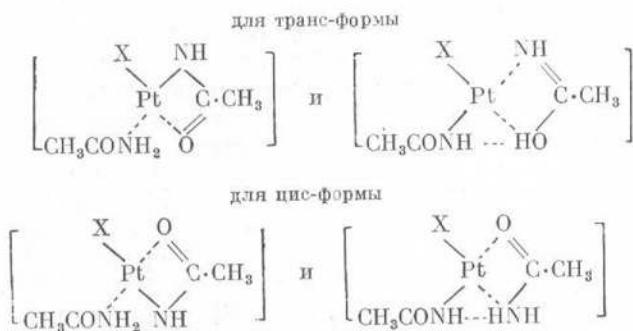
Учитывая некоторые свойства молекулы ацетамида, когда он играет роль только амина, в соединениях указанного типа можно предположить возникновение дополнительной химической связи за счет образования водородной связи между двумя молекулами ацетамида. Наличие подобного рода связи доказано для внутренних комплексных соединений металлов [5], впервые синтезированных Л. А. Чугаевым [6] и названных им диоксиминами.

В этих соединениях атомы азота, вследствие подвижности ионов водорода, связаны с центральным ионом попаременно и главной и побочной валентностью, чем и объясняется отсутствие у диоксиминов цис-транс-изомерии.

Строение диоксиминов, на основании современных исследований, представляется следующим образом:



Исходя из этих представлений, в ацетамидных соединениях платины можно допустить возникновение водородной связи между азотом ацетамида, занимающего одно координационное место, и азотом или кислородом молекулы ацетамида, образующей с платиной цикл, что приведет к следующим возможным формулам цис- и транс-изомеров:



Возможность существования различных таутомерных форм может в значительной степени сказаться на свойствах цис-транс-изомеров, и, следовательно, обычные способы определения их геометрической формы вряд ли применимы в данном случае.

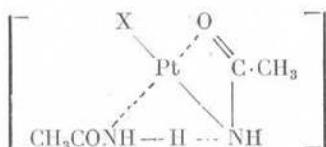
Предположение о существовании водородной связи в ацетамидных соединениях платины хотя и не в полной степени, но все же дает возможность объяснить некоторые их специфические свойства. Прежде всего становятся понятны взаимная неразлучность молекул ацетамидов при химическом воздействии и неспособность их обмениваться на другие амины. В результате образования водородной связи обе молекулы ацетамида представляют как бы единое целое и не способны существовать отдельно. Если же под влиянием химических реагентов указанная выше связь нарушается, то разрушается и основная структура соединения с образованием обычных комплексных соединений, как это установлено опытом. Наличие в комплексном соединении типа неэлектролита такой устойчивой группировки из нескольких атомов, безусловно, должно способствовать повышению устойчивости комплексного соединения в целом, что может выразиться в малой реакционной способности и исключительно трудной растворимости этих соединений. Возможно, что в результате взаимодействия дополнительного возникающего химического сродства с основными видами комплексной связи вокруг центрального атома создается общая сфера межмолекулярного и внутримолекулярного химического взаимодействия, как бы защищающая его от внешнего воздействия и препятствующая образованию третьей координаты при попытке окислить соединение. Естественно, что это может быть причиной исключительной устойчивости соединений по отношению к окислителям.

Поскольку дополнительные химические связи главным образом проявляются между атомами молекул ацетамида и не затрагивают непосредственно второй кислотный заместитель, постольку последний более доступен внешнему воздействию и проявляет некоторую подвижность, ограниченную, однако, тем, что замещение его должно происходить лишь на родственные по характеру заместители. Только в этом случае сохраняются основная структура молекулы и неизменность специфических свойств соединений. Дальнейшие исследования в этом направлении показали (как будет доложено в следующем сообщении), что, действительно, при замене кислотной группы нейтральным заместителем специфические свойства этих соединений значительно изменяются, и появляются новые особенности, требующие еще объяснения.

ВЫВОДЫ

1. Получены комплексные соединения двухвалентной платины с ацетамидом состава $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot X]$, где $X = Cl, NO_2, J, NO_3, CNS$.

2. Полученные соединения отличаются исключительной устойчивостью к действию сильных окислителей и специфическими свойствами, необычными для комплексных соединений двухвалентной платины, что позволяет предположить для них следующее строение:



где $X = Cl, J, NO_2, NO_3$ и CNS .

3. Высказано предположение, что особая устойчивость группировки из двух ацетамидов, их взаимная связанность, а также и другие аномальные свойства ацетамидных соединений платины указанного типа могут быть отчасти объяснены возникновением дополнительной связи между атомами ацетамида типа водородной связи.

Поступило в редакцию
15 декабря 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Албанский. Аддитивные соединения ацетамида, Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1945.
2. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Комплексные соединения платины с ацетамидом. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 101.
3. А. Вернер. Новые взгляды в области неорганической химии. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1936.
4. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. т. 1, Л., ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 74.
5. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 2, М.—Л., Госхимиздат, 1951.
6. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906.