

В. Ф. БАРКОВСКИЙ и Л. М. КУЛЬБЕРГ

## К ИЗУЧЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОПЛАТИНИТА КАЛИЯ С АЦЕТАМИДОМ

Крайне небольшое число цветных реакций на Pt<sup>II</sup>, пригодных для ее колориметрического определения, побуждает исследователя-аналитика с интересом отнестись ко всем случаям образования окрашенных соединений Pt<sup>II</sup>. В связи с этим особый интерес представляют указания Н. С. Курнакова [1] и работы академика И. И. Черняева [2] и его сотрудников, посвященные изучению взаимодействия хлороплатинита калия с ацетамидом.

В результате этой реакции, как известно, возникают необычайно интенсивно окрашенные в синий цвет продукты, которые в последнее время были подробно изучены И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой [2] и охарактеризованы как диацетимидаплатина.

В процессе изучения возможности аналитического использования указанной реакции нами были обнаружены некоторые новые факты и высказано на их основании новое предположение о структуре образующегося соединения. Настоящее сообщение посвящено рассмотрению этих фактов.

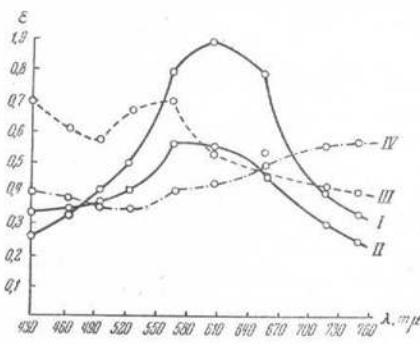
В условиях идентичных или близких к взаимодействию ацетамида с хлороплатинитом калия, по нашим наблюдениям, с последним реагируют также и амиды других кислот. Положительные результаты нами были получены с пропионамидом, бутирамидом и бензамидом. В этих условиях формамид восстанавливает хлороплатинит до металлической платины, а стеарамид не реагирует. Отсутствие реакционной способности у стеарамида может быть объяснено его крайне малой растворимостью в воде.

При взаимодействии хлороплатинита калия с пропионамидом, бутирамидом и бензамидом возникают продукты, окрашенные в синий цвет, по оттенку и тону близкие к тому, какой возникает при реакции с ацетамидом. Абсорбционные кривые (абсорбционные спектры снимались на фотометре типа Пульфриха) образующихся соединений представлены на фиг. 1. Из рассмотрения рисунка очевидно, что при переходе от бензамида к ацетамиду, а затем к пропион- и бутирамиду максимум на кривой сдвигается в коротковолновую область спектра. Любопытно отметить, что чувствительность реакции с хлороплатинитом для амидов алифатических кислот, как это очевидно из фиг. 2, падает с возрастанием числа углеродных атомов в молекуле соединения. Соответственно с этим падает интенсивность окраски образующихся комплексов.

Для выяснения вопроса о том, подчиняются ли растворы диацетимида платины закону Ламберта — Бера, окрашенный раствор, полученный взаимодействием 0,5 мг Pt<sup>II</sup> с ацетамидом, после полного развития окраски, разбавлялся водой в определенное кратное число раз и для каждого

разбавления измерялась экстинкция в максимуме поглощения. Полученные данные представлены графически на фиг. 3 (кривая I).

Совершенно очевидно, что в данном случае мы имеем строгое подчинение закону Ламберта — Бера, причем полученная прямолинейная зависимость для всех изученных концентраций диацетимидплатины позволяет сделать вывод о практическом отсутствии гидролиза при разбавлении рассматриваемого соединения водой. Правда, следует отметить, что при разбавлении раствора диацетимидплатины в наших условиях всегда в растворе присутствовал некоторый избыток ацетамида, который мог подавлять гидролиз. Однако нами были проведены подобные опыты и для

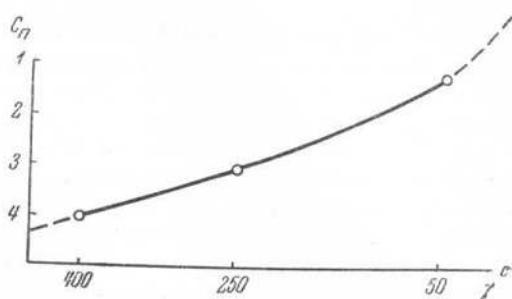


Фиг. 1. Кривые светопоглощения растворов, полученных взаимодействием хлороплатинита калия: I — с ацетамидом, II — с пропионамидом, III — с бутирамидом, IV — с бензамидом

раствора кристаллической диацетимидплатины. Результат представлен на фиг. 3 (кривая II). Этот опыт показывает, что практически при растворении диацетимидплатины в воде гидролиз не происходит.

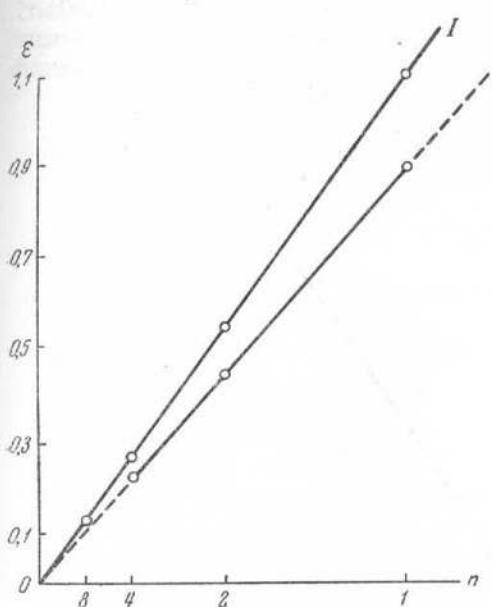
Крайне интересное явление обнаружено при проведении описанных выше опытов. Так, при проведении реакции с 2 мг хлороплатинита в присутствии избытка ацетамида возникает индигово-синяя окраска раствора, совершенно устойчивая во времени и сохраняющаяся в течение нескольких дней без выпадения осадка, даже при введении затравки. С другой стороны, при растворении в воде диацетимидплатины, полученной по методу И. И. Черниева и Л. А. Назаровой, получаются слабо окрашенные растворы, что указывает на малую растворимость диацетимидплатины в воде. Подобное несоответствие в растворимости соединений, полученных в растворе и выделенных в кристаллическом состоянии, навело нас на мысль о различном составе образующихся в этих условиях соединений.

Для выяснения этого вопроса нами были предприняты попытки определения состава образующегося в растворе комплекса методом Остромысленского — Джоба [3, 4]. Один из разрезов, отвечающий концентрациям  $5 \cdot 10^{-2}$  М реагирующих веществ, представлен на фиг. 4. Из рассмотрения рисунка очевидно, что экстинкция растет с возрастанием отношения ацетамид: платина. Вследствие этого суждение о составе комплекса в растворе сделано быть не может. Аналогичные случаи наблюдались неоднократно. В качестве примера может быть приведена исследованная А. К. Бабко реакция между ферри-ионом и фенолом [5]. Очевидно, в условиях опыта, на основании хода приведенной кривой экстинкции как функции соотношения ацетамид: платина, можно притти к выводу, что полного связывания платины в условиях реакции с ацетамидом не про-



Фиг. 2. Зависимость чувствительности реакции взаимодействия хлороплатинита калия с амидаами алифатических кислот от числа углеродных атомов в реагенте

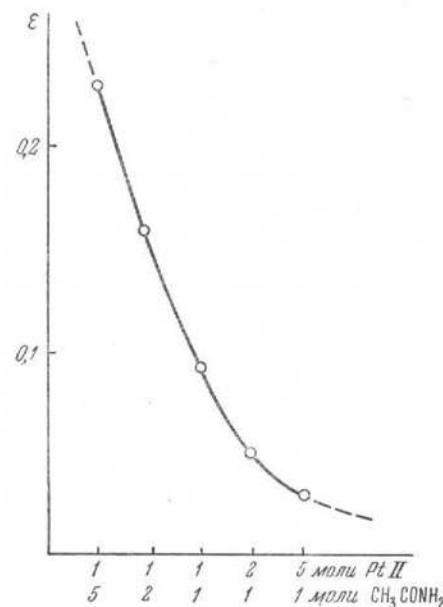
исходит, и равновесие в рассматриваемой реакции сильно зависит от концентрации ацетамида. На ход этой реакции значительное влияние оказывают также условия ее проведения: температура и продолжительность



Фиг. 3. Зависимость интенсивности окраски раствора диацетимидплатины от разбавления:

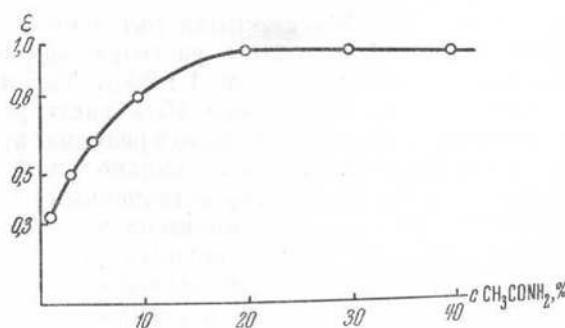
I—для диацетимидплатины, полученной в растворе взаимодействием  $K_2PtCl_4$  с избытком ацетамида; II—для водного раствора кристаллической диацетимидплатины

нагревания, разведение реагирующих веществ и т. п. Нижеописываемые опыты посвящены изучению оптимальных условий протекания изучаемой реакции.



Фиг. 4. Физико-химический анализ по Остромысленскому — Джобу системы хлороплатинит калия — ацетамид.

v=5 мл; d=1,0 см; λ=660 мк



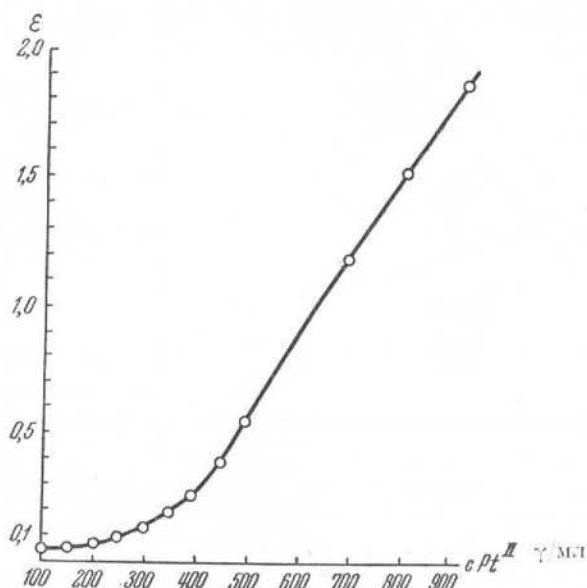
Фиг. 5. Влияние избытка ацетамида на интенсивность окраски раствора диацетимидплатины.

Концентрация  $Pt^{II}=500\gamma/\text{мл}$ ; d=0,5 см; v=5 мл; λ=660 мк

В литературе не рассматривается вопрос о том, как влияет избыток ацетамида на полноту образования диацетимидплатины в растворе. Имеется лишь указание, что «только при повышении температуры кипения ацетамидных растворов до 210—215° наблюдается резкое изменение

окраски от синей до желто-буровой» [2]. Поэтому нами были поставлены опыты для выяснения влияния различных избыточных количеств ацетамида на реакцию образования диацетимидплатины в растворе. Во всех случаях количество хлороплатинита, введенного в опыт, равнялось 1,00 мг. Концентрация раствора ацетамида изменялась от 1,0 до 40 %. Опыт вели при 100° С; продолжительность каждого опыта 15 минут; общий объем раствора перед измерением экстинкции 5 мл.

Полученные данные приведены на фиг. 5.



Фиг. 6. Влияние концентрации платины на интенсивность развивающейся окраски раствора диацетимидплатины.

$v=5$  мл;  $d=0,5$  см;  $\lambda=660$  мк

Из рисунка очевидно, что максимальная интенсивность окраски развивается при введении в реакцию 20 % раствора ацетамида (т. е. при соотношении платина : ацетамид, равном 1 : 200). Такая интенсивность окраски сохраняется при использовании 40 % раствора ацетамида.

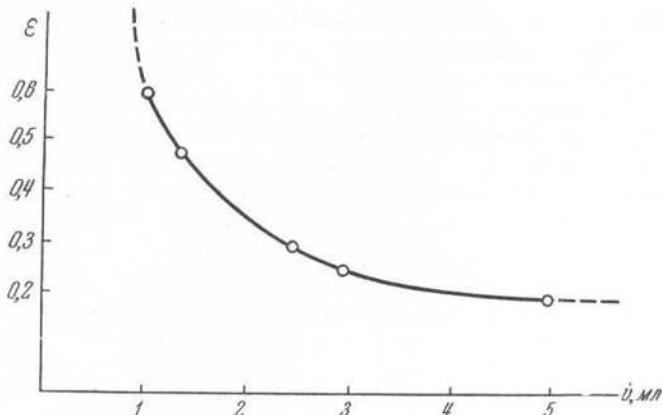
Различные количества платины, введенные в реакцию при неизменных и избыточных количествах ацетамида, также сильно влияют на интенсивность развивающейся окраски. График, представленный на фиг. 6, относится к 20 % растворам ацетамида и концентрациям платины от 100 до 900  $\gamma/\text{мл}$ .

Из рассмотрения рисунка видно, что, начиная с концентрации платины в 450  $\gamma/\text{мл}$ , существует прямолинейная зависимость между величиной экстинкции и концентрацией введенной в реакцию платины, что может позволить применить изучаемую реакцию для колориметрического определения небольших количеств платины.

Следует отметить, что интенсивность развивающейся окраски зависит и от разведения реагирующих веществ. Наблюдается явно выраженная тенденция к замедлению реакции с возрастанием разбавления раствора. Данные, представленные на фиг. 7, относятся к количеству хлороплатинита в 0,70 мг и ацетамида в 75 мг. Условия работы те же, что и в предыдущих опытах. Конечный объем жидкости был всегда равен 5 мл.

Время нагревания реакционного раствора также отражается на интенсивности развивающейся окраски. Соответствующие данные приведены на фиг. 8.

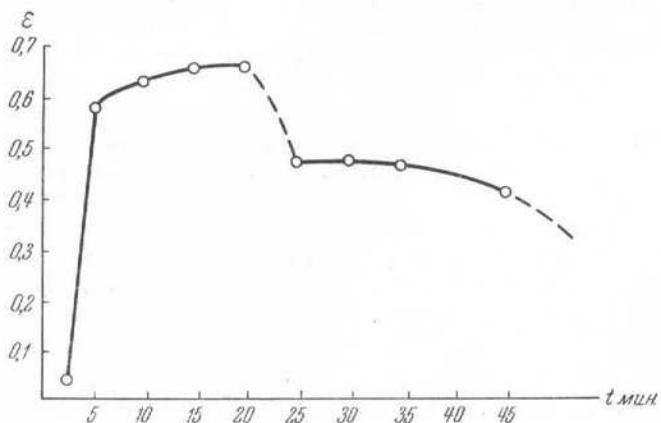
Из рассмотрения рисунка совершенно очевидно, что максимальная окраска развивается после 15—20 минут нагревания, после чего интенсивность сперва довольно быстро, затем медленно начинает падать, что



Фиг. 7. Зависимость интенсивности окраски раствора диацетимида платины от первоначального разведения  $|v|$  реагирующих веществ.  
 $v$  конечное = 5 мл;  $d=0,5$  см;  $\lambda=660$  м $\mu$ .

указывает на вторичные изменения продукта реакции, наблюдающиеся при более продолжительном нагревании.

Скорость изучаемой реакции быстро возрастает с ростом температуры. Данные, относящиеся к сказанному, и полученные при работе по выше-



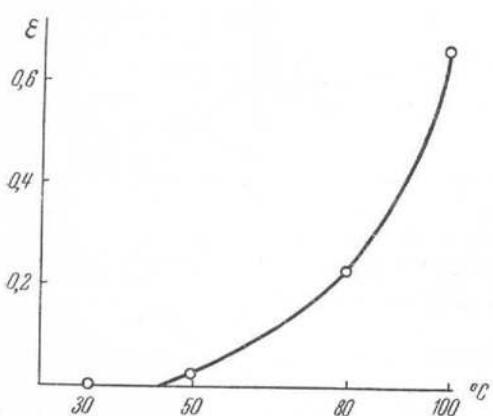
Фиг. 8. Влияние продолжительности нагревания на интенсивность развивающейся окраски раствора диацетимида платины.  
 $t^{\circ}\text{C} = 100$ ; концентрация платины = 700  $\gamma/\text{мл}$ ;  $v=5$  мл;  $d=0,5$  см;  $\lambda=660$  м $\mu$ .

приведенной методике и 15 мин. экспозиции, представлены на фиг. 9.

Как указывалось выше, при проведении опытов наблюдалась различная растворимость диацетимида платины, образующейся в растворе и выделенной в кристаллическом состоянии. Дальнейшие наблюдения показали, что растворимость кристаллической диацетимида платины,

полученной по методу И. И. Черняева и Л. А. Назаровой, весьма сильно возрастает, если пользоваться не водой, а раствором ацетамида. В этом случае возможно получить растворы, по интенсивности окраски приближающиеся к тем, которые образуются в процессе взаимодействия ацетамида и хлороплатинита в разбавленных растворах (до 2 мг хлороплатинита).

Если этот факт сопоставить с тем, что кристаллическая диацетимидплатина превосходно растворима в хлороформе, но не извлекается им из разбавленных растворов, полученных при взаимодействии компонентов или же растворением кристаллического препарата в растворе ацетамида, то напрашивается вывод, что диацетимидплатина образует с ацетамидом новое, возможно, молекулярное соединение или же, что в присутствии ацетамида возникают стабильные золи диацетимидплатины. Эти предположения побудили нас предпринять ряд опытов.



Фиг. 9. Влияние температуры нагревания реакционной смеси на интенсивность развивающейся окраски раствора диацетимидплатины.

концентрация  $Pt=500 \text{ г/мл}$ ;  $d=0,5 \text{ см}$ ;  $\lambda=660 \text{ мкм}$ ;  $t=15 \text{ мин.}$

нита, несмотря на применение для этой цели разнообразных вытеснительных жидкостей (растворы  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $HCl$ , хлороформ, горячий раствор ацетамида), не привели к положительному результату: в вытекающем фильтрате не могли быть обнаружены даже следы платины. В дальнейшем было установлено, что платина может быть обнаружена в золе после сожжения катионита. Ранее опытами Л. М. Кульберга и В. Н. Ленской было показано, что ряд марок катионитов обладает ярко выраженной восстанавливающей способностью не только по отношению к солям таких металлов, как серебро и золото, но и к ряду анионов ( $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ). Таким образом, опыты с катионитом не могли дать окончательного ответа на вопрос о том: электронейтральна или положительно заряжена частица соединения, образующегося при взаимодействии хлороплатинита с избытком ацетамида. Предположение об отрицательном заряде такой частицы было отвергнуто на основании опытов с анионитами.

Для окончательного решения вопроса был осуществлен электрофорез изучаемого раствора диацетимидплатины. Опыт проводили по обычной методике, при градиенте потенциала 5,1 в/см. При этом уже в течение 15 мин. было заметно совершенно ясное перемещение синей границы к катоду и обесцвечивание раствора у анода. Эти опыты, как нам кажется,

Желая сконцентрировать возникающие соединения, мы попытались использовать для этой цели органолиты. При этом выяснилось, что при пропускании синего раствора через аниониты (марка НО) мы его получали в неизменном виде, что было очевидно из того, что фильтрат из-под колонки не изменял ни оттенка, ни интенсивности своей окраски. При замене анионита катионитом (марка ПФСК) наблюдался совершенно противоположный эффект, а именно, из-под колонки вытекала бесцветная жидкость. Последнее обстоятельство навело нас на мысль, что рассматриваемый продукт несет на себе положительный заряд, но все наши попытки вытеснить диацетимидплатину из катионита

однозначно указывают на наличие положительного заряда у окрашенной частицы. Если эти данные сопоставить с данными И. И. Черняева и Л. А. Назаровой, установивших по величине электропроводности и химическим свойствам, что выделенная ими диацетимида платина не является электролитом, то становится очевидным, что полученные результаты могут быть объяснены, например, тем, что диацетимида платина с ацетамидом образует соединение катионоидного характера или, что она под влиянием ацетамида диспергируется с образованием положительно заряженного золя. Для установления, какое из этих предположений является наиболее вероятным, были поставлены последующие опыты. Прежде всего были сделаны попытки сконгулировать исследуемое вещество при помощи многозарядных анионов типа фосфата. Однако даже при многодневном стоянии никаких видимых признаков коагуляции не наблюдалось. При диализе через коллоидную мембрану через сутки жидкость в мешочке оказалась бесцветной, а стенки окрашенными в синий цвет. При сожжении коллоидного мешочка в золе обнаружены лишь следы платины. При выполнении аналогичного опыта без применения проточной воды через сутки жидкость, окружающая мешочек, оказалась окрашенной в слабожелтый цвет и содержала большую часть взятой платины. Таким образом, практически все синее вещество диализируется через коллоидную мембрану, но одновременно с этим происходит его деструкция, что очевидно из изменения окраски. То, что указанная деструкция является не следствием гидролиза, а следствием специфического воздействия на изучаемый продукт коллоидной пленки, легко может быть показано следующим опытом. Если интенсивно синий раствор диацетимида платины, содержащий избыток ацетамида, встряхивать короткое время с кусочками коллоидной пленки (коллоидная пленка предварительно отмывалась от возможных следов кислоты продолжительным кипячением с раствором бикарбоната натрия), то уже через 10 мин. жидкость окрашивается в желто-коричневый цвет, а пленка приобретает светлую сине-фиолетовую окраску, через некоторое время переходящую в красно-коричневую.

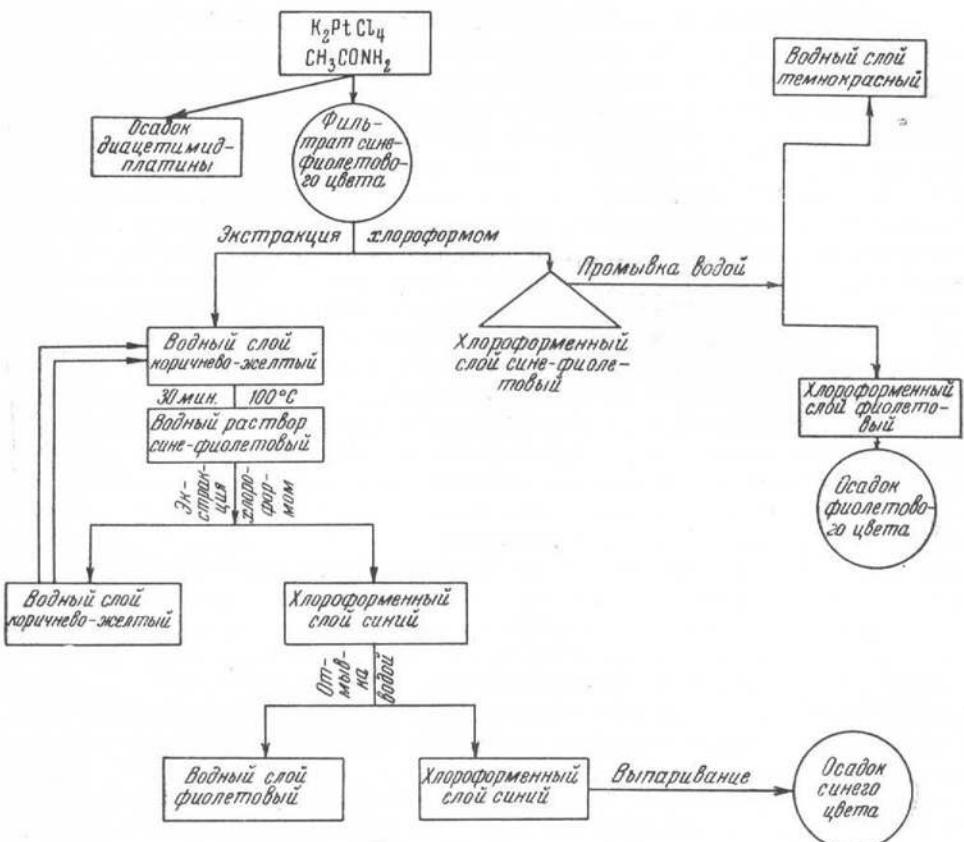
При диализе через предварительно размоченную целлофановую пленку окружающей пленку раствор через 12 час. окрашивается в слабосиний цвет, а незначительная часть красящего вещества оказывается адсорбированной на пленке. Таким образом, описанные опыты не подтверждают коллоидной природы «синего раствора».

Изучение процессов, происходящих при капиллярном поднятии синего раствора на полосках фильтровальной бумаги, также не давало никаких подтверждений коллоидной природы. При изучении эффекта Тиндаля растворы синего вещества практически оказались оптически пустыми (ко-нус не мог быть обнаружен). Точно так же ультрамикроскопическое исследование этого раствора не установило наличия коллоидных частиц.

Таким образом, на основании всей суммы фактов мы пришли к выводу, что в водных растворах в присутствии ацетамида диацетимида платина находится в виде соединения, представляющего собой продукт присоединения последней к ацетамиду, несущий на себе положительный заряд. Этот продукт устойчив только в водных растворах, а при кристаллизации разлагается с выделением диацетимида платины. Однако, исходя из теоретических соображений, кажется маловероятным возможность образования соединения диацетимида платины с ацетамидом катионоидного характера. Поэтому нами были подвергнуты электрофорезу растворы кристаллической диацетимида платины. Оказалось, что и в этом случае частицы, придающие раствору сине-фиолетовый цвет, несут на себе положительный заряд. Вследствие этого вопрос о положительном заряде частиц растворенной

в воде диацетимидплатины остается неясным и заслуживает специального изучения.

При получении диацетимидплатины по способу Черняева и Назаровой, как указывают сами авторы, выход продукта крайне незначителен. Поэтому при получении диацетимидплатины из 1 г хлороплатинита калия и 10 г ацетамида, с целью повышения выхода, фильтрат после отделения выпавших кристаллов, окрашенный в сине-фиолетовый цвет, под-



Фиг. 10. Схема выделения двух форм диацетимидплатины

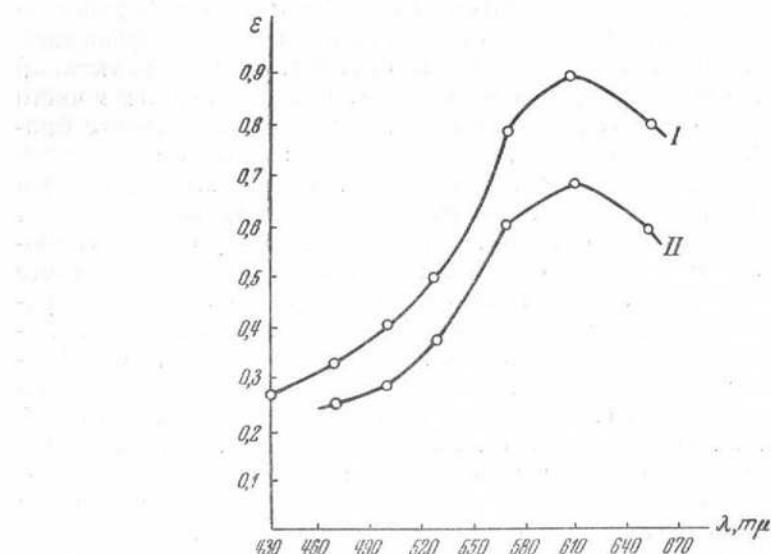
вергался нами дальнейшей обработке по схеме, изображенной на фиг. 10. В результате было получено два вещества: чисто фиолетового цвета и чисто синего цвета. Это наблюдение не казалось нам удивительным. Еще Н. С. Курнаков указывал, что при взаимодействии ацетамида с хлороплатинитом калия получаются «красящие вещества синего и фиолетового цвета» [1]. И. И. Черняев и Л. А. Назарова в своей работе [2], описывая цвет диацетимидплатины, характеризуют его как темнофиолетовый (стр. 104), сине-фиолетовый (там же) и т. д. Таким образом, вполне закономерно было предположить, что сине-фиолетовая окраска диацетимидплатины является смешанной окраской, возникновение которой обязано наличию двух форм диацетимидплатины или двух различных соединений. Совершенно естественно возник вопрос: представляет ли диацетимидплатина, выделенная по способу И. И. Черняева и Л. А. Назаровой, индивидуальное вещество?

Если выделенную диацетимидаплатину растворить в воде (вследствие малой растворимости получается сравнительно бледно окрашенные растворы), то возникает сине-фиолетовая окраска. При взбалтывании этого раствора с хлороформом хлороформовый слой окрашивается в чисто синий цвет, а водный — в слабофиолетовый. Вещество, придающее фиолетовую окраску водному раствору, не может быть экстрагировано даже при длительном взбалтывании с хлороформом. Синий хлороформовый раствор кристаллической диацетимидаплатины при взбалтывании с водой отдает последней часть своей окраски, окрашивая водный слой в слабофиолетовый цвет. Так как этот опыт не может быть трактован в свете далее излагаемого материала как изменение окраски под влиянием природы растворителя, то следует предположить, что в кристаллической диацетимидаплатине мы имеем смесь двух форм: синей и фиолетовой, с преобладанием синей. Вывод об идентичности состава этих форм подкрепляется многочисленными и хорошо сходящимися анализами диацетимидаплатины, приведенными И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой [2]. Единственным возможным возражением против такого вывода может явиться предположение о том, что при растворении синей формы диацетимидаплатины происходит гидролиз последней с образованием продуктов, обладающих фиолетовой окраской. Если, однако, помнить, что синие растворы, возникающие при взаимодействии ацетамида с хлороплатинитом, не приобретают фиолетовой окраски даже при длительном нагревании при  $100^{\circ}$  и при разведении в 500 раз показывают полное подчинение закону ЛамBERTA—Бера, то предположение о возможности гидролиза при простой обработке препарата холодной водой становится явно необоснованным. К этому следует еще прибавить, что одной из характернейших особенностей внутренних комплексных соединений, к которым принадлежит изучаемое вещество, как известно, является значительная гидролитическая устойчивость.

В разделе, описывающем взаимодействие диацетимидаплатины с соляной кислотой, И. И. Черняев и Л. А. Назарова [2] указывают, что при осторожном действии кислот на синие растворы происходит перемена окраски их в фиолетовую, причем эти фиолетовые растворы, так же как и синие, отличаются большой устойчивостью в отношении температуры и времени. При осторожном подщелачивании этих растворов регенерируется синяя окраска. По этому поводу авторы пишут: «Возможно, что при действии разбавленной кислоты на диацетимидаплатину происходит только разрыв цикла ацетамида — платина с образованием соединений нециклического характера». Нам кажется, что такое предположение не является единственно возможным, так как прежде всего остается совершенно непонятным аномальная фиолетовая окраска нециклического соединения ацетамида и платины. Скорее всего, мы имеем дело здесь с перегруппировкой одной формы диацетимидаплатины в другую.

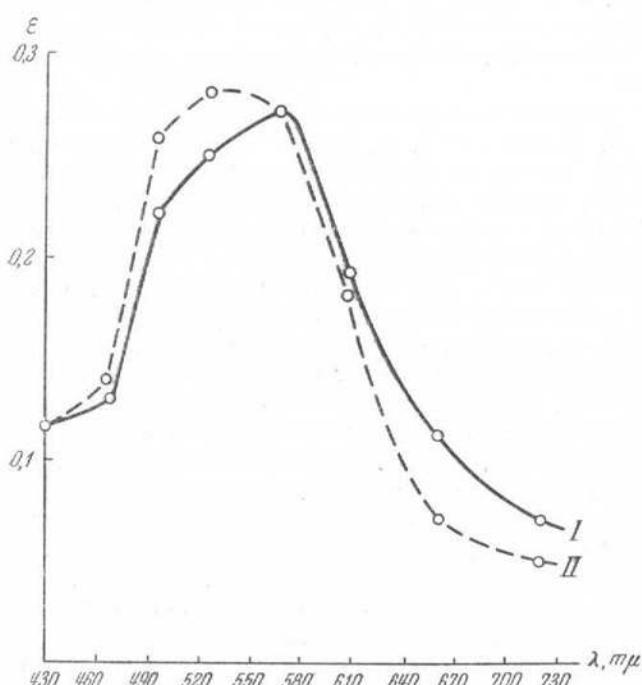
Нами ближе исследовались также свойства и взаимные переходы выделенных синей и фиолетовой форм диацетимидаплатины. К сожалению, очень незначительные количества обеих форм, которые мы имели в своем распоряжении, не позволили произвести их количественного анализа, что необходимо сделать в дальнейшем.

Синяя форма диацетимидаплатины, выделенная согласно схеме, представленной на фиг. 10, хорошо растворима в хлороформе с образованием синих растворов. На фиг. 11 сопоставлены кривые светопоглощения раствора диацетимидаплатины, образующегося при нагревании хлороплатинита с ацетамидом [I] и при растворении в хлороформе синей формы [II]. Сопоставление кривых показывает их близость, особенно в области длин волн до  $600 \text{ m}\mu$ .



Фиг. 11. Кривые светопоглощения растворов диацетимидплатины:

I — раствора, полученного взаимодействием хлороплатината с избытком ацетамида в водном растворе;  
II — раствора «синей» формы диацетимидплатины  
в хлороформе

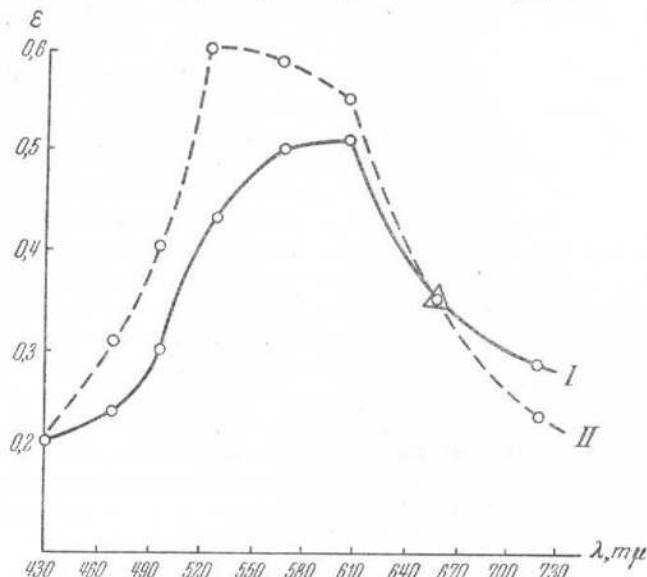


Фиг. 12. Кривые светопоглощения растворов диацетимидплатины, полученных:

I — при действии воды на синюю форму; II — при действии воды на фиолетовую форму диацетимидплатины

Что касается растворов, получаемых при действии воды на синюю форму, то они преобразуют фиолетовый цвет и дают абсорбционную кривую (I), близкую к абсорбционной кривой раствора фиолетовой формы в воде (II). Кривые представлены на фиг. 12. Это указывает на то, что при растворении синей формы в воде, повидимому, происходит ее перегруппировка в фиолетовую форму, а несовпадение максимумов на кривых связано с наличием в водном растворе некоторого количества синей формы, не превратившейся в фиолетовую. При растворении же фиолетовой формы в хлороформе получаются фиолетового цвета растворы (фиг. 12, II), отличающиеся по абсорбционным кривым от соответствующих растворов синей формы (фиг. 13, I).

Таким образом, можно притти к выводу, что фиолетовая форма является устойчивой в водных растворах и синяя форма в нее перегрупни-



Фиг. 13. Кривые светопоглощения растворов в хлороформе:  
I — синей формы; II — фиолетовой формы диацетимида платины

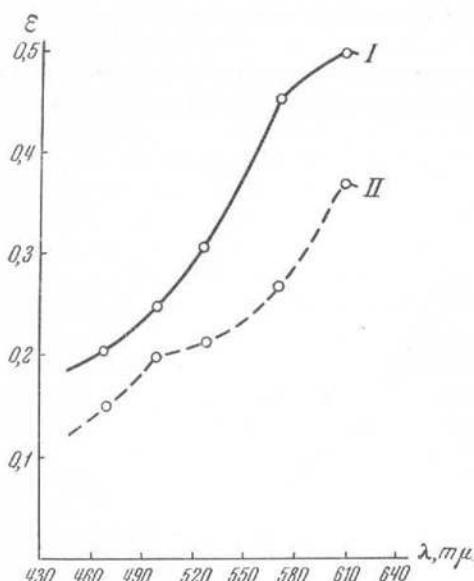
ровывается. Что касается устойчивости синей формы, образовавшейся в присутствии избытка ацетамида, то она, по всей вероятности, может быть объяснена образованием соединения с ацетамилом, на возможность возникновения которого мы указывали ранее.

Наиболее вероятным нам представляется предположение, что фиолетовая и синяя формы являются цис- и транс-изомерами диацетимида платины, существование которых возможно по теории Вернера.

Это предположение мы попытались проверить при помощи тиомочевинной реакции Н. С. Куриакова [6] в модификации А. А. Гринберга [7]. При проведении этой реакции с раствором вещества фиолетового цвета образуются растворы, окрашенные в желтый цвет. В случае растворов синего цвета, полученных при действии на хлороплатинит калия избытка ацетамида, при проведении тиомочевинной реакции образуются бесцветные растворы. Выделить продукты тиомочевинной реакции в кристаллическом виде при действии HCl нам не удалось. Однако, на основании этих предварительных испытаний, все же можно сделать ориентировочное заключение, так же, как это делают А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель

[8] при проведении тиомочевинной реакции с транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], о том, что вещество фиолетового цвета является цис-формой, а вещество синего цвета транс-формой диацетимидплатины. Если это наблюдение подтвердится, то выяснится ряд интересных фактов, обнаруженных И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой. Так, ими было установлено, что при выполнении тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова с водным раствором выделенного вещества образуется тетратиомочевинное производное двухвалентной платины цис-строения, что соответствует наличию в водных растворах преимущественно фиолетовой цис-формы. Если же длительно нагревать раствор хлороплатинита калия с избытком ацетамида, то образуется транс-ди-хлородиаминоплатина, что находит свое объяснение в стабилизации транс-диацетимидплатины в присутствии ацетамида.

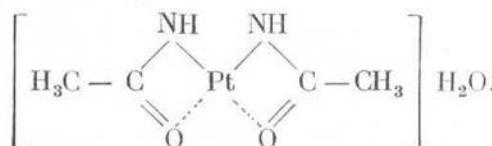
Принципиальным является вопрос о строении диацетимидплатины. Рассматривая особенности взаимодействия ацетамида с комплексными соединениями двухвалентной платины как следствие закономерности трансвлияния, И. И. Черняев и Л. А. Назарова [2], в соответствии с основными положениями этой закономерности, безупречно установили, что ацетамид образует производные платины аномальной окраски только с хлороплатинитом калия и некоторыми цис-комплексами платины. При этом возникновение аномальной окраски ими



Фиг. 14. Кривые светопоглощения растворов продуктов взаимодействия хлороплатинита калия:

I — с ацетамидом; II — с фталимидом

объясняется образованием внутреннего комплексного соединения спиралевого типа следующего строения:



Совершенно очевидно, что при рассмотрении структуры любых соединений, возникающих в результате взаимодействия неорганического и органического вещества, следует принимать во внимание структурные и химические особенности как одного, так и другого. Если поведение неорганического компонента в данном случае находит себе исчерпывающее объяснение в закономерности трансвлияния, то поведение органического компонента — ацетамида — остается неясным, а следовательно, структура образующегося в реакции соединения не может быть достоверно доказана. Рассматривая структуру ацетамида, И. И. Черняев и Л. А. Назарова проводят аналогию между ним и аминокислотами, оправдывая ее наличием свободной пары электронов у кислорода, а также возможностью образования валентной связи за счет водорода амидной

группы. Одновременно указывается, что причиной аномальной окраски является образование внутрикомплексного соединения спиранового типа.

Прежде всего следует указать, что сам факт образования спиранового внутрикомплексного соединения не может явиться причиной аномальной окраски (например, многочисленные ацетилацетонаты). Более того, внутренние комплексные соединения гликоколя с платиной, изученные А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным [9], А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном [10], на аналогию с которыми указывают цитируемые авторы, бесцветны.

Для того чтобы внутреннее комплексное соединение, находящееся в растворенном состоянии, обладало окраской, необходимо, чтобы или металл обладал хромофорным действием в сочетании с определенным атомом, или же чтобы в системе находилась хромофорная группировка, и тогда металл играет роль своеобразного ауксохрома.

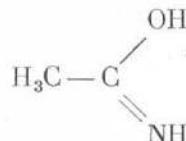
Из исчерпывающего обзора В. И. Кузнецова [11], посвященного хромофорному действию элементов, очевидно, что ни комбинация  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{N}$ , ни комбинация  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{O}$  хромофорным действием не обладают. С другой стороны, и в органической части комплекса мы не можем обнаружить хромофорной группировки. Следовательно, формула, приводимая И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой, не объясняет, на наш взгляд, возникновение интенсивной окраски.

В свое время Ганч [12], исследуя амиды кислот, на основании абсорбционных спектров установил, что из двух возможных для них формул:  $\text{R} - \text{NH}_2$  (I) и  $\text{R} - \overset{|}{\text{C}} = \text{NH}$  (II) справедливой является вторая формула.

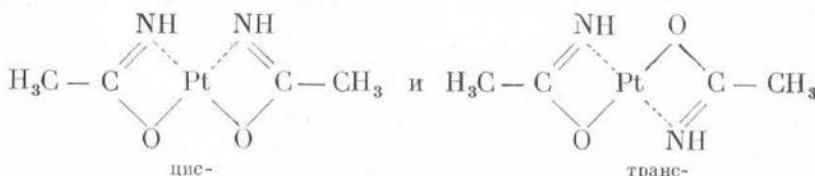


Этот вывод в дальнейшем подтвердили Рамарт-Лукас и Воль [13], исследуя абсорбционные спектры ацетамида и некоторых амидов других кислот. В самое последнее время О. А. Гундер в работе «Исследование молекулярных форм ацетамида методом комбинационного рассеяния света» [14] установил, что в согласии с литературными данными в водном растворе преобладает иминная форма ацетамида.

Таким образом, рассматривая взаимодействие хлороплатинита калия с ацетамилом, следует принять во внимание, что ацетамил в водном растворе преимущественно находится в энолизированной форме:



Отсюда, в качестве возможных структурных формул для диацетимидплатины могут быть приведены:



Наличие в молекуле возникающего спиранового соединения пары координационно-ненасыщенных атомов  $>\text{C}=\text{N}$  — должно рассматриваться как хромофорная система, которая под влиянием ауксохромного действия платины может явиться причиной возникновения интенсивной окраски.

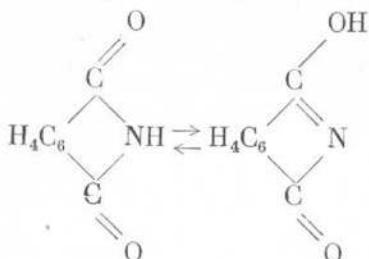
Могут быть приведены серьезные доказательства справедливости предлагаемой формулы, т. е. того, что в реакцию вступает ацетамид в энольной форме. При изучении спектра комбинационного рассеяния водного раствора ацетамида О. А. Гундером было установлено, что под влиянием диоксана или ацетона происходит резкое ослабление интенсивности частоты, принадлежащей  $C = N$ -связи, и увеличение значения интенсивности частоты, принадлежащей  $C = O$ -связи.

Это явление, связанное с так называемым «диоксановым эффектом», объясняется образованием водородной связи между молекулами диоксана (или ацетона) и ацетамида, причем диоксан, соединяясь с группой  $NH_2$ , уменьшает ее влияние на  $C = O$ -связь. Таким образом, можно было предположить, что диоксан и ацетон, увеличивая число неэнолизированных молекул ацетамида в водном растворе, должны тормозить взаимодействие этих растворов с хлороплатинитом калия.

Поставленные эксперименты подтвердили это предположение. Самые незначительные количества диоксана или ацетона полностью тормозят взаимодействие ацетамида с хлороплатинитом калия. Если реакцию проводить таким образом, чтобы ацетон, присутствующий в реакционной среде, постепенно улетучивался, то при полном удалении его из раствора начинается взаимодействие между ацетамидом и хлороплатинитом в то время, как уже полученные растворы диацетимида платины под влиянием диоксана и ацетона не меняют своей окраски.

Способность амидов кислот и аналогичных им соединений к энолизации может быть сопоставлена со способностью этих соединений растворяться в щелочах. Из известных нам производных ацетамида только  $N$ -этилацетамид не растворяется в щелочах [15], что дает косвенное указание на отсутствие в нем склонности к энолизации. Действительно, полученный нами по способу Эриксона [16] этилацетамид не реагирует с хлороплатинитом калия.

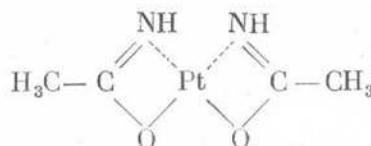
С другой стороны, как еще указывал Н. С. Курнаков [1] и как мы могли в этом сами убедиться, фталымид, с легкостью энолизирующийся,



реагирует с хлороплатинитом калия, подобно ацетамиду, с образованием растворимых и окрашенных в синий цвет продуктов. На фиг. 14 сопоставлены абсорбционные спектры растворов продуктов взаимодействия хлороплатинита с ацетамидом (*I*) и фталымидом (*II*).

Способность фталымида реагировать подобно ацетамиду существенна, потому что она указывает, что рассматриваемая реакция может проходить с соединениями, содержащими не только амидо-, но и иминогруппу. Следовательно, отсутствие реакционной способности у  $N$ -этилацетамида не может быть объяснено тем, что в нем вместо  $-NH_2$  находится  $>NH$ -группа. Кроме того реакционная способность фталымида позволяет сделать выбор между двумя возможными формами связи платины в диацетимида платине.

Так как для фталимида, реагирующего в энольной форме, возможна только донорно-акцепторная  $Pt \cdots N$ -связь, то мы считаем, что предлагаемая нами формула для диацетимида платины



и с этой точки зрения находит свое оправдание.

Неясным остается вопрос о причине столь выдающейся устойчивости внутренних комплексных соединений, содержащих два четырехчленных цикла. Литературных аналогий в этом смысле нам найти не удалось. Таким образом, этот вопрос, вне зависимости от того, какая формула является справедливой для диацетимидплатины, предложенная И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой или нами, остается открытым и требует дополнительных исследований.

Реакция между ацетамидом и хлороплатинитом по нашим, еще не завершенным, исследованиям может оказаться весьма полезной для количественного колориметрического определения небольших количеств платины.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что в условиях, идентичных или близких к взаимодействию ацетамида с хлороплатинитом калия, с последним реагируют: пропионамид, бутирамид, бензамид и фталимид.

2. Установлено, что 15—20-минутное нагревание при 100° и 200-кратный избыток ацетамида являются наилучшими условиями протекания реакции образования диацетимидплатины в водных растворах.

3. Выделены две формы диацетимидплатины: фиолетового и синего цвета. По предварительным данным вещество фиолетового цвета является цис-, а синего цвета транс-изомером диацетимидплатины.

4. Проведено предварительное физико-химическое исследование различных форм диацетимидплатины. Установлено, что при проведении реакции в присутствии избытка ацетамида стабилизируется синяя форма диацетимидплатины. Растворы различных форм диацетимидплатины подчиняются закону ЛамBERTA — Бера.

5. Высказано предположение, что амиды и имиды кислот вступают с хлороплатинитом калия в реакцию преимущественно в энолизированной форме. На этом основании предложена новая формула для диацетимидплатины.

В заключение мы считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность академику И. И. Черняеву за проявленный интерес к нашей работе и за ценные указания, данные при ее обсуждении.

Настоящее сообщение было доложено на заседании Ученого Совета Отдела платины ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР 22 апреля 1952 г.

Поступило в редакцию  
20 мая 1952 г.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского.  
Кафедра аналитической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. ОНТИ — Химтеорет., Л., 1938, т. I, стр. 99.
2. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 101.
3. И. Остромысленский. Ber., 1911, 44, 268.
4. Р. Гоб. Ann. Chim., 1928 (10), 9, 113.

5. А. К. Бабко. ЖОХ, 1945, вып. 11—12, 874.
6. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, ОНТИ — Химторсерт, Л., 1938, т. I, стр. 74.
7. А. А. Гриинберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 195.
8. А. А. Гриинберг и Х. И. Гильдепгертель. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 120.
9. А. А. Гриинберг и В. В. Птицын. Изв. Ил-та платины АИ СССР, 1932, вып. 9, 55.
10. А. А. Гриинберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 1, 3.
11. В. И. Кузнецов. Успехи химии, 1952, 21, 175.
12. A. Hantzsch и E. Strasser. Chem. Zbl., 1931, II, 3460.
13. Rasmussen-Lucas и Wohl. Chem. Zbl., 1933, II, 1971.
14. О. А. Гундер. Исследование макромолекулярных форм ацетамида методом комбинированного рассеяния света. Автореферат кандидатской диссертации. Харьк. политехн. ин-т им. В. И. Ленина, 1951.
15. Справочник химика. Госхимиздат, М.—Л., 1951, 832.
16. I. Erickson. Вест., 1926, 59 И, 2668.