

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Л. А. НАЗАРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТАМИДОМ

Сообщение IV

Из своеобразных свойств комплексных соединений платины с ацетамидом состава $[PtNH_2COCH_3NHCOSCH_3X]$ (где $X = NO_3, NO_2, Cl, Br, J$ и CNS) [1] особого внимания заслуживает их исключительная устойчивость к действию сильных окислителей, не имеющая аналогии в химии комплексных соединений.

Такие энергичные окислители, как газообразный хлор, бром, царская водка, концентрированная азотная кислота и т. п., при взаимодействии с указанными соединениями не окисляют платину. Происходит лишь обмен внутрисферных кислотных заместителей.

В связи с этим естественно возник вопрос, является ли такое аномальное поведение характерным только для ацетамидных соединений типа неэлектролитов, или свойственно и другим типам соединений платины с ацетамидом?

Решение этого вопроса имело и принципиальное значение. До сих пор многочисленными опытами было установлено, что четырехвалентная платина либо совсем не способна реагировать с ацетамидом, либо образует такие неустойчивые соединения, что выделить их не удается. Возможность окисления ацетамидных соединений двухвалентной платины разрешила бы эти сомнения.

Исследование было начато с изучения действия царской водки и газообразного хлора на соединения типа:



где $X = Cl, NO_3, J, Br$, а $A = Et, NH_3$ ($Et = C_2H_5(NH_2)_2$).

Соединения синтезировали по методу, указанному нами в предыдущем сообщении [2].

В результате многочисленных опытов было установлено, что при действии царской водки на указанные выше соединения как на холоду, так и при нагревании, образуется, по видимому, смесь различных продуктов, и выделить соединения определенного состава не удастся.

Более определенные результаты были получены при действии царской водки на производное аминокетамидных соединений платины с хлороплатинитом калия состава



При длительном кипячении этого соединения с царской водкой образуется желтый раствор и выделяется кристаллический в форме табличек

осадок желтого цвета. Осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и спиртом, сушили на воздухе и анализировали.

• 0,0733 г вещества дали 0,0490 г Pt
0,0733 г » » 0,0280 г AgCl

Найдено: Pt—53,20%; Cl—9,45%

Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3\text{NHCOCH}_3\text{Cl}]$: Pt—53,42%; Cl—9,76%

Свойства полученного соединения и данные анализа указывают на образование имидхлорамидплатины и, следовательно, на исключительную устойчивость катиона $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3\text{NHCOCH}_3\text{NH}_3]$.

Наряду с этим наблюдается нормальное окисление аниона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ до $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

При выпаривании фильтратов после отделения имидхлорамидплатины и последующем добавлении к ним хлористого калия выделяется яркожелтый осадок в форме октаэдров.

Данные анализа и свойства соединения подтверждают образование $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

0,0641 г вещества дали 0,0262 г Pt
0,0741 г » » 0,0299 г Pt
0,0741 г » » 0,1302 г AgCl

Найдено: Pt—40,87; 40,33%; Cl—43,48%

Вычислено для $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$: Pt—40,44%; Cl—43,72%

Аналогичные результаты получены и при действии царской водки на соединение состава



При длительном кипячении этого соединения с царской водкой наблюдается интенсивное выделение окислов азота и образование яркожелтого раствора, из которого при его выпаривании и охлаждении выделяется осадок имидхлорамидплатины. Осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, сушили на воздухе и анализировали.

0,0336 г вещества дали 0,0179 г Pt
0,0336 г » » 0,0125 г AgCl

Найдено: Pt—53,27%; Cl—9,20%

Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3\text{NHCOCH}_3\text{Cl}]$: Pt—53,42%; Cl—9,76%

Значительно более сложно протекает взаимодействие ацетамидных соединений платины типа электролитов с газообразным хлором. В результате многочисленных опытов удалось выделить соединение однородного состава, строение которого, однако, еще нельзя считать решенным.

Синтез соединения проводили следующим образом.

0,5—1 г вещества $[\text{PtEnNH}_2\text{CCCH}_3\text{NHCOCH}_3]\text{X}$, где X=Cl, Br и NO_3 , растворяли в минимальном количестве воды, и через раствор пропускали сильную струю хлора до появления яркооранжевой окраски. После этого раствор нагревали до кипения и снова обрабатывали газообразным хлором до тех пор, пока не выделится осадок кирпично-красного цвета.

Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством спирта и эфира, сушили на воздухе и анализировали.

0,0707 г вещества дали	0,0270 г Pt
0,0667 г	» » 0,0256 г Pt
0,0620 г	» » 0,0237 г Pt
0,0593 г	» » 0,0225 г Pt
0,0579 г	» » 0,0219 г Pt
0,0593 г	» » 0,0635 г AgCl
0,0394 г	» » 0,0445 г AgCl

Найдено: Pt — 38,48; 38,35; 38,22; 37,99; 37,88%; Cl — 26,81; 27,94%

Вычислено для $[PtEnNH_2COCH_3NHCOCH_3_4Cl]n$: Pt — 38,1%; Cl — 27,68%

Величина электропроводности, определенная при 25°, характеризует соединение, как четырехионный электролит*:

ν , л/моль	μ , ом ⁻¹ ·см ²
500	378,7
1000	408,2
2000	402,2
4000	424,4

Возможно, что такое высокое значение электропроводности является следствием наличия во внешней сфере иона водорода, что хорошо согласуется и с химическим поведением соединения. Водные растворы соединения имеют кислую реакцию и образуют с тетраминплатохлоридом кристаллический осадок в форме иголок, плохо растворимый в воде. Однако осадок не совсем однороден и определить строение соединения таким путем не удастся.

Свойства соединения значительно отличаются от свойств исходных этилендиаминацетамидных соединений платины. Соединение хорошо растворимо не только в воде, но и в спирте, несколько хуже — в ацетоне и эфире. При нагревании оно взрывает, но ацетамидная реакция совершенно отчетливая. При действии щелочей наблюдается обесцвечивание растворов и образование продуктов неоднородного состава.

Учитывая все свойства и поведение полученного соединения, можно предположить, что наряду с возможным окислением платины происходит хлорирование внутрисферных заместителей, но для окончательного решения вопроса о строении соединения необходимо продолжить изучение его химических и физико-химических свойств.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНАЦЕТАМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С БРОМОМ

Ацетамидные соединения платины типа $[PtEnNH_2COCH_3NHCOCH_3]X$, где X = Cl, Br, J и NO₃, весьма своеобразно ведут себя и по отношению к такому окислителю, как Br. Взаимодействие реагирующих веществ отчетливо протекает в две фазы. Прежде всего, при сравнительно мягких условиях опыта происходит замещение внешнесферных ионов: Cl⁻, J⁻ и NO₃⁻ на Br⁻ с образованием соединения состава $[PtEnNH_2COCH_3NHCOCH_3]Br$.

Реакцию проводили следующим образом. Навеску вещества в 0,5—1 г обрабатывали 20—25 мл спирта и к смеси прибавляли 3—4 капли жидкого брома. Затем смесь нагревали на водяной бане до растворения осадка. Из отфильтрованного раствора при охлаждении выделяется желтый

* Проведено в лаборатории М. М. Якинина сотрудницей В. М. Езучевской.

осадок в форме тонких пластинок. Осадок отфильтровывали, промывали спиртом, сушили на воздухе и анализировали.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием брома соответственно на 1) *хлорид*, 2) *нитрат* и 3) *йодид*:

1) 0,804 г вещества дали	0,0347 г Pt
2) 0,1341 г » »	0,0581 г Pt
3) 0,688 г » »	0,0296 г Pt
0,0722 г » »	0,0286 г AgBr

Найдено: Pt — 43,15; 43,31; 43,02%; Br — 16,86%

Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COCH}_3\text{NHCOCH}_3\text{En}]\text{Br}$: Pt — 43,14%; Br — 17,74%

Свойства соединения совершенно тождественны свойствам бромида, синтезированного нами ранее другим методом [2].

При действии брома на этилендиаминацетамидные соединения платины в более жестких условиях реакция протекает весьма сложно с образованием различных трудно разделимых продуктов.

Путем обработки полученной смеси ацетоном и последующей кристаллизации удалось выделить продукт реакции однородного состава.

Синтез соединения проводили так: навеску вещества



где X = Cl, Br, NO₃, J, в 0,5—1 г смешивали с 25—30 мл спирта и 1—2 мл жидкого брома. Смесь нагревали на электроплитке (осторожно!) до полного растворения осадка (в случае необходимости добавляли еще несколько капель брома). Отфильтрованный раствор яркокрасного цвета медленно выпаривали до небольшого объема и охлаждали. При этом выделялся кристаллический осадок неопределенной формы, оранжевого цвета. Осадок отфильтровывали и растворяли в ацетоне. Из раствора оранжево-красного цвета при испарении ацетона кристаллизовалось соединение в виде тонких удлиненных пластинок или иголочек красного цвета. Соединение отфильтровывали, промывали спиртом, сушили на воздухе и анализировали.

0,0362 г вещества дали	0,0104 г Pt
0,0709 г » »	0,0205 г Pt
0,0709 г » »	0,0994 г AgBr
0,0509 г » »	0,0144 г Pt
0,0547 г » »	0,0757 г AgBr
0,0463 г » »	0,0136 г Pt
0,00473 г » »	0,195 мл N ₂ при p = 751 мм и t = 16°
0,00559 г » »	0,235 мл N ₂ при p = 750 мм и t = 18°

Найдено: Pt — 28,72; 28,91; 28,29; 29,36%; Br — 59,65; 59,66%; N — 4,66; 4,70%

Вычислено для $[\text{Pt5BrNH}_2\text{COCH}_3]\text{NH}_4$: Pt — 29,01%; Br — 59,52%; N — 4,16%

Соединение хорошо растворимо в ацетоне, а свежесожденное — также в воде, плохо растворимо в спирте. Водные растворы соединения образуют с тетраминплатохлоридом осадки, нерастворимые в воде, по состав их не совсем однороден и подтвердить предполагаемое строение таким путем не удалось.

Любопытен тот факт, что совершенно тождественное соединение удается получить действием бромистоводородной кислоты на этилендиаминацетамидные соединения платины.

Синтез проводится в спиртовой среде и при длительном кипячении. При этом образуется яркооранжевый раствор, при выпаривании которо-

го кристаллизуется твердый продукт. Путем перекристаллизации из ацетона удается выделить осадок в форме игольчатых кристаллов однородного состава.

0,0535 г	вещества	дали	0,0154 г	Pt
0,0535 г	»	»	0,0751 г	AgBr
0,0431 г	»	»	0,0122 г	Pt
0,0431 г	»	»	0,0600 г	AgBr

Найдено: Pt — 28,78; 28,30%; Br — 59,72; 59,23%

Вычислено для $[Pt_5BrNH_2COCH_3]NH_4$: Pt — 29,01%; Br — 59,52%

На основании всех полученных данных можно сделать вывод, что ацетамидные соединения типа электролитов, хотя и проявляют большую устойчивость к действию окислителей, но все же заметно меньшую, чем ацетамидные соединения типа неэлектролитов.

При интенсивном действии сильных окислителей на ацетамидные соединения типа электролитов образуются сложные соединения однородного состава, строение которых еще нельзя считать решенным.

Поступило в редакцию
18 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 175.
2. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 220.