

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Т. Б. ПЕЙЗНЕР

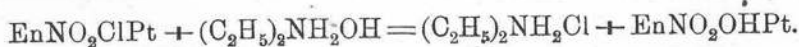
О НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Статья XII

ДИЭТИЛАМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В предыдущих работах с метиламиновыми и этиламиновыми соединениями платины¹ было показано вне всякого сомнения, что амины способны отщеплять один водород в ионной форме и давать имидо вещества от действия щелочи. Настоящую работу мы предприняли с целью выяснить возможность получения азосоединений, т. е. осуществить экспериментально реакцию: $R(C_2H_5)_2NHCl + NaOH = R(C_2H_5)_2N + NaCl + H_2O$. Представляло некоторый интерес решить вопрос, способен ли и последний водород амина отщепиться в ионной форме. Кроме того попутно было важно посмотреть, будут ли следствия правила трансвлияния оправдываться на диэтиламинных соединениях. К сожалению экспериментальные трудности не позволили нам ответить на эти два основных вопроса, но так как полученные нами положительные результаты представляют некоторый интерес, то мы и публикуем настоящую работу.

Уже при осуществлении первой реакции введения диэтиламина во внутреннюю сферу комплекса $EnNO_2ClPt + Dt = EnNO_2DtPtCl^2$ оказалось, что осуществить эту реакцию много сложнее, чем метиламином или этиламином. При теоретическом количестве диэтиламина, прибавленного к раствору $EnNO_2Cl$ выпадала обратно исходная соль вне зависимости от температуры, при которой мы производили опыт. Вероятно растворение $EnNO_2ClPt$ происходило только за счет гидролиза хлора и диэтиламин действовал как щелочь,³ по уравнению:



¹ И. И. Черняев, Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., **8**, 1931, 87. И. И. Черняев и Н. В. Вальденберг. Настоящий выпуск, стр. 21.

² Dt — означает диэтиламин.

³ Растворяющее действие щелочи было описано ранее; см. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., **8**, 1931.

После отделения динитрита раствор сильно упаривался, и EnNO_2ClPt выпадал не совсем чистый, но с содержанием гидроксосоединения, так как обычно он содержал хлора меньше требований теории. Кроме гидроксо-соли он содержал еще какую-то примесь, сообщавшую ему золотисто-желтую окраску. Приводим анализы EnNO_2ClPt , причем под цифрой I приведены анализы, относящиеся к опыту, сделанному при комнатной температуре, под цифрой II — на водяной бане, под цифрой III — при нагревании до кипения.

I.	0.1694 г дали 0.0976 г Pt; Pt = 57.61%; теория = 57.97%
	0.1129 г (после перекристаллизации) дали 0.0652 г Pt; Pt = 57.75%; теория = 57.97%
	0.1826 г дали 0.0619 г AgCl; Cl = 8.37%; теория = 10.54%
II.	0.1224 " " 0.0702 г Pt; Pt = 57.35%; теория = 57.97%
	0.1570 " " 0.0574 г AgCl; Cl = 9.04%; теория = 10.54%
III.	0.1172 " " 0.0678 г Pt; Pt = 57.84%; теория = 57.95%
	0.1303 " " 0.0554 г AgCl; Cl = 10.51%; теория = 10.54%

После ряда опытов удалось подобрать соотношение реагентов, при котором возможно внедрение диэтиламина во внутреннюю сферу по реакции $\text{EnNO}_2\text{Cl} + \text{Dt} = \text{EnNO}_2\text{DtPtCl}$. Мы брали 2.5 куб. см 20% раствора диэтиламина на 1 г нитрохлорида взвешенного в 20 куб. см воды. Смесь нагревалась до кипения, при этом получался прозрачный желтый раствор, который медленно охлаждался и как обычно оставлялся до другого дня, чтобы избавиться от динитрита. Фильтрат после динитрита упаривается досуха. Охлажденный осадок обрабатывался холодной водой, извлекающей хорошо растворимый триамин, и раствор снова выпаривался до появления кристаллов. По охлаждении раствора на другой день выделяются сrostки крупных белых блестящих табличек хорошо растворимых в воде, точно отвечающих составу $\text{EnNO}_2\text{DtPtCl}$. Хлор целиком и сразу осаждается на холоду ляписом, и электропроводность по абсолютной величине оказалась точно соответствующей бинарному электролиту (см. ниже), словом имеется полная уверенность в том, что реакция внедрения прошла и получился индивидуальный продукт. Если отступить от пропорций, указанных в прописи, и взять диэтиламина больше или меньше, то наблюдается вместо пожелтения сильное осмоление раствора, неприятное тем, что не удается освободить триамин от бурой окраски. Выхода сильно колеблются.

0.1022 г дали 0.0493 г Pt; Pt = 48.23%; теория = 47.64%
0.1803 " " 0.867 г Pt; теория = 47.64%
0.1820 " " 0.0650 г AgCl; Cl = 8.79%; теория = 8.65%
0.1006 " " 11.8 куб. см N_2 при $t = 14^\circ$ и $H = 758.3$ мм; $N = 13.70\%$; теория = 13.68%

Электропроводность не меняется со временем.

$v =$	500	1000	2000	4000
$\mu =$	100.3	101.9	102.4	102.6

Триамин $\text{EnNO}_2\text{DtPtCl}$ довольно легко переносит окисление свободным хлором, образуя с хорошим выходом (от 40% до 60%) четырехвалентный триамин по уравнению $\text{EnNO}_2\text{DtPtCl} + \text{Cl}_2 = \text{EnNO}_2\text{DtCl}_2\text{PtCl}$. В подкисленный раствор триамина пропускается газообразный хлор; признаком конца реакции, наступающего через несколько часов служит красноватое окрашивание раствора. Обычно выпадает небольшое количество каких-то ближе неисследованных веществ, от которых следует отфильтровать и выпарить оставшийся раствор до появления кристаллов. По охлаждении, на другой день, выпадают довольно плохо образованные кристаллы желтого цвета, состав которых приближается иногда к двуводной, а иногда к одноводной соли (анализы пересчитаны на безводную соль).

0.1451 г потеряли в весе 0.0035 г и дали $\text{Pt} = 0.0575$ г; $\text{HO}_2 = 2.41\%$; теория = 3.61%;

$\text{Pt} = 40.60\%$; теория = 40.61%

0.0901 потеряли в весе 0.0036 г и дали $\text{Pt} = 0.0348$ г; $\text{H}_2\text{O} = 3.89\%$; теория = 3.61%; $\text{Pt} =$

$= 40.23\%$; теория = 40.61%

0.1000 г дали 0.0897 г AgCl ; $\text{Cl} = 22.20\%$; теория = 22.12%

0.1043 г потеряли в весе 0.0084 г и дали $\text{Pt} = 0.0293$ г; $\text{Pt} = 40.98\%$; теория = 40.61%;

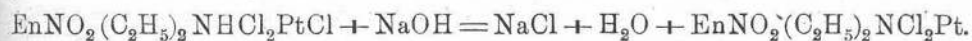
$\text{H}_2\text{O} = 8.05\%$; теория для двух молекул = 6.96%

0.1582 г потеряли в весе 0.0115 г; $\text{H}_2\text{O} = 7.26\%$; теория = 6.96%

0.1616 г дали 0.0551 г AgCl ; свободн. $\text{Cl} = 8.41\%$; теория = 7.38%

0.1361 „ „ 0.0480 г AgCl ; свободн. $\text{Cl} = 8.67\%$; теория = 7.38%

Повышенные цифры на свободный хлор зависят, повидимому от адсорбции, так как хлористое серебро выпадает желтоваторозового цвета. Судя по аналитическим данным, триамин получается достаточной степени чистоты, но довольно плохая кристаллическая форма, медленность, с какой он растворяется в чистой холодной воде, иногда оставляя остаток, и наличие в растворе небольшого количества коллоидных примесей заставляют нас считать, что хотя несомненно четырехвалентный триамин нами получен, но степень его чистоты оставляет желать много большего. Приливание едкого натра к раствору триамина вызывает моментальное появление оранжевого окрашивания указывающего как будто на наличие азореакции, текущей по уравнению:



Однако несмотря на все наши старания выделить какое-нибудь соединение в твердой фазе, нам не удалось, и вероятная причина этому нестойкость азодиаминна, на что указывает очень быстрое исчезновение оранжевой окраски раствора. Через минуту-две раствор обесцвечивается, и из него если бы и удалось выделить что-нибудь, то все равно вряд ли это вещество оказалось бы азодиамином. Мы потратили очень много усилий на то, чтобы меняя концентрацию гидроксил ионов задержать обесцвечивание раствора, но все наши попытки кончились ничем. Изменение температурных условий тоже не привело к цели.

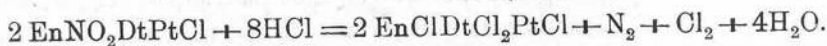
Сходного строения этиламиновые, метиламиновые и аммиачные соединения тоже дают нестойкие амидо- и имидо-производные, тогда как

замена одного внутрисферного хлора на нитрогруппу (переход к динитротриаминам) как общее правило сильно повышает прочность амидо- (имидо-) производных. Поэтому мы решили ввести нитрогруппу в наш триамин, но здесь опять наткнулись на препятствия, которые не смогли преодолеть. Ни в кислой, ни в щелочной среде, ни на холоду, ни при нагревании при вариировании количеств нитрита натрия, начиная с теоретического, кончая пятикратным избытком, нам не удалось выделить ничего похожего на динитротриамин. Иногда получались осадки кристаллического вида по большей части явные смеси, но они всегда получались в малых количествах и по анализу показывали большее содержание платины чем исходный триамин, т. е. вероятно происходило восстановление четырехвалентного триамина до двухвалентных соединений. Всегда выделялись окислы азота и при выпаривании получалась клейкая масса, из которой в лучшем случае выпадали аморфные осадки, а в худшем эта клейкая масса совсем не затвердевала.

Несколько более утешительные результаты дало введение аммиака в $\text{EnNO}_2\text{DtCl}_2\text{PtCl}$, аммиак повидимому, как это имеет место в аналогичных случаях, замещает только один внутрисферный хлор комплекса. Ввиду большой растворимости тетрамина, получающегося по реакции $\text{EnNO}_2\text{DtCl}_2\text{PtCl} + \text{NH}_3 = \text{EnNO}_2\text{DtNH}_3\text{ClPtCl}_2$, приходится высаживать сильно выпаренный (на холоду) раствор тетрамина спиртом. Избыток аммиака не оказывает влияния на состав продукта, при приливании аммиака очень не надолго появляется такое же оранжевое окрашивание как и при приливании щелочи, а затем раствор делается желтым. Тетрамин довольно плохо образован и имеет желтый цвет. Мы пробовали получить малорастворимые соли этого тетрамина, но не нашли анионов, которые бы давали осадки из водного раствора. Из за сильной растворимости нельзя было предпринять разделения на оптические антиподы и доказать путем этого разделения геометрическое строение этого комплекса. Ни щелочи, ни аммиак в самых крепких растворах не дали нам осадка амидотриамина. Тетрамин кристаллизуется с одной молекулой воды.

0.1049 г потеряли в весе 0.041 г и дали Pt — 0.0389 г; $\text{H}_2\text{O} = 3.90\%$; теория = 3.49%;
Pt = 37.07%; теория = 37.86%;
0.1006 г дали 0.0382 г Pt; Pt = 37.97%; теория = 37.85%

Избыток соляной кислоты при тех же условиях, что и для этиламинового комплекса,¹ действует на $\text{EnNO}_2\text{DtCl}_2\text{PtCl}$ по уравнению:



Соляной кислоты уд. вес 1.19 берется 5 куб. см на 1 г комплекса. Получается зеленый раствор, по мере кипячения переходящий в желтый, что и обозначает конец реакции. В отличие от этиламинового производ-

¹ См. предыдущую статью И. И. Черняева и Н. В. Вальденберг, стр. 27.

ного диэтиламинный комплекс не дает никаких побочных продуктов и осадок, получающийся после охлаждения раствора, представляет тот же самый триамин, который содержит почемуто около двух молекул кристаллизационной воды, тогда как трихлортриамин, полученный при последующем выпаривании соляной кислоты содержит воды только одну молекулу. Тот и другой триамин желтого цвета, хорошо растворим в холодной воде, кристаллизуется в игольчатых отдельностях. При обливании твердой соли щелочью получается оранжевый осадок, но состав его не отвечает формуле азосоединения. Растворы трихлорида со щелочью дают только скоропреходящее оранжевое окрашивание без выделения осадка в твердую фазу. Мы не смогли выделить твердого осадка, как и для $\text{EnNO}_2\text{DtCl}_2\text{PtCl}$, меняя природу щелочи. Следовательно и для $\text{EnDtCl}_3\text{PtCl}$ мы имеем только косвенное указание на образование азосоединения, но прямого подтверждения нам получить не удалось.

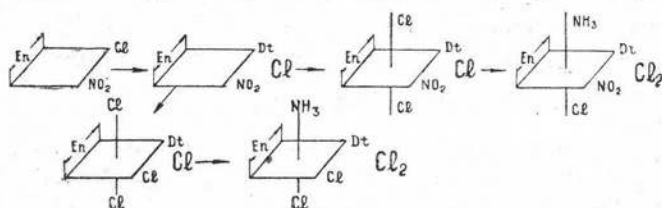
0.1044 г потеряли в весе 0.0082 г дали $\text{Pt} = 0.0422$ г; $\text{H}_2\text{O} = 3.06\%$; $\text{Pt} = 41.69\%$
(считая на безводную соль); теория H_2O (одна молекула) $= 3.68\%$; $\text{Pt} = 41.52\%$
0.1034 г потеряли в весе 0.0079 г и дали $\text{Pt} = 0.0401$ г; $\text{H}_2\text{O} = 7.64\%$; $\text{Pt} = 41.98\%$; теория
 H_2O (две молекулы) $= 7.11\%$; теория $\text{Pt} = 41.52\%$
0.1823 г потеряли в весе 0.0105 г; $\text{H}_2\text{O} = 7.93\%$; теория $= 7.11\%$
0.1563 г дали 0.1796 г AgCl ; $\text{Cl} = 28.34\%$; теория $= 28.02\%$
0.1256 „ „ 0.1445 г AgCl ; $\text{Cl} = 28.45\%$; теория $= 28.02\%$
0.1181 „ „ 8.8 куб. см N_2 при $t = 14.4^\circ$ и $\text{H} = 743$ мм; $\text{N} = 8.45\%$; теория $= 8.31\%$

Свободный хлор дает слишком высокую цифру тоже видимо вследствие адсорбции, так как хлористое серебро выпадает желтого цвета. Что слишком высокое содержание свободного хлора вызывается адсорбцией ясно из измерения электропроводности, давшего вполне нормальные цифры для бинарного электролита. От времени электропроводность возрастает довольно значительно

$v =$	200	400	500	700	1000	2000	4000
$\mu =$	93.8	96.01	97.5	99.8	102.2	105	106

Попытка замещения одного внутрисферного хлора в $\text{EnDtCl}_3\text{PtCl}$ на нитрогруппу с целью перейти к энантиоморфной конфигурации окончилась ничем. Наблюдалось лишь выделение окислов азота, иногда получалась обратно исходная соль, иногда смесь плохо кристаллизующихся веществ, но никаких признаков замещения хлора на нитрогруппу обнаружить не удалось. Несколько более определенные результаты получились при обработке аммиаком; получились белые кристаллы хорошо растворимые в воде, по анализу отвечающие смешанному тетрамину. Но этот тетрамин теоретически энантиоморфный, оказался неудобным для разделения на антиподы, и мы отказались от попытки его расщепления. Возможно, что затруднения при получении более сложных конфигураций, содержащих диэтиламин, зависят от большой редуцирующей способности последнего. Очень резко это свойство диэтиламина выступило, когда мы

подействовали диэтиламиноом на неэлектролит $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$. Диэтиламин, вместо того, чтобы заместить один хлор и дать граневый триамин изомерный описанному на стр. 35, дал восстановление до двухвалентной платины, причем получился довольно чистый двухвалентный нитрохлорид EnNO_2ClPt . Этот нитрохлорид вместо теоретических 57.97% содержал 57.37% платины. Очевидно, при попытках введения нитрогруппы во внутреннюю сферу диэтиламиновых комплексов могло произойти частичное отщепление свободного диэтиламина, который, действуя редуцирующе, давал пеструю смесь продуктов, затрудняющую кристаллизацию, и тем самым способствуя получению неопределенных результатов. Совокупность наблюдаемых превращений можно резюмировать следующей таблицей (фиг. 1). Геоме-



Фиг. 1.

трическое строение дается предположительно. Для двух крайних соединений возможна оптическая деятельность.

ВЫВОДЫ

- 1) Диэтиламин способен заместить хлор в этилендиамин-нитро-хлор-платине.
- 2) Реакции окисления до четырехвалентной платины протекают нормально.
- 3) Изолировать азосоединения не удалось.
- 4) Не оказалось возможным ввести нитрогруппы в диэтиламиновые комплексы четырехвалентной платины.

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1932 г.).