

Совместно с

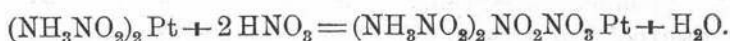
И. И. ЧЕРНЯЕВ и Л. Ю. ГЕННИНГ

О НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

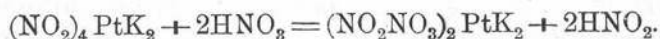
Статья XIII

РЕАКЦИЯ НИТРОВАНИЯ

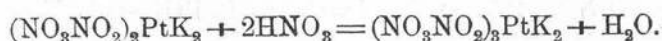
В предыдущей работе одного из нас было показано, что обычно циссоединения двухвалентной платины нитруются по примерной схеме:



В настоящей работе мы перешли к изучению действия азотной кислоты на другие типы соединений с целью выяснить вопрос: действует ли азотная кислота всегда одинаковым образом, распадаясь при окислении двухвалентного комплекса на нитрогруппу и гидроксил или мы имеем в общем случае более сложную картину. Простое взаимодействие с азотной кислотой по схеме приведенной выше мы нашли лишь для платонитрита калия. При обливании азотной кислотой (т. 42) взятой в двойном от веса количестве комплекса, получается густая темносиняя окраска, переходящая в зеленую при нагревании. Происходит обильное выделение окислов азота. Платонитрит медленно растворяется, а потом выпадает объемистый мелкокристаллический желтый осадок, который мы отфильтровывали через стеклянный фильтр и, после достаточного удаления азотной кислоты отсасыванием, промывали спиртом. Выход около 80% теории. Состав этого осадка точно отвечает формуле $(\text{NO}_2\text{NO}_3)_3\text{PtK}_2$. Очевидно в первую фазу происходит замещение двух подвижных нитрогрупп платонитрита остатками азотной кислоты сопровождающееся выделением окислов азота по уравнению:



Затем нитратонитроплатина реагирует нормальным путем еще с двумя молекулами азотной кислоты по уравнению:



Реакция протекает по одним и тем же уравнениям и на холоду и при нагревании, так как получаются одни и те же аналитические

данные и осадок имеет один и тот же вид и свойства в обоих случаях. Анализы на калий и платину мы производили путем нагревания комплекса с серной кислотой. По удалении избытка серной кислоты взвешивали сумму сернокислого калия и платины, затем отмывали горячей водой сернокислый калий и взвешивали платину. Разность весов тигля до и после промывания давала нам вес сернокислого калия, откуда и вычислялось процентное содержание калия. Кристаллизационной воды нет, так как при нагревании до 120°C комплекс не дает убыли в весе.

0.1001 г дали 0.0641 г $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ и 0.0326 г Pt; Pt = 32.57%; теория = 32.67%;
 K = 14.12%; теория = 13.09%
 0.1368 г дали 0.0864 г $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ и 0.0451 г Pt; Pt = 32.96%; теория = 32.67%;
 K = 13.52%; теория = 13.09%
 0.1110 г дали 13.6 куб. см N_2 при $t = 18.1^{\circ}$ и $H = 755.8$ мм; $N = 14.00\%$; теория = 14.06%

Электропроводность измеренная в первый момент дала цифру отвечающую тройному электролиту, но возрастание ее величины идет настолько быстро, что уже через несколько минут получают очень большие значения, значительно превышающие нормы четверного электролита. Раствор нитронитрата в воде имеет ясно кислую реакцию, указывающую на гидролиз. При растворении нитронитрата в небольшом объеме воды, для чего требуется нагревание, после нескольких дней стояния раствора на холоду выпадает слегка желтый кристаллический осадок состава $(\text{NO}_2\text{NO}_3)_2\text{NO}_2\text{ONPtK}_2$. Выхода этого вещества не очень значительны: из 2 г нитронитрата получилось 0.14 г гидроксосоли:

0.1309 г дали 0.0875 г $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ и 0.0462 г Pt; Pt = 35.29%; теория = 35.33%;
 K = 14.15%; теория = 14.15%
Найденно, %: *З. Рассчитано, %:*
 (K =)

Если раствор платонитрита в азотной кислоте греть очень долгое время (сутками), то раствор принимает более темнокрасную окраску. При стоянии такого раствора из него выпадает нитронитрат описанный выше, и в растворе, повидимому, остается азотнокислая платина, но при упаривании раствора с целью выделить эти азотнокислые соединения нам не удалось ничего добиться, так как раствор превращался в тягучую клейкую массу. Что нитронитрат содержит три нитрогруппы нам удалось доказать нагреванием его с 10% соляной кислотой, — реакция течет точно по уравнению:



Для опыта мы брали 1 г нитронитрата и растворяли при постепенном нагревании в 3 куб. см соляной кислоты. После охлаждения

Ранее полученный Везе

выпадает яркожелтый крупнокристаллический осадок хлоронитрата¹ $(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{PtK}_2$, который для анализа промывался спиртом.

0.1004 г дали 0.0716 г $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ и 0.0380 г Pt; Pt = 37.85%; теория = 37.70%;
K = 14.94%; теория = 15.10%

0.1944 г дали 0.1589 г AgCl; Cl = 20.23%; теория = 20.55%

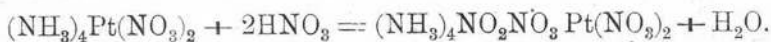
0.1786 " " 12.2 куб. см N_2 при $t = 17.3^\circ$ и $H = 758.0$ мм; N = 7.88%; теория = 8.11%

Определение азота по методу описанному ниже (см. таблицу) дало 8.06% и 8.09%. Электропроводность вполне отвечает пределам для тройного электролита и остается совершенно постоянной при всех разбавлениях в течение двух суток.

$v = 100$	200	400	500	1000	2000	4000	^{1/10016} 273.8 см ⁻¹ см ²
$\mu = 237.6$	246	248	256.8	263.8	269		

Хотя мы приписываем нитронитрату и нитрохлориду граневую конфигурацию, однако подтверждения этой конфигурации путем перехода к аминным соединениям платины нам получить не удалось. Замещение аммиаком дает продукты неопределенного состава, из которых нам не удалось выделить что-нибудь индивидуальное. Этилендиамин дает редукцию до двухвалентной платины и характерный осадок неэлектролита $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, содержащий 55.80% платины вместо теоретических 56.20%.

При действии азотной кислоты на хлороплатинит калия вместо ожидаемой по теории соли $\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Cl}_4\text{PtK}_2$, получился в большом количестве осадок хлороплатината калия и в растворе неразделимая смесь каких-то нитронитратопроизводных. Миграция хлора, направляет реакцию не в сторону нитрования, а в сторону хлорирования, осложняя течение реакции до такой степени, что разобраться в получающихся продуктах очень трудно. Подобные же результаты получились и с мононитритом $\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{PtK}_2$ и с солью Везе $(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtK}_2$. Мы перешли поэтому к соединениям, не заключающим в своем составе хлора, именно к нитрату первого основания Рейзе $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Оказалось, что и в этом случае нитрование идет очень своеобразным путем и не выражается простой схемой



Уравнение действия азотной кислоты на нитрат Рейзе может быть (предположительно) написано следующим образом:



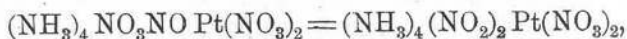
Нитрозонитрат второй половины уравнения выпадает всегда в смеси со своим изомером $(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, от которого он может быть отделен.

¹ Ранее полученного Везе.

следующей процедурой: голубой осадок, получающийся при стоянии нитрата Рейзе с азотной кислотой промывается охлажденной водой. Получается темносиний фильтрат и зеленоватожелтый осадок на фильтре; к фильтрату прибавляется небольшое количество азотной кислоты, сразу же выпадает интенсивно синий кристаллический осадок. Высушенный в эксикаторе осадок имеет следующий состав:

0.1739 г дали 0.0707 г Pt; Pt = 40.66%
 0.1186 " " 0.0432 г Pt; Pt = 40.83%; теория = 40.73%
 0.0996 " " 20.8 куб. см N₂ при t = 19.0° и H = 760.5 мм; N = 23.90%
 0.0952 " " 19.2 куб. см N₂ при t = 18.5° и H = 767.5 мм; N = 23.36%; теория = 23.37%

Эта синяя соль в сухом виде может храниться неопределенно долго не меняя своего цвета и свойств, но в растворах она чрезвычайно нестойка, особенно при повышении температуры. Если облить сухую соль горячей водой, то она распадается, выделяя окислы азота. При действии аммиака выделяется азот и получаются производные первого основания Рейзе. Перекись водорода каталитически разлагается синей солью. При постепенном нагревании с водой она переходит без заметного выделения газа в почти бесцветную соль, менее растворимую в холодной воде чем синяя соль. Эта бесцветная соль имеет в точности тот же состав, что и синий изомер, но ни горячая вода, ни перекись водорода не дают никакого заметного выделения газа. Если реакции синей соли указывают на наличие какой-то нестойкой группы, которую мы предположительно принимаем за нитрозил,¹ то белая соль ведет себя как обычные нитропроизводные и реакция перехода синей соли в бесцветную может быть изображена уравнением:



т. е. нитрозонитрат переходит в динитро-соединение. Это бесцветное динитро-соединение кристаллизуется в довольно крупных прекрасно образованных призмах и может быть легко очищено перекристаллизацией. Сырая соль содержит несколько больше азота, очищенная совершенно отвечает требованиям теории.

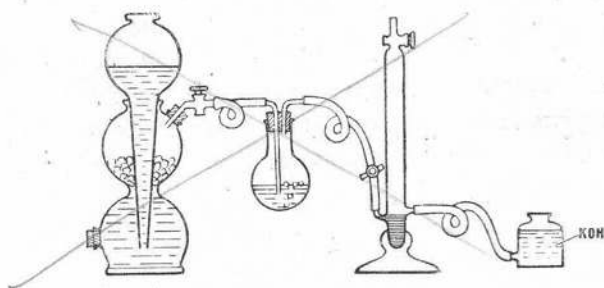
0.1035 г дали 0.0421 г Pt; Pt = 40.77%; теория = 40.73%
 0.0926 " " 0.0391 г Pt; Pt = 40.48%; теория = 40.73%
 0.0790 " " 18.1 куб. см N₂ при t = 17.5° и H = 741.2 мм; N = 25.76%; теория = 23.37%
 0.560 г дали 11.4 куб. см N₂ при t = 16.8° и H = 753 мм; N = 23.31%; теория = 23.37%

К сожалению ни из синей, ни из бесцветной соли нам не удалось получить никаких определенных производных, относящихся к четырех-

¹ Мы считаем, что в данном случае эта изомерия никоим образом не может быть отнесена к типу геометрической изомерии.

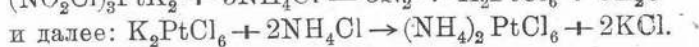
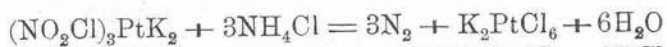
валентной платине, ни при обработке их аммиаком, ни при воздействии соляной кислотой. Получаются смеси нескольких веществ и хлор, вступающий в комплекс, так же как и аммиак не дает никаких рациональных отношений с содержанием платины. Попытка получения чистых сульфатов тоже не дала определенного результата, получилась смесь также не имеющая рационального состава. Желание несколько развить полученные результаты путем перехода к аммиачным производным побудило нас получить аммонийную соль кислоты Везе $(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}(\text{NH}_4)_2$. При обработке калийной соли этой кислоты хлористым аммонием мы заметили выделение газа и образование желтого осадка, оказавшегося чистым хлороплатинатом аммония.

0.1021 г дази 0.448 г Pt, Pt = 43.88% ; теория для $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: Pt = 43.98%,
 0.1073 " " 0.2026 г AgCl; Cl = 46.71%; Cl = 47.93%



Фиг. 1.

Вместо обмена иона калия на ион аммония реакция пошла количественно по уравнениям:



Легкость с которой выделялся азот из столь прочного нитросоединения, переносающего без особых изменений обработку избытком соляной кислоты навела нас на мысль, что эта реакция нитросоединений с хлористым аммонием может оказаться общей реакцией для всех нитросоединений платины, независимо от их строения конфигурации, и валентности платины. Полноту реакции мы решили контролировать по объему выделяющегося азота, для чего применили установку изображенную на фиг. 1, которая как оказалось может служить для аналитического определения азота, связанного с платиной в виде нитрогруппы.

В круглодонный баллон из стекла „Ругех“, емкостью в 100 куб. см мы помещали навеску исследуемого комплекса (от 0.1 г до 0.2 г) и приливали туда же 10 куб. см насыщенного раствора хлористого аммония. Горлышко баллона затыкалось резиновой пробкой, сквозь которую проходили две стеклянные трубки, одна из них доходящая почти до дна

соединялась вакуумной резиновой трубкой с источником углекислого газа (аппарат Киппа), а другая, коротенькая, посредством такой же резины присоединялась к аппарату для собирания азота (Шиффа). Аппарат Шиффа заполнялся 30% раствором едкого кали. Сначала сильной струей углекислоты вытеснялся из прибора воздух, а затем раствор хлористого аммония подогревался до кипения на электрическом нагревателе (Бабо). До тех пор, пока не кончалось выделение азота. Конец реакции определялся так же, как при определении азота по Дюма, т. е. по уменьшению пузырьков газа. Сначала мы кипятили раствор почти до полного удаления воды и опасались нагревать до появления паров хлористого аммония, считая, что восстановление платины до металла или до двухвалентного состояния поведет к выделению избыточного азота. Опыт однако показал, что если не нагревать до улетучивания хлористого аммония то цифры содержания азота иногда получаются слишком низкие. Поэтому цифры таблицы сильно разнящиеся от теории, указывают не на принципиальные ошибки метода, а просто на невыработанность методики определения и эти расхождения с теорией чаще всего наблюдаются в начале таблицы и постепенно исчезают по мере того как мы приспособились к условиям нагрева. Во всяком случае даже самые неточные определения позволяют иметь определенное суждение о числе нитрогрупп.

Из прибора Шиффа азот переводился в азотомер с делениями до 0.1 ^{мл} куб.-см, где и производился отсчет объема и температуры. Благодаря тому, что реакция дает двойной объем азота, находящегося в виде нитрогруппы, все ошибки опыта делятся пополам и на точности определения сравнительно мало сказывается газ растворенный в воде и те случайные примеси газов, которые обычно находятся в мраморе, а кроме того навеску комплекса можно брать относительно малую.

Приводим в исторической последовательности таблицу полученных нами данных. Из сравнения состава солей с данными определения видно, что на точность определения не влияет геометрическое строение комплекса, азот находящийся в комплексе в аминной форме, наличие циклов, валентность атома платины и вообще природа центрального атома, так как иридиевые и родиевые комплексы дали результаты ничуть не худшие платиновых соединений. Помехой при определении азота служит содержание в комплексе азотной кислоты. Данных полученных нами для соединений, содержавших азотнокислый остаток мы не приводим потому что получается, как и можно было ожидать, избыток азота, но этот избыток для одной и той же соли для двух определений сильно разнится по величине, а следовательно, нельзя ввести при определении нитрогрупп поправку на нитрат. Если же сравнивать разные азотно-

15
Мы сделали часть определений на обычной газовой горелке, но электрическое нагревание удобнее из-за большей равномерности подогрева.

кислые соли, то расхождения в определениях становятся настолько большими, что нельзя составить даже предварительного суждения о числе нитрогрупп, входящих в состав комплекса.

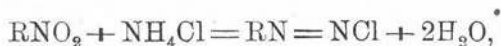
Состав комплекса	На- веска	v	t	H	% N	Теория %	Ошибка опреде- ления в %
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	0.1409	16.1	14	750.1	6.70	8.06	-1.36
	0.0994	12.3	15.1	755.3	7.28	8.06	-0.78
$(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtK}_2$	0.1409	13.4	15.1	755.3	5.60	6.42	-0.82
	0.1253	13.3	15.8	738.1	6.09	6.42	-0.33
$(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{PtK}_2$	0.0595	8.5	17.6	732.5	8.09	8.11	-0.02
	0.1097	15.4	17.5	787.6	8.06	8.11	-0.05
$\text{EnC}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{NO}_2)_2\text{ClPt}$	0.1000	11.3	15.7	733.5	6.45	6.56	-0.11
	0.0447	5.3	16.8	732.2	6.60	6.56	+0.04
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPtOH}$	0.0454	8.8	17.1	736.6	11.05	10.45	+0.60
	0.1076	18.0	18.0	738.2	9.53	10.43	-0.90
$\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	0.0506	8.9	19.2	740.5	10.01	10.43	-0.42
	0.0836	8.6	20.2	752.4	5.93	6.31	-0.38
$(\text{PyNO}_2)_2\text{Pt}$	0.0840	9.4	18.0	753.7	6.51	6.31	+0.20
	0.2286	14.7	19.4	758.3	3.74	3.65	+0.09
$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$	0.1312	9.1	19.0	758.7	4.04	3.65	+0.39
	0.1383	8.2	18.0	729.4	3.33	3.51	-0.18
$\text{NO}_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{PtCl}$	0.2082	12.7	520.6	741.0	3.49	3.51	-0.02
	0.1802	9.8	20.0	741.6	4.27	4.26	+0.01
$\text{NO}_2(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}$	0.1385	9.2	22.0	735.6	3.71	3.69	+0.02
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	0.1163	17.4	18.0	740.0	8.54	8.72	-0.18
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	0.1676	25.4	18.0	740.2	8.66	8.72	-0.06
$\text{K}_3[\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$	0.1076	9.3	18.0	761.7	5.08	4.98	+0.10
	0.1089	8.9	18.6	761.1	4.79	4.98	-0.19
$\text{K}_3[\text{IrCl}_5\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$	0.2161	9.0	18.4	761.3	2.44	2.54	-0.10
	0.1447	6.6	17.9	761.6	2.68	2.54	+0.14
$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	0.0633	19.1	18.4	756.2	16.30	16.94	-0.64
	0.0798	22.1	18.4	756.7	16.15	16.94	-0.79

приведенная в

Последняя соль таблицы — калийный нитрит родия, давший довольно значительную ошибку, оказался не совсем чистым. Он давал совершенно ясную реакцию на хлор, поэтому мы проверили содержание в нем азота по обычному методу Дюма, оно оказалось равным 16.05%, т. е. практически совпадающим с нашей цифрой. В отличие от метода Дюма предлагаемый нами способ обычно дает как видно из графы ошибок, значения для азота пониженные против теории. Мы надеемся,

что в очень многих случаях, в комбинации с методом Дюма, наш способ может принести пользу, так как он позволяет совершенно резко отличить азот нитрогруппы от обычного аминного азота. Во всяком случае каждое лишнее аналитическое определение состава комплекса придает гораздо больше уверенности при их исследовании.

Пока мы еще не приступали к выяснению механизма реакции. В качестве совершенно предварительного предположения, но очень вероятного, мы считаем что реакция идет по типу диазотирования, выражаемому уравнением:



но разумеется возможны и другие схемы течения этого процесса. В пользу этого предположения мы можем привести тот факт, что нитрогруппы четырехвалентной платины выделяют азот все-таки достаточно легко, хотя эти же нитрогруппы не дают никаких признаков способности к реакциям замещения, что указывает на способность нитрогруппы реагировать с хлористым аммонием не отрываясь от центрального атома. С другой стороны, транс динитроплатина дала при определении азота резкий скачок в скорости выделения газа. Пока выделялся азот из первой нитрогруппы, пузырьки газа выделялись очень быстро, а вторая половина азота выделялась уже гораздо медленней. Очевидно, в этом случае реакция сначала шла через предварительное замещение нитрогруппы хлором, а дальше либо потекла по схеме диазотирования без отрыва от центрального атома, либо по схеме предварительного замещения, но с сильно пониженной скоростью процесса замещения.

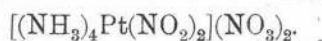
Небезынтересно то, что кипячение нитросоединений с хлористым аммонием ведет к замещению нитрогруппы на хлор без изменения конфигурации комплекса. Из транс диамин динитроплатины $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ получилась соль второго основания Рейзе $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, имеющая тоже транс-конфигурацию. Из цис динитроплатины $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ получилась соответственно цис соль Пейроне $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{Pt}$. Еще раз подтвердилась большая инертность геометрической конфигурации платиновых комплексов и принадлежность цис динитрита к цис ряду, а транс динитрита к ряду транс была доказана реакцией непосредственного перехода к соответственным хлоридам. Этот метод диазотирования мог бы служить общим методом для удаления нитрогрупп из комплексного соединения, но помехой для использования его с препаративной целью сильно мешает большой избыток хлористого аммония. Удастся после реакции выделить только хлориды, обладающие малой растворимостью. Отделение от хлористого аммония сильно растворимых хлоридов представляет чрезвычайно большие экспериментальные трудности.

Настоящая работа выполнена на средства Комитета по химизации СССР.

ВЫВОДЫ

1) При нитровании хлороплатинитов, смешанных хлор-нитроплатинитов и тетраминов двухвалентной платины реакция течет более сложно чем для цис-неэлектролитов платины.

2) Получены два изомерных соединения формулы



3) Найден общий способ количественного определения азота, связанного с платиной в виде нитрогруппы.

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1932 г.)