

О некоторых комплексных соединениях хлори- стой платины с аминоацеталем.

Л. А. Чугаев и Б. П. Орелкин¹.

Составил Э. Фрицман.

Из классических исследований Клеве и Иергенсена известно, что образуется одно и то же соединение, если подействовать каким-нибудь амином «A» на соль типа „платосемиамина“ $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{a}$, соответствующую другому амину a , или обратно, если подействовать аммиаком на соль семиамина $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{A}$.

Между тем Иергенсен указал² на одно единственное исключение из этого правила, которое казалось твердо установленным. Ему удалось получить два различных вещества, исходя 1) из аммиака (a) и соли типа семиамина, соответствующей диметиламину, $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NHCl}_2]$ (соль Кэфэда) и 2) из диметиламина (d) и соли Пейроне $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2]$. Обе соли, получаемые двумя названными путями, очень плохо поддаются изучению.

Иергенсен получил их следующим образом: в первом случае, соль Кэфэда (10 г) растворялась в водном аммиаке при нагревании на водяной бане, фильтровалась, выпаривалась при обыкновенной температуре до густого сиропа, который мало-по-малу застывал в бесцветную, лущистую, кристаллическую массу, состава $\text{Ptd}_2\text{a}_2\text{Cl}_2$; соль эту обозначим через A. Во втором случае, 10 г хлорида Пейроне, аналогично предыдущему, растворяют в 40 куб. см воды + 30 куб. см 30% раствора диметиламина до обесцвечивания жидкости, фильтруют, выпаривают до сиропа, только над серной кислотой, застывающего в массу из довольно крупных, плохо образованных табличек, состава $\text{Pta}_2\text{d}_2\text{Cl}_2$; соль обозначим через B.

В виду опасения, что эти соли, если и не идентичны, способны легко переходить друг в друга, Иергенсен не подверг их очистке, тем более, что исходил из чистых веществ и полу-

¹ Работа выполнена в неорганической Лаборатории Ленинградского Университета в 1912 г. Ср. С. р., 155, 1021—1023.

² Zeits. f. anorg. Chem., 48, 374, 1906.

чил обе соли очень простой операцией. Для их характеристики Иергенсен изучил их различное отношение к некоторым реагентам, а также легко получаемые в чистом виде хлороплатиниты этих солей.

Так, 10% раствор соли А с 10% раствором КJ дает лишь после 12—24 ч. стояния желтые, видимые простым глазом листочки, под микроскопом состоящие из зубчатых иголочек. Соль В в тех же условиях дает почти тотчас желтый порошковатый осадок, исходящий из микроскопических остроконечных иголочек.

С другой стороны, свеже приготовленный на ходу раствор соли А с K_2PtCl_4 дает съможно-красный осадок из 4—6-граных игл, не дихроичных, мало растворимых в воде, при 97° теряющих следы влаги. Но постоявший несколько дней раствор соли А дает с K_2PtCl_4 длинные, тонкие иглы карминово-красного цвета, дихроичные, легче растворимые и при 97° теряющие 2,61—2,71% воды (1 мол. = 2,67%), а при стоянии под жидкостью скоро (максимум 48 ч.) переходящие в большие съмально-красные кристаллы с присущими им свойствами. Соль В в тех же условиях дает лишь красные, только что описанные иглы; если повторить опыт и оставить иглы под жидкостью, то и по истечении даже нескольких месяцев они не переходят в съмально-красные. Но если съмально- и карминово-красную соль, полученную из А, перекристаллизовать в указанных Иергенсенем условиях, то получаются карминово-красные иглы, после нескольких дней стояния в маточном растворе переходящие в съмально-красные. При перекристаллизации в тех же условиях комплексной соли, из В получаются красные иглы, лишь при долгом стоянии (10—12 суток), да притом весьма неполно переходящие в съмально-красные.

Чтобы исключить возможное предположение, что красное производное В есть водное, а съмальное производное А — безводное, Иергенсен определил их растворимость, которая оказалась различной: получились две кривые растворимости в виде двух почти параллельных прямых линий, что указывает на существование двух различных солей, изомеров.

Нам казалось интересным проверить, встречается ли эта странная изомерия, по природе своей весьма деликатная и установленная всего лишь один раз сравнительно мало надежным путем, также и среди других аминовых производных платины.

Это и есть та главная цель, с какою мы предприняли изучение платиновых производных аминоацетала, смешанных с аммиаком и другими аминами. Здесь мы сообщим несколько предварительных результатов.

При выборе объектов мы руководствовались предположением, что появлению указанной Иергенсеном изомерии в особенности должна благоприятствовать глубокая разница между обоими аминами, входящими в состав смешанной соли.

К разбавленному раствору хлороплатината калия (5 г соли на 50 кб. см воды) прибавлено 3,85 г аминоацетала (т.-е. 20% избытка против теории). Уже по истечении пяти минут появилась муть и после 12 часов стояния раствор обесцвенился, а в осадке получилось желтое кристаллическое вещество, с буроватыми пятнами, представлявшими следы осмоловшегося аминоацетала. Осадок был отфильтрован, промыт водой и небольшими количествами спирта и эфира для удаления осмоловшегося аминоацетала. Полученное таким путем вещество очищено перекристаллизацией из горячего спирта. Вещество представляет собою длинные иглы винно-желтого цвета, показывающие т. пл. 133° , довольно хорошо растворимые в большинстве органических растворителей (хорошо — в хлороформе, метиловом и этиловом спирте, немного — в эфире и водном аминоацетале).

Анализ кристаллов дал:

0,1327 г вещества дали 0,0488 г Pt;

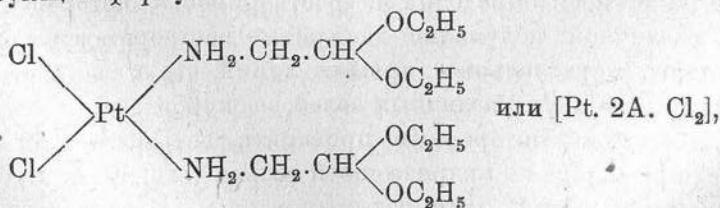
0,1393 г „ дали 6,56 куб. см N при 23° и 757,5 мм.

Для $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$:

вычислено: Pt 86,65%; N 5,26%;

найдено: Pt 36,67%; N 5,29%.

Судя по способу получения и по результатам анализа, данное соединение может быть только солью типа семиамина, соответствующей формуле:



где А обозначает аминоацеталь.

По теории А. Вернера, вещество такого строения является неэлектролитом. Измерение молекулярной электропроводности, предпринятое нами в метилово-спиртовом растворе, вполне подтвердило это предположение: при $\nu = 100$, $\mu = 0,78$, а при $\nu = 1000$, $\mu = 2,35$.

Азотно-серебряная соль весьма трудно осаждает хлор из этого соединения в спиртовом растворе.

Криоскопические определения указывают на то, что данное вещество в бензольном растворе в сильной степени полимеризовано. Для раствора 2,3 г вещества в 100 г бензола наблюдалась депрессия $0,057^\circ$; найдено $M = 2926$, вместо вычисленного $M = 532$. Аналогичное наблюдается и для бромистого этилена. При растворе 0,9 г вещества в 100 г дибромэтилена депрессия $\Delta = 0,053^\circ$, откуда найдено $M = 2038$.

Попытка перекристаллизовать соединение $[Pt.2A.Cl_2]$ из горячей соляной кислоты окончилась неудачей: получилось аморфное бурое вещество, анализ которого дал содержание платины в 48,74% и 50,14%, что близко подходит к содержанию платины в диамино-ацетальдегид-дихлорплатине (52,97%); при попытке очистить это вещество, последнее почти мгновенно осмолилось.

Одновременно с желто-окрашенным веществом образуется и другое соединение, бесцветное, очень хорошо растворимое в воде и которое остается в растворе при вышеописанной реакции получения первого. Второе вещество растворяется также в спирте, эфире, хлороформе. При медленном испарении его растворов, оно выделяется в виде красивых псевдотетрагональных кристаллов, плавящихся при $130,5^\circ$.

Вещество это может быть также получено действием амино-ацетала на первое (желтое) соединение в водной среде.

Анализ его дал:

0,1138 г вещества дали 0,278 г Pt.

Для $PtCl_2 \cdot 4 C_6 H_{15} O_2 N$:

вычислено: Pt 24,42%;

найдено: Pt 24,45%.

Реакция образования и результаты анализа показывают, что этому соединению следует приписать формулу $[Pt4A]Cl_2$, тем более, что весь хлор, заключающийся в рассматриваемом соединении, нацело осаждается при непосредственном действии азотно-серебряной соли в метилово-спиртовом растворе.

Выход второго хлорида находится в зависимости от примененного избытка аминоацетала.

Если на второй хлорид подействовать хлороплатинитом калия в 10% водной среде, то получается соль состава $[Pt4A] PtCl_4$, состоящая из двух комплексных ионов, аналогично зеленой соли Магнуса, в виде розового осадка, довольно трудно растворимого в метиловом спирте. При перекристаллизации из метилового спирта получены шелковисто-перистые сростки с темп. плавл. 137° (по записям Б. Орелкина; во французской заметке 127°). Анализ сростков дал:

- 1) 0,0890 г вещества дали 0,0327 г Pt;
- 2) 0,1689 г " " 0,0623 г Pt.

Для $Pt_2 \cdot 4(C_6H_{15}O_2N)Cl_4$:

вычислено: Pt 36,65%;

найдено: Pt 1) 36,74%,

2) 36,89%.

Описанная соль образует мелкие иглы розового цвета. Она не реагирует с хлоридом I Рейзе, как большинство других хлороплатинитов, но весьма любопытен тот факт, что обратная реакция имеет место: зеленая соль Магнуса изменяет свой цвет и становится розовой, если на нее подействовать водным раствором хлорида тетрамин-ацеталь-платины, при чем происходит следующая интересная реакция обмена:



Определение молекулярной электропроводности соединения $[Pt4A] PtCl_4$ в метилово-спиртовой среде дало результаты, согласные с вышеупомянутой формулой, которую мы приняли для этого вещества: при $\nu = 2000$, $\mu = 79,7$ (при 25°).

Чтобы получить оба изомера, соответствующие формуле $(Pt2A \cdot 2NH_3) Cl_2$, мы действовали при обыкновенной температуре двояким образом: 1) раствор из 0,9 г хлорида $[Pt2ACl_2]$, 2 куб. см 25% водного аммиака и 20 куб. см воды взбалтывался в течение 2—3 недель до полного растворения; 2) раствор из 1 г соли Пейроне, 1 г аминоацетала и 30 куб. см воды взбалтывался в течение 3 недель до полного растворения.

В обоих случаях растворы были выпарены над серной кислотой в вакууме, причем в осадке получены стекловидные вещества, которые после промывания эфиром превратились в белую порошковатую массу с т. пл. 127° . Эти камедеподобные вещества не могли быть выделены в кристаллическом

состоянии. Многократные анализы обоих веществ в результате дали содержание Pt в пределах 32,90—34,2% (по теории: для безводного хлорида 34,46%, для хлорида с одной мол. воды 33,40%). Определение молекулярной электропроводности в водной среде в обоих случаях дало: при $\nu = 100$, $\mu = 172$ и 181, при $\nu = 1000$, $\mu = 208$.

Чтобы охарактеризовать как-нибудь эти аморфные соединения, мы превратили их в соответствующие хлороплатиниты [Pt₂A. 2NH₃] PtCl₄, состав которых был подтвержден анализом:

- 1) 0,0813 г вещества дали 0,0882 г Pt;
- 2) 0,1058 г " " 0,0496 г Pt.

Для Pt₂. Cl₄. 2NH₃. 2C₆H₁₅O₂N:

вычислено: Pt 46,89%;
найдено: Pt 1) 46,99%,
2) 46,88%.

Мы не могли констатировать какой-либо разницы между обоими хлороплатинитами, полученными из обоих вышеупомянутых растворов: оба выделяются в виде микроскопических игл лилового цвета, оба нерастворимы ни в воде, ни в обычных органических растворителях и показывают одну и ту же темп. плавл. 151°. Отмеченная Иергенсеном изомерия в данном случае, повидимому, не имеет места. Одновременно с этими работами велись параллельные опыты с диметиламином и аминоацеталем. Раствор соли Кэфэда взбалтывался при обыкновенной температуре после прибавления аминоацетала; в аналогичных условиях взбалтывался раствор хлорида (Pt₂ACl₄) с диметиламином. В обоих случаях взбалтывание продолжалось в течение трех недель до полного растворения реагирующих веществ. После этого, оба раствора выпарены над серной кислотой в вакууме, в итоге чего получились густые сиропообразные остатки хлоридов, которые не давали осадков с хлороплатинитом и хлоропалладитом калия.

При действии бромной платины на продукт взаимодействия соли Кэфэда с аминоацеталем, получен оранжево-красный осадок с темп. плавл. 123°. Анализ этого осадка дал:

0,0762 г вещества дали 0,0246 г Pt, или 32,29%.

При действии же бромной платины на продукт взаимодействия диамино-ацеталь-дихлорплатины с диметиламином получен резиноподобный осадок черно-бурового цвета, очистка которого была невыполнима.