

## Комплексные соли органических красителей с серебром.

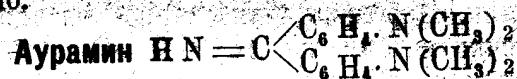
Органические красители, содержащие группу «амино» или группу «имино», суть замещенные аммиаки или аммонии, а потому, по аналогии с последними, можно предполагать, что они могут образовать комплексы с серебром.

Соединений этого рода в литературе не описано. Может быть при детальном поиске удастся найти только несколько отрывочных сведений.

Получить эти единения интересно не только для пополнения наших сведений о составе комплексных соединений серебра. Можно думать, что эти соединения будут не индифферентны к свету и потому могут найти себе применение при разработке фотографирования в естественных цветах. Кроме того, можно думать, что они могут иметь значение еще и как фармацевтические препараты<sup>1)</sup>.

Опыты были произведены с *аурамином, красным конго, феносафранином и хризоидином*.

Для всех вышеуказанных красителей комплексных солей с серебром в литературе не описано.



Аурамин, который употреблялся для опытов был частью получен в лаборатории, частью представлял собою продажный препарат хлористо-водородной соли аурамина с темп. пл. 264°.

**Действие AgNO<sub>3</sub> на HCl—аурамин.** В нагретый спиртовый раствор HCl—аурамина приливается в избытке водный раствор AgNO<sub>3</sub>. Сразу выпадал обильный осадок желтоватого цвета, на глаз, неясно кристаллический. Осадок отфильтровывался. Фильтрат, слегка окрашенный в желтый цвет, содержал избыток AgNO<sub>3</sub>,—он сливался в остатки серебра, т. е. при стоянии осадка не давал.

Высушенный осадок извлекался спиртом при нагревании (до кипения спирта). Из фильтрата, еще теплого, выпадало кристаллическое вещество желтого цвета с оранжевым оттенком. Под микроскопом оно представляло великоленно образованные прозрачные желто-зеленоватые кристаллы в форме призм.

В остатке, после извлечения этого вещества, получилось аморфное на вид вещество серо-желтоватого цвета.

В различных опытах кристаллическое вещество получалось то сразу совершенно однородным, то ясно загрязненным примесью другого вещества, под микроскопом, не кристаллического или неясно кристаллического.

Такое загрязненное вещество, при сжигании его в тигельке давало небольшой корочек серебра и получалось в том случае, когда брался водно-спиртовый раствор HCl—аурамина и дольше нагревался.

В случае загрязнения этим посторонним, содержащим серебро веществом, кристаллическое вещество очищалось повторной кристаллизацией из спирта, т. е. загрязняющее вещество в спирте растворялось труднее.

Растворы кристаллического вещества имеют горький вкус. Кристаллы плавятся при темп. 200°—210°. Темп. пл. 210° по видимому уже однородного

<sup>1)</sup> Chem. Centrbl. 1922 II, 1143.

вещества при дальнейшей кристаллизации понижается до 200°, причем несколько меняется цвет, переходя из оранжевого в лимонно-желтый.

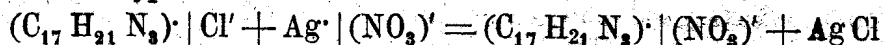
В растворе дифениламина в серной кислоте получается темносинее окрашивание.

При сжигании воздушно-сухого вещества с  $\text{CuO}$  получены следующие результаты:

1. Навеска 0,1690 грм. дала 0,3444 грм.  $\text{CO}_2$  и 0,1271 грм.  $\text{H}_2\text{O}$
2. Навеска 0,1711 грм. дала 0,3485 грм.  $\text{CO}_2$  и 0,1187 грм.  $\text{H}_2\text{O}$
3. Навеска 0,1170 грм. дала 17,5 к. см. азота, измеренного при 25° С. и 754,9 мм. давления.

Найдено:			Вычислено по формуле: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	2	3	
C — 55,58	55,54	—	55,72%
H — 8,35	7,70	—	7,10%
N — —	—	15,54	15,29%

Итак, полученное вещество по видимому есть гидрат азотно-кислого аурамина, который получается обменным разложением  $\text{HCl}$ —аурамина с  $\text{AgNO}_3$  согласно уравнению:



**Получение  $\text{HNO}_3$ —аурамина действием  $\text{HNO}_3$  на аурамин.** Для проверки,  $\text{HNO}_3$ —аурамин был получен действием  $\text{HNO}_3$  на свободное основание аурамина.

Свободное основание аурамина (аурамин) получалось действием едкого натра на  $\text{HCl}$ —аурамин. Перекристаллизованное из спирта, оно представляло лимонно-желтые листочки с темп. пл. 125°—128°.

К спиртовому раствору аурамина приливался слабый раствор  $\text{HNO}_3$ —тогда же выпадали оранжево-желтые кристаллы  $\text{HNO}_3$ —аурамина. Перекристаллизованная из спирта соль получала лимонно-желтый цвет и имела тем. пл. 200°. Под микроскопом—теже прозрачные желтые кристаллы, что и в первом опыте, только более короткие и толстые.

Растворы  $\text{HNO}_3$ —аурамина имеют горький вкус. С раствором дифениламина в серной кислоте—темно-синее окрашивание.

Таким образом вещество, получающееся действием  $\text{AgNO}_3$  на  $\text{HCl}$ —аурамин, по своим свойствам идентично с синтетически полученной азотно-кислой солью аурамина. Азотно-кислый аурамин в литературе не описан. Есть только указание, что хлористоводородный аурамин с  $\text{AgNO}_3$  не дает осадка хлористого серебра<sup>1)</sup>.

**Серебрянная соль аурамина из  $\text{HCl}$ —аурамина и  $\text{AgNO}_3$ .** В описанных выше опытах действия  $\text{AgNO}_3$  на хлористоводородный аурамин было указано, что при некоторых условиях опыта, азотнокислый аурамин получается загрязненным примесью другого вещества, содержащего серебро. Именно, если брать водно-спиртовой раствор  $\text{HCl}$ —аурамина и несколько дольше нагревать, то при приливании  $\text{AgNO}_3$  в различных опытах получался осадок, содержащий большее или меньшее количество вещества содержащего серебро. В некоторых опытах спирт извлекал одно лишь это вещество.

Опыт производился так: к горячему водно-спиртовому раствору  $\text{HCl}$ —аурамина приливался водный раствор  $\text{AgNO}_3$ —сразу выпадал осадок. Осадок отфильтровывался, высушивался и извлекался спиртом при кипячении. Остаток после кипячения со спиртом представлял аморфное вещество серо-желтоватого цвета ( $\text{AgCl}$  и примесь серебряной соли аурамина).

Из горячего спиртового фильтрата выпадало вещество желтого цвета в виде хлопьев (полное осаждение производилось водой). Под микроскопом хлопья представляли тонкие волоски, собранные в веерообразные пучки и

<sup>1)</sup> Chem. Centrbl. 1911. II. 140.

опишки. Попытка кристаллизовать это вещество показала, что каждый раз получается остаток серо-желтого цвета, нерастворяющийся в спирте при кипячении. Очевидно, при кипячении со спиртом происходит какое то изменение вещества (анализы этого остатка показали, что оно содержит несколько больше серебра, чем первоначальное). Под микроскопом этот нерастворяющийся в спирте остаток имеет тот же вид, что и часть растворившаяся. Та же и при плавлении.

Опыт видоизменялся еще так, что  $\text{HCl}$ —аурамин и  $\text{AgNO}_3$  сливались в условиях тождественных с вышеописанными, но затем осадок обрабатывался водным  $\text{NH}_4\text{OH}$  с целью растворить образовавшееся  $\text{AgCl}$ . Нерастворившаяся часть осадка при рассматривании под микроскопом представляла тонкие, короткие волоски, описанные выше. Высушенная, она кристаллизовалась из спирта, причем как и в предыдущих опытах часть ее при кипячении со спиртом изменялась в вещество нерастворимое в спирте.

Полученное как в том так и в другом случае вещество растворялось немного лучше в метиловом спирте и ацетоне.

Плавится оно при темп.  $170^\circ$ — $175^\circ$  с разложением, которое начинается с  $150^\circ$ — $155^\circ$ ; вначале разложения вещество по внешнему виду становится похожим на ту видоизмененную часть, которая получается при кипячении со спиртом. Реакции Бейльштейна на галоид не дает. С раствором дифениламина в серной кислоте получается темно-синее окрашивание.

Определения серебра дали следующие результаты:

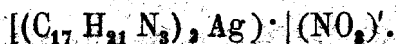
1. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ\text{C}$ . . . . .	0,1871	грм.
Остаток после прокаливании . . . . .	0,0287	»
2. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ$ . . . . .	0,1437	»
Остаток после прокаливании . . . . .	0,0220	»

При сжигании воздушно-сухого вещества с  $\text{CuO}$  найдено:

3. Навеска 0,1530 грм. дала $\text{CO}_2$ —0,3115 грм. и $\text{H}_2\text{O}$ —0,0800 грм.
4. Навеска 0,1498 грм. дала $\text{CO}_2$ —0,3063 грм. и $\text{H}_2\text{O}$ —0,0789 грм.

Найдено:				Вычислено по формуле:	
	1	2	3	4	$(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3$
C—	—	—	55,54	55,72	59,75%
H—	—	—	5,85	5,89	5,96%
Ag—	15,33	15,30	—	—	15,34%

Итак, при действии  $\text{AgNO}_3$  на хлористо водородный аурамин получает в известных условиях опыта комплексная серебрянная соль состава:



Синтез комплексной серебрянной соли действием аурамина (свободного основания) на  $\text{AgNO}_3$ . Опыт производится так: в спиртовому раствору аурамина приливается водный раствор  $\text{AgNO}_3$ . Тотчас же выпадает осадок серебрянной соли; через некоторое время осадок отфильтровывается, отмывается от свободного  $\text{AgNO}_3$  и высушивается. Это желтого цвета вещество, более плотное, чем описанная выше серебрянная соль, но как оказалось по анализам, идентичное с последней. Темп. пл.  $170^\circ$ — $175^\circ$ . С раствором дифениламина в серной кислоте дает темно-синее окрашивание.

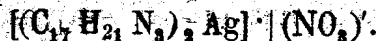
Определения содержания серебра дали следующие результаты:

1. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ$ . . . . .	0,1533	грм.
Остаток после прокаливании . . . . .	0,0234	»
2. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ$ . . . . .	0,1398	»
Остаток после прокаливании . . . . .	0,0218	»

Найдено:				Вычислено по формуле:	
	1	2			$(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3$
Ag—	15,26	15,59			15,34%

При кристаллизации из спирта этой соли получалась также картина, что и при серебряных солях, полученных действием HCl—аурамина на  $AgNO_3$ , — т. е. и в этом случае соль частью растворялась в кипящем спирте, выпадала затем при охлаждении раствора в виде тонких волосков, собранных в пучки; другая же часть претерпевала какое то изменение, переходя в нерастворимое состояние и приобретая серо-желтый цвет.

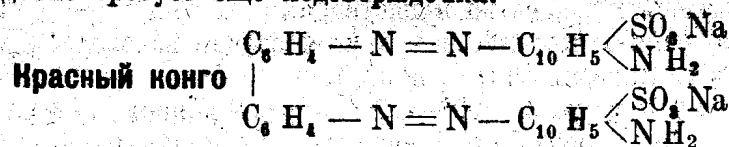
Итак, аурамин дает комплексную серебряную соль состава



Действием аммиачного раствора  $AgNO_3$  на хлористоводородный аурамин однажды удалось получить серебряную соль, по анализу, состава



Но это наблюдение требует еще подтверждения.



Препарат красного конго, употреблявшийся для опытов, был приготовлен в лаборатории.

Брался водный или водно-спиртовой раствор красного конго и сливался с водным раствором  $AgNO_3$  (1 мол. красителя на 3 мол.  $AgNO_3$ ). Сразу выпадал осадок (гель), очень медленно отсасывавшийся. Фильтрат, содержащий избыток  $AgNO_3$ , получался бесцветный. Осадок промывался сначала декантацией, затем на фильтре до полного удаления  $AgNO_3$ , и высушивался на воздухе. Он темно-коричневого цвета с очень высокой темп. плавления (при  $280^\circ$  вещество еще не плавится). В воде растворим, при кристаллизации образуя повидимому коллоидальный раствор. В спирте растворим мало.

Определения серебра дали следующие результаты:

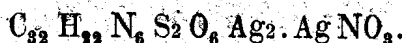
1. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ$ . . . . .	0,3761 грм.
Остаток после прокаливания . . . . .	0,1258 »
2. Навеска вещества, высушенного при $100^\circ$ . . . . .	0,2635 »
Остаток после прокаливания . . . . .	0,0915 »

Найдено:

Вычислено для:

1	2	$C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Ag_2$	$C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Ag_2 \cdot AgNO_3$
Ag — 33,4	33,72	24,95	31,37%

Повидимому состав полученной соли соответствует формуле:



Найденное несколько большее количество Ag объясняется тем, что исходный препарат не удалось совершенно освободить от NaCl, который употреблялся для высаливания красителя.

Опыт получения серебряной соли видоизменялся еще так: осаждение азотнокислым серебром красителя производилось не сразу всем количеством азотного для этой цели  $AgNO_3$ , а порциями в  $1/4$  всего нужного для опыта раствора  $AgNO_3$ . Этим приемом рассчитывалось очистить краситель от примеси NaCl, если последний находился в красителе.

Опыт производился так: в водному горячему раствору красителя приливалась первая  $1/4$  раствора  $AgNO_3$ —смесь нагревалась до кипения и фильтровалась.—На фильтре оставался незначительный остаток (AgCl). К горячему фильтрату приливалась вторая  $1/4$  раствора  $AgNO_3$ , смесь снова фильтровалась и т. д. пока не был прилит весь раствор  $AgNO_3$ .

Из горячих смесей при приливании 2-й, 3-й и 4-й порций  $AgNO_3$  осадка не выпадало и смесь после суточного стояния пришлось выпарить; осадок от выпаривания промывался водой декантацией и горячим спиртом на фильтре.

Определения серебра дали следующие результаты:

1. Навеска вещества, высушенного при 100° . . . . .	0,1902 грм.
Остаток после прокаливания . . . . .	0,0621 »
2. Навеска вещества, высушенного при 100° . . . . .	0,1626 »
Остаток после прокаливания . . . . .	0,0506 - »

Найдено:	Вычислено для формулы:
1      2	$C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Ag_2 \cdot AgNO_3$
Ag — 32,65 31,13	31,27%

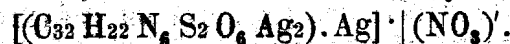
Наконец, опыт получения серебряной соли варьировался еще следующим образом. Раствор красителя осаждался сначала небольшой порцией  $AgNO_3$ , и затем нагретая смесь фильтровалась. На другой день холодный фильтрат полностью осаждался раствором  $AgNO_3$ . Сразу выпавший осадок промывался и сушился.

Определение серебра дало следующие результаты:

Навеска вещества, высушенного при 100° . . . . .	0,1705 грм.
Остаток после прокаливания . . . . .	0,0521 »

Найдено:	Вычислено по формуле:
1	$C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Ag_2 \cdot AgNO_3$
Ag — 30,56	31,27%

Из данных приведенных выше анализов следует, что полученное серебряное соединение красного цвета имеет повидимому следующий состав:



Т. е. сначала путем обменного разложения образуется серебряная соль двух сульфоновых групп, а затем — комплекс на счет одной из групп «амино».

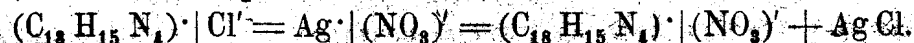
#### Феносафранин.

Исходным материалом для опытов служила хлористоводородная соль феносафранина:



**Действие  $AgNO_3$  на хлористоводородный феносафранин.** 1,5 грм. соли феносафранина растворялись в спирте при нагревании и к теплому раствору приливался водный раствор  $AgNO_3$  (на 1 мол. красителя бралось 2 мол.  $AgNO_3$ ). Сразу выпадал осадок. Отфильтрованный, отмытый и высушенный он извлекался спиртом при нагревании. Извлеченное спиртом вещество уже из горячего раствора выделялось в виде желатиноподобного осадка, который под микроскопом представлял собою сплетение очень тонких и дежных волосков. При прокаливании вещество давало следы серебра, а перекристаллизованное еще раз из спирта, остатка при прокаливании не давало. Раствор дифениламина в серной кислоте давал темно-синее окрашивание.

Повидимому, оно представляло азотнокислый феносафранин, образовавшийся реакцией обменного разложения:



Кроме азотнокислого феносафранина, легко растворяющегося в спирте, в этой реакции еще получаются: 2) вещество, содержащее серебро, растворяющееся в спирте труднее, чем  $HNO_3$  — сафранин; 3) неизвлекающийся спиртом остаток —  $AgCl$ .

**Действие  $AgNO_3$  на свободное основание феносафранина.** К спиртовому раствору свободного основания феносафранина приливался водный раствор  $AgNO_3$ . Сразу выпавший осадок отфильтровывался, промывался и сушился.

Перекристаллизовать из спирта его не удалось, т. к. оказалось, что при нагревании со спиртом он частично разлагается. Именно, при кипячении со

спиртом часть вещества растворилась и при охлаждении спиртового раствора выпала в виде желатинозного осадка, не содержащего серебра; остаток, не растворившийся в спирте, представлял собою комплексную серебряную соль сафранина.

Определение серебра дало следующие результаты:

Навеска вещества . . . . . 0,1819 грм.  
Остаток после прокаливании . . . . . 0,0523 »

Найдено:

Вычислено по формуле:

Ag — 28,75

$(C_{18}H_{14}N_4Ag)(NO_3)$   
23,7%

Избыток против теории серебра объясняется разложением комплексной соли при кипячении со спиртом.

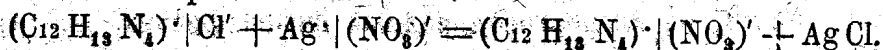
Итак, при действии  $AgNO_3$  на свободное основание феносафранина подвижному образуется комплексная соль состава:



**Хризондин  $H_5C_9 - N = N - C_6H_3(NH_2)_2$ .**

**Действие  $AgNO_3$  на хлористоводородный хризондин.** Водный раствор хлористоводородного хризондина смешивался с водным раствором  $AgNO_3$  (на 1 молекулу красителя брались 2 молекулы  $AgNO_3$ ). Сразу получался осадок. Отфильтрованный, промытый и высушенный он извлекался спиртом при кипячении. Из горячего фильтрата выпадало желатинообразное вещество, под микроскопом представлявшее нежную сеть из тонких длинных волосков. По одному уже наружному виду ясно было, что оно неоднородно. Вместе с желатинозным сгустком находилось еще плотное темное вещество, осевшее на дно кристаллизатора. Вещество, выделявшееся в виде желатинозного сгустка, при анализах давало от 7% — до следов содержания серебра. Перекристаллизованное из спирта несколько раз оно совершенно не содержало серебра. Темп. пл. его  $90^\circ - 92^\circ$ . С раствором дифениламина в серной кислоте оно дает синее окрашивание.

Очевидно, это вещество есть азотнокислый хризондин, который образовался реакцией обменного разложения:



Опыт изменялся еще так: после осаждения  $HCl$  — хризондина  $AgNO_3$  смесь обрабатывалась  $NH_4OH$  (для растворения  $AgCl$ ); полученный осадок перекристаллизовывался из спирта и получалась та же картина, что и в первых опытах: часть осадка растворялась в спирте и легко выпадала из него в виде желатинозного сгустка; другая часть осадка растворялась в спирте труднее и, очевидно, разлагалась при кипячении. Это последнее содержало серебро.

**Действие  $AgNO_3$  на свободное основание хризондина.** Спиртовый раствор основания хризондина смешивался с водным раствором  $AgNO_3$ . Выпавший сразу осадок промывался до удаления следов  $AgNO_3$  и высушивался.

Определение серебра дало следующие результаты:

1. Навеска сухого вещества . . . . . 0,1940 грм.  
Остаток от прокаливании . . . . . 0,0553 »

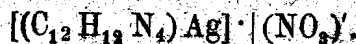
Найдено:

Вычислено по формуле:

Ag — 28,50

$C_{12}H_{12}N_4 : AgNO_3$   
28,5%

Следовательно, хризондин как и другие исследованные красители дает с  $AgNO_3$  комплексную соль состава:



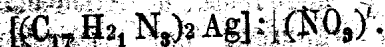
Итак, приведенные исследования показывают, что красители, содержащие в молекуле группу «амино», способны образовывать комплексы с серебром. Тип комплексов тот же, что и для аммиака.

Как известно, аммиак образует с серебром следующие комплексы:



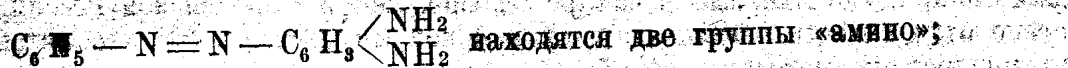
Из них наиболее прочный, твердоустановленный комплекс  $[(\text{NH}_3)_2 \text{Ag}]^+$ .

Из исследованных красителей только один аурамин дал комплексную соль этого типа, именно:



Остальные образуют комплексы, в которых на атом серебра приходится одна мол. красителя. Таковы комплексные соли:  $[(\text{C}_{32} \text{H}_{22} \text{N}_6 \text{S}_2 \text{O}_6 \text{Ag}_2) \text{Ag}]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$  (красный конго),  $[(\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{N}_4) \text{Ag}]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$  (хризоидин),  $[(\text{C}_{18} \text{H}_{14} \text{N}_4) \text{Ag}]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$  (феносафранин).

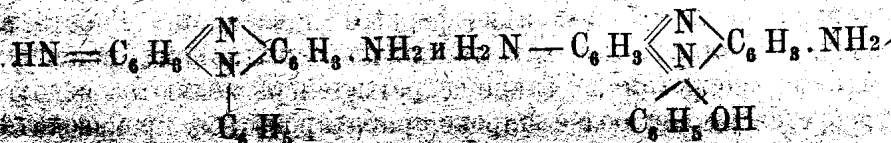
В образовании комплекса, как и в образовании прочной соли, участвует, повидимому, один и тот же остаток аммиака. Так, напр., в молекуле хризоидина



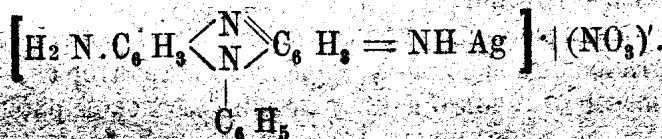
в образовании комплекса с серебром участвует только одна:



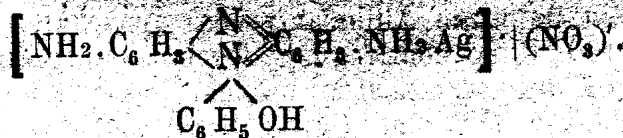
То же самое отнесется к аурамину, который содержит одну группу «амино» и к красному конго, который содержит две группы «амино». Что же касается феносафранина, то так называемому свободному основанию этого красителя приписывают две возможные формулы строения:



Согласно первой формуле феносафранин есть замещенный имино-амин и его комплексная соль с серебром должна иметь состав:



Согласно второй формуле феносафранин есть гидро-окись четырех замещенного аммония и его комплексная соль должна содержать кислород:



Наш очень неудовлетворительный анализ серебрянной соли не дает возможности решить этот вопрос. Мы надеемся еще раз возвратиться к этому предмету и полученную нами серебрянную соль исследовать детально.

Томск, 10 ноября 1923 г.