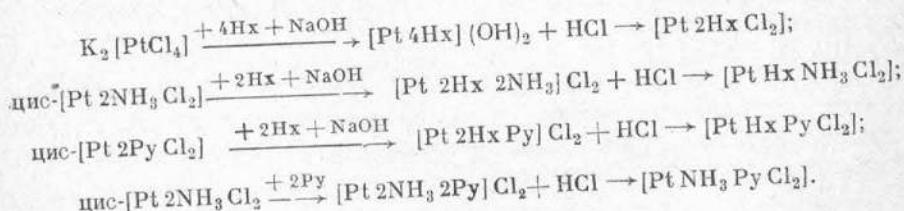


В. И. ГОРЕМЫКИН

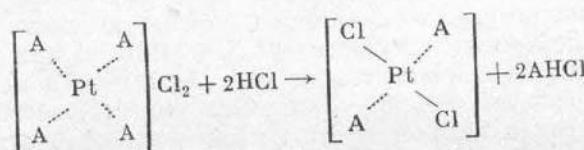
ГИДРОКСИЛАМИН-ТИОМОЧЕВИННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Общеизвестно, что определение состава и строения комплексных соединений представляет самую трудную часть исследования соединений высшего порядка. Но такого рода экспериментальные данные крайне необходимы для полной характеристики нового вещества, а равно и для установления правильности приписанной формулы какому-либо уже известному комплексному соединению, если оно вызывает сомнение.

Можно было бы привести много примеров, указывающих на то, что недостаточное изучение соединений, особенно платиновых металлов, допущение неясностей и неточностей в выводах приводят к длительным дискуссиям и спорам. Совсем недавно такого характера вопросам были посвящены работы А. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича (1), А. А. Гринберга (2), И. И. Черняева и А. М. Рубинштейна (3). Со времени введения Вернером и Миолати в практику научного исследования такого важного метода, как определение молекулярной электропроводности и применение тиомочевинной реакции акад. Н. С. Курнакова (4), установление состава и конфигурации комплексных соединений платины стало более полным и убедительным. В настоящей статье нами изучено действие тиомочевины на комплексы неэлектролиты типа $[Pt\ 2AX_2]$ и $[PtA_1 A_2 X_2]$, содержащие в своем составе гидроксиламин, с целью проверки приложимости правила акад. Н. С. Курнакова к соединениям транс-конфигурации. Объектами исследования были следующие комплексы: $[Pt\ 2HxCl_2]$; $[Pt\ Hx\ NH_3 Cl_2]$; $[Pt\ Hx\ PyCl_2]$ ¹ и $[Pt\ NH_3\ PyCl_2]$. Получение этих соединений можно осуществить по схеме:

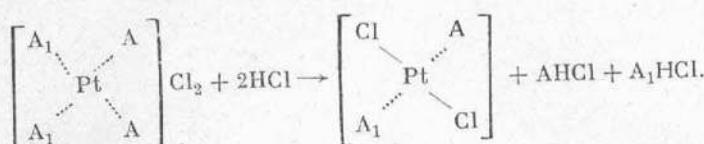


По способу их получения можно допустить, что эти комплексные соединения платины имеют транс-строение, так как, согласно закономерности Иергенсена (5), расщепление цис-тетраминов соляной кислотой приводит к одноименным транс-диаминам:

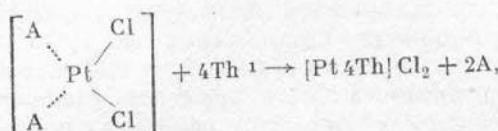


¹ Hx обозначает гидроксиламин ($NH_2 OH$); Py — пиридин ($C_5 H_5 N$).

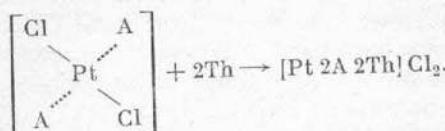
или смешанным транс-диаминам, если исходить из цис-смешанных тетраминов:



До сих пор не известны такие комплексные соединения, которые одновременно содержали бы в своем составе гидроксиламин, тиомочевину и платину. Акад. Н. С. Куриаков (4) показал, что тиомочевина, вступая во взаимодействие с диаминами общей формулы $[Pt\ 2A\ X_2]$, дает разные продукты реакции в зависимости от их строения. Так, например, в комплексах цис-конфигурации тиомочевина вытесняет как кислотные остатки, так и нейтральные заместители по уравнению:



между тем как с соединениями того же типа, но транс-строения, дает смешанный тетрамин:



Эта избирательная способность тиомочевины объясняется по теории И. И. Черняева (6) сильным «транс-влиянием» тиомочевины. Поставленные нами опыты показали, что комплексные соединения, содержащие гидроксиламин, ведут себя в реакции с тиомочевиной аналогично аммиачно-пиридиновым соединениям. Аномальных явлений мы не наблюдали. При незначительных избытках тиомочевины и мягких условиях внедрения тиомочевины в комплекс конечные продукты не содержали каких-либо примесей и всегда выделялись в совершенно чистом виде. Получены были следующие смешанные гидроксиламин-тиомочевинные соединения платины: $[Pt\ 2Hx\ 2Th]\ Cl_2$; $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Th]\ Cl_2$; $[Pt\ Hx\ Py\ 2Th]\ Cl_2$, а также $[Pt\ NH_3\ Py\ 2Th]\ Cl_2$; изучены их свойства, реакции расщепления HCl . Произведены определения молекулярной электропроводности, и сделаны попытки получения производных — оксалаты, хлорплатиниты, но попытки не увенчались успехом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТРАНС-ДИГИДРОКСИЛАМИН-ДИТИОМОЧЕВИНА-ПЛАТИНА-ХЛОРИД $[Pt\ 2Hx\ 2Th]\ Cl_2$

К 0,55 г тиомочевины, растворенной в 5 мл воды в фарфоровой чашечке при обычной температуре, небольшими порциями вносится тонкоизмельченный 1 г неэлектролита Александера $[Pt\ 2Hx\ Cl_2]$ при непрерывном истирании стеклянной палочкой или, лучше, пестиком. Тиомочевины необходимо брать процентов на 15—20 больше теоретического количества. Оранжевые кристаллы постепенно растворяются в тиомо-

¹ Th означает тиомочевину $CS(NH_3)$.

чевине, окрашивая раствор в желто-бурый цвет. Через 20—40 мин. окраска раствора исчезает. Реакция заканчивается. В это время из бесцветного раствора начинает выпадать белое кристаллическое вещество, которое под микроскопом представляет короткие толстые палочки или сростки призм. Для полноты осаждения полученного вещества раствор обрабатывают смесью спирта и эфира и дают ему немного постоять. Затем осадок отфильтровывают в воронку Гирша, промывают несколько раз крепким спиртом, высушивают в эксикаторе над серной кислотой или фосфорным ангидридом в течение 12—24 час. и анализируют. Результаты анализа таковы:

0.1089 г вещества дали	0.0440 г Pt
0.1090 » » »	0.0437 » Pt
0.1352 » » »	0.0788 » AgCl
0.1169 » » »	0.0694 » AgCl

Для $[Pt\ Hx\ 2Th]Cl_2$

Вычислено %	Pt — 40.31	Cl — 14.64
Найдено	Pt — 40.40	Cl — 14.40
	» — 40.09	» — 14.68

Вещество хорошо растворяется в воде, в разбавленном спирте, плохо растворимо в крепком спирте и конц. соляной кислоте. Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при 25°C, находится в полном соответствии с данными Вернера и Миолати для электролитов такого типа. Тетрамин распадается на один комплексный двухзарядный ион $[Pt\ Hx\ 2Th]^{..}$ и на два простых иона хлора $2Cl^-$.

$$\begin{array}{lll} \nu = & 1000 & 2000 & 4000 \\ \mu_\nu = & 249.86 & 268.00 & 285.40 \end{array}$$

Раствор тетрамина, обработанный соляной кислотой (1 : 1), при нагревании на водяной бане в течение 1.5—2 час. высаживает его из раствора. Осадок слегка желтеет, а раствор окрашивается в буро-красный цвет. Отфильтрованный и отмытый крепким спиртом и затем высущенный в эксикаторе над серной кислотой осадок анализировали. Данные анализа совпадают с исходным веществом, но наблюдается незначительное повышение процента платины (0.5—1.2%). Повидимому, здесь происходит лишь осмоление тетрамина, а не расщепление его на два диамина, как того требует правило Иергенсена. Поставленные повторные опыты с конц. HCl и с более продолжительным (до 4 час.) нагреванием дали те же результаты.

ТРАНС-ГИДРОКСИЛАМИН-АММИАК-ДИТИОМОЧЕВИНА-ПЛАТИНА-ХЛОРИД $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Th]Cl_2$

Реакция внедрения тиомочевины в неэлектролит $[Pt\ Hx\ NH_3\ Cl_2]$ производится при тех же условиях, как и в предыдущем случае. Раствор сначала окрашивается в желто-зеленый цвет, который от времени теряет свою интенсивность, а перед появлением белого кристаллического осадка совсем исчезает. Реакция длится всего несколько минут. Вещество выпадает в форме тонких коротких палочек. После высушивания вещество было подвергнуто анализу, и получены следующие результаты:

0.0867 г вещества дали	0.0365 г Pt
0.1195 » » »	0.0501 » Pt
0.0867 » » »	0.0531 » AgCl
0.1195 » » »	0.0744 » AgCl

Для $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Th]Cl_2$

Вычислено %	Pt — 41.68	Cl — 15.14
Найдено	Pt — 41.84	Cl — 15.15
	» — 42.10	» — 15.38

По многим своим свойствам тетрамин $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Th]Cl_2$ напоминает предыдущее вещество. Расщепляющее действие соляной кислоты на тетрамин еще меньше и почти не оказывается на процентном содержании платины в выпавшем осадке. Результаты измерений молекулярной электропроводности согласуются с приписанной этому комплексу формулоей, который в водном растворе при $25^\circ C$ распадается на три иона:

$$\begin{array}{lll} v = 1000 & 2000 & 4000 \\ \mu_v = 244.10 & 247.98 & 258.70 \end{array}$$

ТРАНС-ГИДРОКСИЛАМИН-ПИРИДИН-ДИТИОМОЧЕВИНА-ПЛАТИНА-ХЛОРИД [Pt Hx Py 2Th]Cl₂

В отличие от предыдущих опытов, ионный электролит $[Pt\ Hx\ Py\ Cl_2]$ вносился в раствор тиомочевины, подкисленный несколькими каплями разбавленной уксусной кислоты, так как исходное вещество, содержащее пиридин, легко его отщепляет даже в слабо щелочной среде. О прочности связи пиридина с платиной указывалось в одной из наших статей (7). Конец реакции можно определить по исчезновению бледнозеленой окраски раствора. Осадок выпадает не сразу. Выпавшие бесцветные мелкие тонкие палочки после промывания и высушивания в течение суток в экскаторе над фосфорным ангидрилом анализировались.

Данные анализа таковы:

0.1060 г вещества дали	0.0389 г Pt
0.1177 "	" 0.0434 " Pt
0.1084 "	" 0.0588 " AgCl
0.1177 "	" 0.0631 " AgCl

Для [Pt Hx Py 2Th]Cl₂

Вычислено %	Pt — 36.81	Cl — 13.37
Найдено	Pt — 36.87	Cl — 13.26
	" — 36.70	" — 13.42

Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при $25^\circ C$, не выходит из пределов, установленных Вернером и Миолати для электролитов такого типа:

$$\begin{array}{lll} v = 1000 & 2000 & 4000 \\ \mu_v = 202.90 & 209.70 & 214.80 \end{array}$$

ТРАНС-АММИАК-ПИРИДИН-ДИТИОМОЧЕВИНА-ПЛАТИНА-ХЛОР [Pt NH₃ Py 2Th]Cl₂

Данный тетрамин получается аналогично предыдущему, с той лишь разницей, что тиомочевины берется точно рассчитанное количество. Реакция внедрения идет медленно, заканчивается через 1—2 часа. Иногда, по не установленной причине, получить это вещество не удается. Выпадающие бесцветные мелкие ломаные палочки повторяют свойства предыдущих тетраминов.

Анализы высущенного над серной кислотой вещества дали удовлетворительные результаты:

0.0730 г вещества дали	0.0278 г Pt
0.1286 " " " 0.0726 " AgCl	

Для [Pt NH₃ Py 2Th]Cl₂

Вычислено %	Pt — 37.95	Cl — 13.79
Найдено	Pt — 38.08	Cl — 13.97

Определение молекулярной электропроводности при 25°С дало следующие результаты.

$v = 1000$	2000	4000
$\mu_v = -$	237.40	240.80

Эти данные хорошо укладываются в пределы, даваемые Вернером и Миолати для электролитов, диссоциирующих в водном растворе на три иона: на один двухзарядный комплексный катион $[Pt\ NH_3\ Py\ 2Th]^{+}$ и два простых иона хлора $2Cl^-$.

Исследование продолжается.

ВЫВОДЫ

Внедрение тиомочевины в неэлектролиты, содержащие гидроксиламин, протекает нормально. Тиомочевинная реакция акад. Н. С. Курнакова применена для установления конфигурации гидроксиламиновых диаминов.

Впервые были получены следующие соединения: $[Pt\ 2Hx\ 2Th]Cl_2$; $[Pt\ Hx\ NH_3\ 2Th]Cl_2$; $[Pt\ Hx\ Py\ 2Th]Cl_2$; $[Pt\ NH_3\ Py\ 2Th]Cl_2$.

ЛИТЕРАТУРА

- Чугаев Л. А. и Кильтynович С. С. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 1, 70 (1921).
- Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 95 (1933).
- Черняев И. И. и Рубинштейн А. М. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 63 (1933).
- Курнаков Н. С. ЖРХО, 25, 565 (1893).
- Иергенсен С. М. J. f. prakt. Chem., 33, 489 (1886).
- Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 4, 243 (1926); вып. 5, 102 (1927); вып. 6, 23 (1928).
- Черняев И. И. и Горемыкин В. И. ДАН СССР, т. XV, № 6—7, 343, (1937).

Поступило в редакцию 15 апреля 1939 г.

