

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. И. МАШЕНЦЕВ

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ КИСЛОТ**Сообщение 1. Соединения гидразидодитиокарбоната двухвалентной платины**

В области химии внутрикомплексных соединений в настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по изучению весьма разнообразных вопросов теоретического и прикладного значения на примерах соединений с органическими аддендами. Поэтому можно сказать, что явление образования так называемых внутрикомплексных молекул имеет весьма широкое распространение в процессах химического взаимодействия.

Ближайшее рассмотрение этого обширного материала позволяет сделать вывод, что сложившиеся, со временем работ Лея и Бруни (1904 г.), представления о внутрикомплексных соединениях пока ограничивают эту область химии изучением только тех ее представителей, в которых атом металла соединен с каким-либо органическим радикалом с помощью сил как главной, так и побочной валентности [1—5].

Действительно, до последнего времени в литературе отсутствует описание внутрикомплексных соединений, цикл которых был бы образован аддендами — радикалами неорганического состава и строения.

Однако структура циклов, являющаяся характерной и обязательной для внутрикомплексного соединения, может быть выполнена многими неорганическими аддендами, которые способны занять минимально два координационных места во внутренней сфере центрального атома комплексообразователя и быть локализованными различными валентными связями («главной» и «побочной», согласно терминологии Вернера). Этим признаком внутрикомплексные соединения отличаются, с одной стороны, от комплексных, а с другой — от «клешневидных» или циклических соединений, поскольку в рамках существующей классификации такое разделение целесообразно и отражает особые свойства этих соединений (циклов) [4].

Среди неорганических аддендов, обладающих указанными свойствами, прежде всего можно указать гидразиды кислот. Наиболее типичными из них для образования внутрикомплексного цикла будут моногидразиды двуосновных кислот, исследование комплексообразующих свойств которых с соединениями двухвалентной платины является одной из задач нашей работы. Систематическое изучение свойств внутрикомплексных соединений гидразидов кислот представляет некоторый интерес в связи с учением о характере химической связи.

В самом деле, сравнительно большая лабильность неорганического аддента позволяет ожидать проявления особых свойств внутрикомплексной структуры у этого нового типа соединений в более резко выраженной форме, нежели у известных соединений с органическими аддендами.

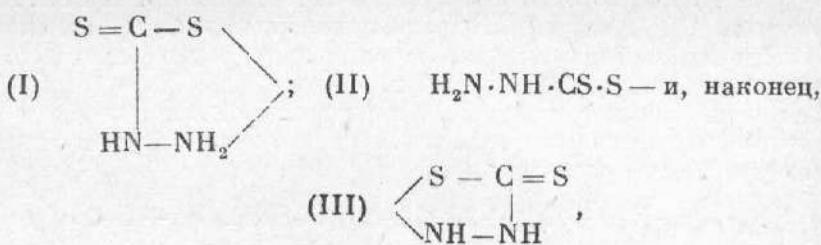
Надо полагать, что такие неорганические адденды в большей степени способны к различного рода взаимным превращениям и поэтому, возможно, позволят проследить многообразие структуры аддена и форм образуемого комплекса в целом. В этой связи встает и другая задача: исследование изменений свойств и строения аддена под действием поля внутренней сферы центрального атома комплексообразователя при наличии качественно различающихся химических валентных связей.

В простейших случаях комплексообразования эти явления гораздо труднее обнаружить, хотя бы они и могли иметь место. Так, например, двойные оксалаты и оксалатосоли хрома [2, 5] проявляют свойства внутрикомплексных соединений, тогда как некоторые другие металлы образуют обычные комплексные или простые соли щавелевой кислоты.

Нами изучались реакции комплексообразования гидразида дитиоугольной кислоты, причем последний применялся в виде аммонийной соли следующего состава: $\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2$. Легко идущее разложение гидразида дитиоугольной кислоты и связанное с этим осаждение металлов [6] в виде соединений неопределенного состава требовало соблюдения условий, исключающих такие процессы.

Вопрос устойчивости и чистоты приготовляемого вещества в значительной мере разрешается подбором соответствующих условий его образования и выделением из раствора в возможно короткое время.

В случае гидразида дитиоугольной кислоты можно ожидать во внутренней сфере комплексообразователя проявления следующих структур:



где валентные связи изображаются: пунктиром — «побочная валентность» и сплошной чертой — связь кислотного остатка аддена («главная валентность») с металлом-комплексообразователем.

Понятно, что только структура I этого аддена приводит к образованию внутрикомплексного соединения, а структуры II и III могут дать лишь обычные комплексные соединения. Так, например, в случае структуры III образуется циклическое комплексное соединение. Проявление

структур IV гидразона $\text{H}_2\text{N} - \text{N} = \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array} \right\rangle$, в процессе комплексообразования маловероятно, поскольку эта форма наблюдается только у арил- и алкилпроизводных тиоэфиров этой кислоты [7]. Наконец, структура IV, так же как и структура V $\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array} \right\rangle$, требуют, чтобы адденд занимал три координационных места во внутренней сфере комплексообразователя.

Исследования Л. А. Чугаева и его учеников [8—10], касающиеся гидразиновых и дисульфидных соединений платины, позволяют сделать заключение о преобладании структуры аддена I перед другими его формами: V и, тем более, IV, вследствие большей устойчивости пятичлененного цикла [11].

Таким образом основная и наиболее вероятная структура I гидразида дитиоугольной кислоты требует занятия двух координационных мест во внутренней сфере комплексообразователя путем насыщения качественно различающихся валентностей. Далее, структура II выражает случай строения аддепса в виде одноосновного кислотного остатка с занятием одного, а структура III имеет свойства двухосновного кислотного остатка, занимающего, соответственно, два координационных места. Как выше отмечено, структуры IV и V не имеют предпосылок к их наличию и в дальнейшем не подлежат рассмотрению.

Наличие первых трех форм достаточно полно подтверждается экспериментальными данными исследования взаимодействия аммонийной соли гидразида дитиоугольной кислоты с хлороплатинитом аммония и калия, хлоридами I и II основания Рейзе, хлоридом Пейроне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидразида дитиокарбоната аммония

Методика получения гидразида разработана на основе работ Курциуса [6] и Лозанич [6a]. Приводим оптимальные условия, установленные в результате многократных опытов.

Реактором служила трехгорлая, круглодонная колба, снабженная механической мешалкой с герметическим затвором, капельной воронкой и отводной трубкой, которые были установлены на шлифах колбы. В реактор помещали 41.4 г гидразингидрата, растворенного в 100 мл спирта и, при охлаждении всей системы смесью соли и льда, раствор насыщали газообразным амиаком до привеса 29.0 г.

При энергичном перемешивании в раствор медленно вводили 63.0 г свежеперегнанного сероуглерода, т. е. в строго эквимолярном отношении согласно уравнению реакции



Избыток амиака необходим, чтобы предотвратить образование гидразида дитиокарбоната гидразина. Количество спирта можно варьировать, поскольку он является растворителем, создающим гомогенность реакционной фазы. Однако его избыток (наличие воды) понижает выход основной реакции.

Уже после введения половины сероуглерода из раствора выделялась желтоватая масса мелких кристаллов, количество которых возрастало. В конце реакции масса закристаллизовалась и имела лимонно-желтую окраску. Перемешивание продолжалось 3—4 часа после того, как охлаждающая ванна принимала комнатную температуру. Закристаллизовавшаяся часть вещества была отжата на Бюхнеровской воронке, промыта абсолютным спиртом и эфиrom. После сушки в вакуумэксикаторе над серной кислотой, едким кали и парафином было получено 75 г вещества. Из фильтрата после отгонки (без нагревания) растворителя было получено еще две фракции весом 18.0 и 4.0 г. После перекристаллизации из водного спирта выделено 70 г сухого вещества, что составляет выход 68 %. Анализ показал следующие результаты:

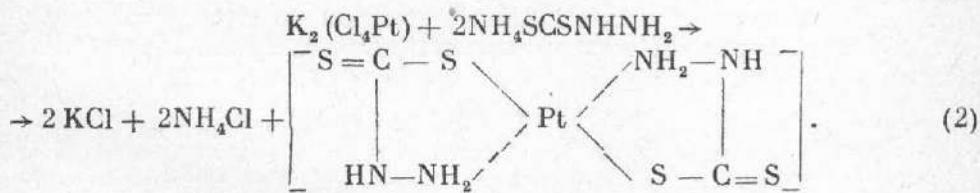
4.828	мг вещества	дали	1.474	мл	N_2	при 24°	и	748.5	мм	
2.350	»	»	0.718	»	N_2	»	25°	и	748.5	»
3.907	»	»	2.011	»	S					
3.865	»	»	1.968	»	S					
3.865	»	»	1.968	»	S					
2.938	»	»	1.502	»	S					

Найдено: N — 33.91, 33.76%;
 S — 51.44; 50.94; 51.09%;
 Вычислено для $\text{CH}_7\text{N}_3\text{S}_2$: N — 33.57%; S — 51.20%

Вещество имеет вид хорошо образованных призм; чрезвычайно хорошо растворимо в холодной воде и значительно меньше в спирте. Плавится с разложением при 112—114°. На воздухе постепенно принимает красную окраску и выделяет аммиак. В запаянных ампулах с течение времени не изменяется.

I. Взаимодействие хлороплатинита с гидразидом дитиокарбоната аммония

Свежеприготовленные, фильтрованные растворы 3.5 г (0.084 моля) хлороплатинита калия $\text{K}_2(\text{Cl}_4\text{Pt})$ в 40 мл воды и 2.3 г (0.183 моля) гидразида дитиокарбоната аммония $\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2$ в 25 мл воды медленно, с перемешиванием, были слиты вместе. По мере прибавления раствора гидразида происходило обильное выделение хлопьевидного ярко-желтого вещества. В конце реакции вишнево-красная окраска раствора становилась слегка желтоватой, причем выделившееся вещество имело вид хорошо отстаивающегося осадка. Эта фракция вещества вскоре была отделена на штотовской воронке от раствора и промыта водой до полного удаления иона хлора. В конце отмыки характерно начало пептизации. Через несколько часов из фильтрата, слитого с промывной водой, выделилось еще небольшое количество второй фракции вещества более светлой окраски. Высушенные в течение шести суток в вакуумэксикаторе над серной кислотой и едким кали фракции имели следующий вес: первая фракция 3.39 г; вторая — 0.05 г, что соответствует теоретическому выходу по уравнению реакции:



В фильтрате и промывных водах (общий объем 215 мл) после упаривания и разложения нелетучего остатка найдено 0.0065 г платины.

При многократном повторении опыта были получены вполне воспроизводимые результаты. Если компоненты взяты в других соотношениях, то один из них остается в избытке непрореагировавшим. Следует отметить, что скорость этого взаимодействия достигает скорости ионных реакций.

Избыток гидразида более 5—10% вреден, так как идет его разложение, осадок принимает более темную окраску и понижается выход. Так же вредно влияет температура выше 40—50°. В равной мере относится это к реакциям с другими соединениями платины.

Состав вещества определялся микроаналитическим путем. Содержание серы и, одновременно, платины определяли методом гидрирования навески вещества в кварцевой трубочке и последующим иодометрическим титрованием сульфидной серы. По методу Прегля определяли азот, а по методике Фридриха (сожжение навески вещества в токе кислорода) одновременно определяли платину, углерод и водород. Для первой фракции получены следующие результаты:

5.690 мг вещества дали	2.721 мг Pt; 1.772 мг S
7.842 мг	» 3.715 мг Pt; 2.435 мг S
3.882 мг	» 1.839 мг Pt; 1.227 мг S
7.220 мг	» 3.395 мг Pt; 2.281 мг S
5.883 мг	» 2.763 мг Pt; 1.797 мг S
7.393 мг	» 3.506 мг Pt; 2.307 мг S
8.416 мг	» 1.029 мл N_2 ; при 25°, 747.0 мм
4.885 мг	» 0.580 мл N_2 » 19°, 737.7 мм
8.852 мг	» 1.104 мл N_2 » 25°, 747.0 мм
7.255 мг	» 3.374 мг Pt; 1.203 мг H_2O ; 1.584 мг CO_2
10.950 мг	» 5.154 мг Pt; 1.179 мг H_2O ; 2.428 мг CO_2

Найдено: Pt — 47.80; 47.35; 47.35; 47.04; 47.40; 47.75; 46.60; 47.10%;
S — 31.31; 31.09; 31.61; 31.57; 30.80; 31.41%; N — 13.48;
13.29; 13.77%; C — 5.88; 6.05%; H — 1.85; 1.14%.

Вычислено для $[(NH_3NHSCS)_2Pt]$: Pt — 47.66%; S — 31.32%;
N — 13.68%; C — 5.86%; H — 1.48%.

По результатам анализа и своим свойствам вторая фракция идентична с первой. Элементарный состав позволяет заключить, что адденд занимает два координационных места. При этом наиболее вероятна транс-конфигурация сульфидных связей образующихся циклов. Вполне аналогично проходит взаимодействие с хлороплатинитом аммония. Полученная впервые, транс-bis-(дитиокарбогидразидо)-платина представляет ярко-желтый порошок, который под микроскопом имеет вид сростков мелкозернистых кристаллических. В экскаторе это вещество сохраняется длительное время без заметных изменений. При температуре от 185° темнеет и, не плавясь, разлагается при 200°. Измерение электропроводности водного раствора позволяет считать его неэлектролитом. Наряду с очень малой растворимостью в воде и устойчивостью в растворах разбавленных кислот и тиомочевины, вещество очень хорошо растворяется в водном аммиаке и щелочах с изумрудно-зеленою окраской раствора, откуда снова осаждается кислотами или спиртом в неизмененном виде. Несколько меньше растворимо в пиридине. Вещество, выделенное после продолжительного нагревания первой фракции с раствором тиомочевины, дало следующие результаты анализа:

9.994 мг вещества дали	4.684 мг Pt; 2.885 мг S
5.244 мг	» 0.663 мл N_2 при 27°, 743.5 мм
5.159 мг	» 1.525 мг S
Найдено: Pt — 46.9%; N — 13.75%; S — 28.87; 29.57%	

Эти результаты анализа указывают на отсутствие взаимодействия с тиомочевиной.

Вещество, выделившееся из водного аммиачного раствора первой фракции в вакуумэкскаторе, имело такой состав:

6.810 мг вещества дали	3.154 мг Pt; 2.040 мг S
4.431 мг	» 0.573 мл N_2 (25°, 749.1 мм)
Найдено: Pt — 46.3%; S — 29.95%; N — 14.32%	

Вещество, полученное при действии соляной кислоты на водно-аммиачный раствор первой фракции, имело состав:

2.244 мг вещества дали	0.271 мл N_2 (22°, 746.6 мм)
7.341 мг	» 0.917 мл N_2 (27°, 748.4 мм)
11.688 мг	» 5.519 мг Pt
5.504 мг	» 1.662 мг S

Найдено: N — 13.52; 13.66%; Pt — 47.37%; S — 30.16%.

Вычислено для $[(NH_3NHCSS)_2Pt]$: Pt — 47.66%; N — 13.68%; S — 31.32%.

Соответственно этим результатам анализа, можно заключить, что соединение дитиокарбогидразидоплатины не изменяется при переосаждении из аммиачного раствора. Определение платины обычным путем (разложение вещества в кварцевом тигельке), а также серы и платины путем спекания вещества с содой и селитрой вследствие значительной летучести соединения давало систематически заниженные результаты, приведенные ниже.

0.2425 г вещества дали	0.1132 г Pt
0.2403 г	»
0.2341 г	»
0.1018 г	»
0.2622 г	»
0.1591 г	»
0.1388 г	»
	0.1119 г Pt
	0.1092 г Pt
	0.0474 г Pt
	0.1208 г Pt
	0.0709 г Pt
	0.0649 г Pt

Найдено: Pt — 46.68; 46.57; 46.64; 46.57; 46.07; 44.57; 46.77%.

Проба на содержание хлора дала отрицательный результат.

Отмеченные трудности заставили нас отказаться от обычного макроанализа и применить микрометод, который требовал меньше вещества и времени для анализа и давал более надежные результаты.

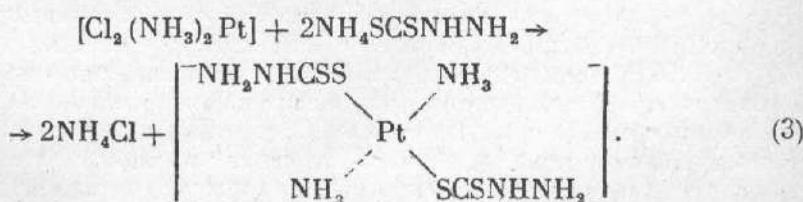
II. Взаимодействие хлорида I и II основания Рейзе с гидразидом дитиокарбоната аммония

В концентрированных, а также разбавленных водных растворах хлорида I основания Рейзе $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] \text{Cl}_2$ и гидразида, взятых в молярном отношении 1 : 2, не происходило каких-либо видимых изменений. В течение суток реакционный раствор оставался прозрачным и бесцветным. При дальнейшем стоянии раствор окрашивался, и выпадал темнооранжевый аморфный осадок вследствие разложения гидразида. Повидимому, в этом случае не происходит замещения внутрисферного аммиака и взаимодействие ограничивается ионным обменом во внешней сфере.

Взаимодействие хлорида II основания Рейзе $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ было проведено в различных условиях тоже без нагревания. Лучшие результаты были получены при перетирании в ступке гетерогенной реакционной смеси. При этом полнота реакции была достигнута в течение 1—2 часов; без перетирания реакция длится двое суток.

В агатовую ступку брали 1.1 г (0.00366 моля) хлорида II основания Рейзе, обливали раствором 1.0 г (0.00798 моля) гидразида в 15 мл воды и тщательно перетирали один час. При этом осадок изменился по цвету и в конце опыта был светло-желтым, мелкокристаллическим. Отделенный на фильтре Шотта, осадок был промыт до удаления иона хлора и высущен в вакуумэксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре. Получено сухого вещества 1.55 г. В фильтрате и промывных водах (объем 70 мл) было найдено 0.0666 г платины.

Выход вещества и данные анализа позволяют написать такое уравнение реакции:



Результаты анализа:

7.657 мг вещества дали 3.370 мг Pt и 2.194 мг S
6.669 мг » » 2.941 мг Pt и 1.892 мг S
7.861 мг » » 3.489 мг Pt и 2.210 мг S
3.489 мг » » 0.590 мл N ₂ (27°, 766.9 мм)
7.607 мг » » 1.312 мл N ₂ (26°, 747.3 мм)
8.918 мг » » 1.519 мл N ₂ (26.5; 748 мм)
Найдено: Pt — 44.01; 44.29; 44.49%; S — 28.66; 28.35; 28.09%;
N — 19.04; 18.93; 18.70%

Вычислено для [(NH₃)₂(NH₂NHCSS)₂Pt]: Pt — 44.00%; S — 28.90%; N — 18.94%.

Можно заключить, что происходит полное замещение внутрисферного хлора двумя молекулярными остатками гидразида дитиокарбоната, без отщепления аммиака, а следовательно, не происходит замыкания внутрикомплексных циклов. Каждая молекула гидразида занимает только одно координационное место.

Полученная транс-bis-(дитиокарбогидразида)-диаммиоплатина представляет собой мелкокристаллический порошок светло-желтого цвета, очень мало растворимый в воде и щелочах. Раствор разбавленных кислот окрашивает это вещество в желтоватый цвет. При температуре выше 145° вещество темнеет, а выше 165° — разлагается, не плавясь. Измерение электропроводности показало, что его можно отнести к неэлектролитам. Наличие ненасыщенности радикала гидразина было испытано действием кислот. После обработки соляной кислотой анализ дал следующие результаты:

8.845 мг вещества дали 1.280 мл N₂ (26°; 747.2 мм)

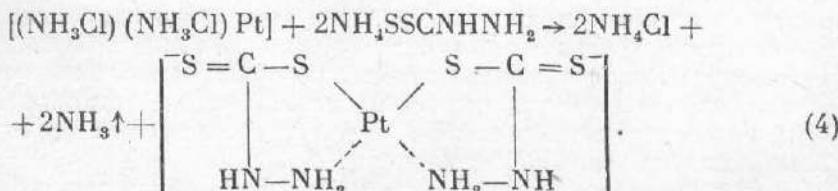
Найдено: N — 16.08%

Вычислено для [(NH₃)₂(ClNH₃NHCSS)₂Pt]: N — 16.27%.

Это может служить также некоторым доказательством нециклической формы гидразида, проявляющего в этом случае только сульфидную связь.

III. Взаимодействие хлорида Пейроне с гидразидом дитиокарбоната аммония

Реакция хлорида Пейроне [(NH₃Cl)(NH₃Cl)Pt] с изучаемым нами гидразидом была проведена при разных соотношениях исходных веществ, и было установлено, что компоненты реагируют согласно уравнению



Как и в случае хлорида II основания Рейзе, реакция сравнительно быстро доходила до конца при перетирании реакционной массы. 2 г (0.00666 моля) хлорида смешивали в ступке с раствором 1.82 г (0.0145 моля) гидразида в 30 мл воды и тщательно перетирали. По мере взаимодействия раствор и осадок принимали желто-зеленую окраску. Из реакционной массы довольно энергично выделялся аммиак. Периодически после перетирания реакционная смесь помещалась в вакуумэкскаптор над серной кислотой, где происходила быстрая отгонка аммиака. Реак-

ционная масса принимала консистенцию жидкого масла, а при добавлении воды из нее снова выделялся апельсинно-желтый мелкокристаллический осадок. Через 3—4 часа выделение аммиака заканчивалось, и образовавшийся осадок был отфильтрован и промыт водой до удаления иона хлора. После продолжительной сушки в вакуумэксикаторе получено 2.12 г вещества. Из фильтрата и промывных вод (общий объем — 135 мл) было выделено 0.2953 г платины. Повышенная растворимость вещества в этом случае объясняется наличием некоторого количества аммиака в реакционном растворе. Элементарный состав вещества точно соответствует составу соединения, полученного из хлороплатинита.

12.108	мг вещества дали	5.722	мг Pt
11.527	»	5.499	мг Pt
13.471	»	6.439	мг Pt
8.871	»	4.216	мг Pt и 2.707 мг S
6.626	»	0.828	мл N ₂ (27°; 740.4 мм)
7.747	»	0.999	мл N ₂ (27°; 743.5 мм)
6.871	»	0.841	мл N ₂ (27°; 743.3 мм)

Найдено: Pt — 47.27; 47.71; 47.76; 47.54%; S — 30.50%;
N — 13.53; 13.85; 13.39%

Вычислено: для [(SSCNHNH₃)₂Pt]: Pt — 47.66%; S — 31.32%;
N — 13.68%

Можно сделать заключение, что внутреннюю сферу платины заполняют два цикла, в которых сульфидные связи гидразида занимают цис-положение, поскольку они возникли в результате замещения атомов хлора исходного хлорида Пейроне. При этом вследствие большого транс-эффекта сульфидных связей гидразида, очевидно, происходило ослабление связи внутрисферного аммиака с последующим его вытеснением ненасыщенным радикалом гидразина и замыкание внутрикомплексных циклов, с образованием неэлектролита.

IV. О циклических соединениях типа соли Магнуса

Соединение гидразида дитиокарбоната платины, полученное из хлороплатинита, чрезвычайно легко растворяется в водной слабоаммиачной среде и, тем более, в щелочах. Раствор приобретает изумрудно-зеленую окраску, причем кислотой или спиртом из него осаждается соединение исходного состава. Несколько слабее выражено это у производного, полученного из хлорида Пейроне (окраска раствора желтовато-зеленая) и совершенно отсутствует у производного от хлорида II основания Рейзе. Выделить в чистом состоянии эти соли из раствора пока не удалось. Однако при действии на аммиачно-водный раствор дитиокарбогидразида платины (из хлороплатинита) хлоридом I основания Рейзе выделяется почти количественно мелкокристаллическое вещество желто-зеленоватого цвета, по составу отвечающее соли типа Магнуса.

9.756	мг вещества дали	5.502	мг Pt и 1.955	мг S
7.103	»	4.122	мг Pt и 1.536	мг S
6.138	»	0.899	мл N ₂ (27°; 759.7 мм)	

Найдено: Pt — 56.42; 58.03%; S — 20.05; 21.62%; N — 16.28%

Вычислено для [(NHNCSS)₂Pt] [(NH₃)₄Pt]: Pt — 58.19%;
S — 19.12%; N — 16.69%

Превращение описанных нами внутрикомплексных неэлектролитов под действием водных растворов аммиака, слабых и сильных щелочей в электролиты циклического типа заставляет предположить наличие «гид-

Свойства полученных внут

Структура вещества																																																								
Свойства вещества																																																								
Внешний вид	Ярко-желтый мелкозернистый порошок	Апельсинно-желтый мелкозернистый порошок																																																						
Отношение к соляной кислоте на холоду	Не изменяется, не растворяется	Не изменяется, не растворяется																																																						
Отношение к водному аммиаку и щелочам на холоду	Легко растворяется с изумрудно-зеленой окраской	Растворяется с желто-зеленой окраской																																																						
Порядок величины растворимости в воде при 25° *	1 моль в 30 000 л	1 моль в 30 000 л																																																						
Электропроводность при 25°	<table border="1"> <thead> <tr> <th>v л/моль</th><th>$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$</th><th>t</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$25 \cdot 10^3$</td><td>12.5</td><td>2 часа</td></tr> <tr> <td>»</td><td>12.66</td><td>2 сут.</td></tr> <tr> <td>»</td><td>13.16</td><td>3 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>14.30</td><td>8 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>13.84</td><td>10 »</td></tr> <tr> <td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	v л/моль	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	t	$25 \cdot 10^3$	12.5	2 часа	»	12.66	2 сут.	»	13.16	3 »	»	14.30	8 »	»	13.84	10 »													<table border="1"> <thead> <tr> <th>v л/моль</th><th>$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$</th><th>t</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$25 \cdot 10^3$</td><td>1.86</td><td>2 часа</td></tr> <tr> <td>»</td><td>2.40</td><td>1 сут.</td></tr> <tr> <td>»</td><td>8.64</td><td>3 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>3.07</td><td>7 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>4.00</td><td>13 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>6.43</td><td>15 »</td></tr> <tr> <td>»</td><td>3.95</td><td>19 »</td></tr> </tbody> </table>	v л/моль	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	t	$25 \cdot 10^3$	1.86	2 часа	»	2.40	1 сут.	»	8.64	3 »	»	3.07	7 »	»	4.00	13 »	»	6.43	15 »	»	3.95	19 »
v л/моль	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	t																																																						
$25 \cdot 10^3$	12.5	2 часа																																																						
»	12.66	2 сут.																																																						
»	13.16	3 »																																																						
»	14.30	8 »																																																						
»	13.84	10 »																																																						
v л/моль	$\mu \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	t																																																						
$25 \cdot 10^3$	1.86	2 часа																																																						
»	2.40	1 сут.																																																						
»	8.64	3 »																																																						
»	3.07	7 »																																																						
»	4.00	13 »																																																						
»	6.43	15 »																																																						
»	3.95	19 »																																																						
Отношение к нагреванию в капилляре на воздухе	185° — изменение цвета 200° — разложение	175° — изменение цвета 195° — разложение																																																						

* По величине нерастворившегося остатка навески вещества.

рикомплексных соединений

Таблица 1

 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NNSCS} & \text{NH}_3 \\ & \diagdown \\ & \text{Pt} \\ & \diagup \\ \text{NH}_3 & \text{SCSNHNH}_2 \end{array}$	 $\left[\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \quad \text{S} \\ \qquad \diagup \\ \text{NH}-\text{NH} \quad \text{Pt} \\ \qquad \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{S} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$
Светло-желтый мелкокристаллический порошок	Желто-зеленоватого цвета мелкокристаллический порошок
Раствор приобретает желтую окраску	—
Не растворяется	—
1 моль в 50 000 л	1 моль в 150 000 л
σ л/моль $\mu\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ t	σ л/моль $\mu\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ t
$25 \cdot 10^3$ 11.13 2 часа	$50 \cdot 10^3$ 6.30 —
\gg 11.98 4 сут.	\gg 8.67 1 час
\gg 13.06 6 »	\gg 26.37 1 сутки
\gg 13.51 10 »	\gg 16.42 2 »
	\gg 17.63 6 »
145° — изменение цвета	125—185° — желтый цвет
165° — разложение	185—200° — оранжевый цвет
	200° — разложение

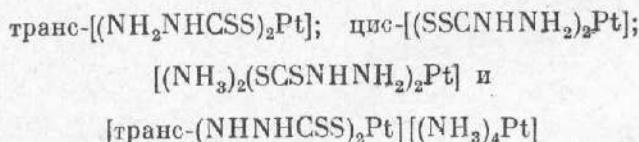
разореакции» (связь азот — платина в цикле неэлектролита меняется качественно и из «побочной» как бы дает «главную» валентность). Это явление, очевидно, имеет общую природу с аналогичным поведением диоксиминых двухвалентной платины, изученных Л. А. Чугаевым [12], гидроксиламиновых соединений типа солей Клеве $[(\text{HONH}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O})(\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2)\text{Pt}]$ [13] и с классическими примерами амидореакции, установленной на соединениях четырехвалентной платины [14]. Если бы в комплексообразовании адденд участвовал в виде структуры IV или V, то следовало бы ожидать присоединения кислот остающимся ненасыщенным радикалом гидразина, чего мы в действительности не наблюдали у производных от хлорида Пейроне и хлороплатинита. Не происходит также и заметных изменений при воздействии тиомочевины. Поэтому наиболее вероятными остаются три структурные формы аддена: I, II, III, знание же условий их перехода друг в друга может иметь значение для решения вопросов о строении ряда комплексных соединений. Некоторые свойства полученных соединений приводятся в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено действие гидразида дитиокарбоната аммония на комплексные соединения двухвалентной платины. Показано, что с хлороплатинитом и хлоридом Пейроне получаются неэлектролиты внутрикомплексного типа, имеющие одинаковый состав, но отличающиеся, соответственно, транс- и цис-конфигурацией циклов. С хлоридом II основания Рейзе реакция ограничивается только полным замещением внутрисферного хлора. У хлорида I основания Рейзе замещения внутрисферного аммиака не происходит.

2. Впервые обнаружена гидразореакция у внутрикомплексных соединений гидразида дитиокарбоната платины. Эта реакция обусловливает переход внутрикомплексных неэлектролитов в электролиты циклического типа.

3. На примерах впервые полученных нами соединений



показано, что адденд может проявить три структурные формы, отличающиеся, повидимому, разным характером валентных связей.

4. Применяя закономерность транс-влияния, можно объяснить вытеснение аддендом (радикалом гидразина) внутрисферного аммиака из хлорида Пейроне, в отличие от хлорида II основания Рейзе.

5. Следует допустить, что обнаруженная «гидразореакция» является своего рода амидореакцией для соединений двухвалентной платины.

6. $(\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2)$ можно предложить для доказательства цис- или транс-конфигурации диаминовых соединений двухвалентной платины.

Поступило в редакцию

12 января 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ley. Z. El. 10, 954 (1904); Cs. Вгини, С. Форнага, С. II, 824 (1904); Cs. Вгини. Z. El. 11, 93 (1905).
2. А. Вернер. Новые взгляды в области неорганической химии. (1936). Госхимиздат, М. — Л., 1936, стр. 124, 279 и след.

3. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, стр. 317 и след. Госхимиздат, 1945.
4. Hargreave Diehl. Chem. Rev. **21**, 39—111 (1937).
5. С. А. Вознесенский. Внутрикомплексные соединения. ГОНТИ, Л.—М., 1938.
6. Th. Curtius, Heidenreich. B. **27**, 58 (1894); J. pr. Ch. (2), 52, 486 (1895).
- 6а. S. M. Ilosanitch. J. Chem. Soc. London, **119**, 763—65 (С. 1921, III. 725).
7. M. Busch. J. pr. Ch. (2), **92**, 25—53; 59 (1916).
8. Л. А. Чугаев и М. С. Григорьев. Изв. Ин-та платины, вып. 1, 14 (1920).
9. Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын. Изв. Ин-та платины, вып. 2, 51 (1921).
10. Л. А. Чугаев и Э. Х. Фрицман. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 55—180 (1926).
11. Л. А. Чугаев и Е. Сербин. С. р. **161**, 1361 (1910); С. I, 638 (1911).
12. Л. А. Чугаев. Z. anorg. Chem., **46**, 144 (1905).
13. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 243 и след. (1926).
14. Л. А. Чугаев. С. р. **160**, 840; **161**, 699.