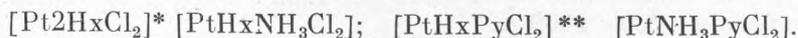


В. И. ГОРЕМЫКИН

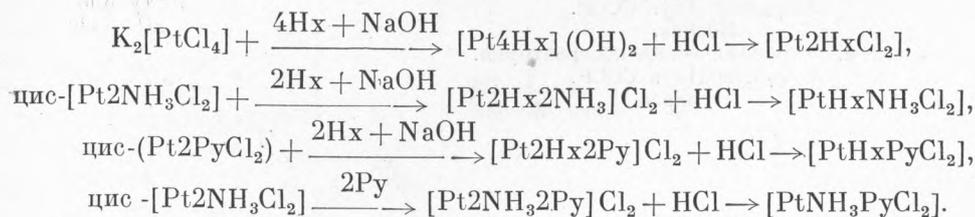
ГИДРОКСИЛАМИН-ТИОМОЧЕВИННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 27 II 1939)

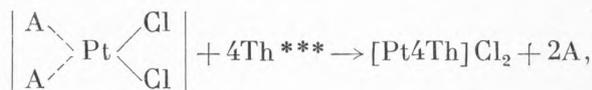
В настоящей работе нами изучено действие тиомочевина на комплексы—неэлектролиты типа $[Pt_2AX_2] \rightarrow$ и $[PtA_1A_2X_2]$, содержащие в своем составе гидроксилламин, с целью проверки приложимости правила академика Н. С. Курнакова к соединениям транс-конфигурации, которая была найдена другими путями. Объектами исследования были следующие комплексы:



Получение этих соединений можно осуществить по схеме:



По способу их получения можно допустить, что эти комплексные соединения имеют транс-конфигурацию, так как согласно закономерности Иергенсена расщепление цис-тетраминов соляной кислотой приводит к одноименным или смешанным транс-диаминам. До сих пор неизвестны такие комплексные соединения, которые одновременно содержали бы в своем составе гидроксилламин, тиомочевину и платину. Академик Н. С. Курнаков (1) показал, что тиомочевина, вступая во взаимодействие с диаминными общей формулы $[Pt_2AX_2]$, дает разные продукты реакции в зависимости от строения соединения. Так например, в комплексах цис-конфигурации тиомочевина вытесняет как кислотные остатки, так и нейтральные заместители по уравнению:

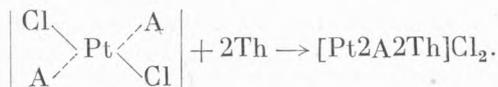


* Hx обозначает гидроксилламин—NH₂OH.

** Py обозначает пиридин—C₅H₅N.

*** Th означает тиомочевину—CS(NH₂)₂.

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



Эта избирательная способность тиомочевины объясняется по теории И. И. Черняева (2) сильным «транс-влиянием» тиомочевины. Поставленные нами опыты показали, что комплексные соединения, содержащие гидроксилламин, ведут себя в реакции с тиомочевинной 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 следующие смешанные гидроксилламин-тиомочевинные соединения платины: $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Th}]_2\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{NH}_3\text{Th}]_2\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Py}_2\text{Th}]_2\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Py}_2\text{Th}]_2\text{Cl}_2$, изучены их свойства, реакции расщепления HCl. Произведены определения молекулярной электропроводности и сделаны попытки получения производных: оксалаты, хлорплатинаты, но попытки не увенчались успехом.

Экспериментальная часть. Транс-дигидроксилламин—дйтиомочевина—платина-хлорид— $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Th}]_2\text{Cl}_2$.

К 0.55 г тиомочевины, растворенной в 5 мл воды в фарфоровой чашечке при обычной температуре, небольшими порциями вносится тонко измельченный 1 г неэлектролита Александра $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Cl}_2]$ при непрерывном истирании стеклянной палочкой или лучше пестиком. Тиомочевины необходимо брать процентов 15—20 больше теоретического количества. Оранжевые кристаллы неэлектролита постепенно растворяются в тиомочевине, окрашивая раствор в желто-бурый цвет. Через 20—40 минут 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 отфильтровывается на воронку Гирша, промывается несколько раз крепким спиртом, высушивается в эксикаторе над серной кислотой или фосфорным ангидридом в течение 12—24 часов и анализируется. Результаты анализа приводятся:

0.1089 г вещества дали	0.044 г Pt
0.1090 г » »	0.0437 г Pt
0.1352 г » »	0.0788 г AgCl
0.1169 г » »	0.0694 г AgCl.

Вычислено для $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Th}]_2\text{Cl}_2$:

%Pt 40.31
%Cl 14.64

Найдено:

40.40; 40.09
14.40; 14.68

Вещество хорошо растворяется в воде, разбавленном спирту, плохо растворимо в крепком спирту и концентрированной соляной кислоте. Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при 25°, находится в полном соответствии с данными Вернера и Миолати для электролитов такого типа. Тетрамин распадается на комплексный двухзарядный ион— $[\text{Pt}_2\text{H}_x\text{Th}]^{++}$ и на два простых иона хлора— $2\text{Cl}'$:

ν	1 000	2 000	4 000
μ	249.86	268.00	285.40

Раствор тетрамина, обработанный соляной кислотой (1 : 1), при нагревании на водяной бане в течение 1.5—2 часов, высаживает его из раствора. Осадок слегка желтеет, а раствор окрашивается в буро-красный цвет. Отфильтрованный и отмытый крепким спиртом осадок и высушенный в эксикаторе над серной кислотой анализировался. Данные анализа совпадают с исходным веществом, но с незначительным повышенным процентом (0.5—1.2%) платины. Повидимому здесь имеет место осмоление тетрамина, а не расщепление его на два диамина, как этого требует правило Иергенсена. Поставленные повторные опыты с концентрированной HCl и с большей продолжительностью нагревания дали те же самые результаты.

Транс-гидроксиламин — аммиак — дитиомочевина — платина — хлорид $[PtHxNH_3_2Th]Cl_2$.

Реакция внедрения тиомочевины в неэлектролит $[PtHxNH_3Cl_2]$ 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 анализировалось и дало следующие результаты:

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

Вычислено для $[PtHxNH_3_2Th]Cl_2$: Найдено:

% Pt 41.68	41.84; 42.10
% Cl 15.14	15.15; 15.38

Тетрамин $[PtHxNH_3_2Th]Cl_2$ по многим свойствам напоминает предыдущее вещество. Действие соляной кислоты еще меньше действует на него расщепляющим образом и поэтому почти не сказывается на процентном содержании платины в выпавшем осадке. Данные измерения молекулярной электропроводности согласуются с приписанной формулой этому комплексу, который в водном растворе при температуре 25° распадается на три иона:

ν 1 000	2 000	4 000
ρ 244.10	247.98	258.70

Транс-гидроксиламин — пиридин — дитиомочевина — платина — хлорид — $[PtHxPy_2Th]Cl_2$.

В отличие от предыдущих опытов неэлектролит $[PtHxPyCl_2]$ вносился в раствор тиомочевины подкисленный несколькими каплями разбавленной уксусной кислоты, так как исходное вещество, содержащее пиридин, легко его отщепляет даже в слабощелочной среде. О прочности связи пиридина с платиной указывалось в одной из наших статей (2). 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 эксикаторе над фосфорным ангидридом анализировались.

Данные анализа следующие:

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

Вычислено для $[\text{PtN}_x\text{Pu}_2\text{Th}]\text{Cl}_2$:	Найдено:
%Pt 36.81	36.87; 36.70
%Cl 13.37	13.26; 13.42

Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при 25°, не выходит из пределов, установленных Вернером и Миолати для электролитов такого типа:

ν	1 000	2 000	4 000
μ_ν	202.90	209.70	214.80

Транс-аммиак — пиридин — дитиомочевина — платина — хлор — $[\text{PtNH}_3 \cdot \text{Pu}_2\text{Th}]\text{Cl}_2$

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

Анализы высушенного вещества над серной кислотой дали удовлетворительные результаты:

0.0730 г вещества дали 0.0278 г Pt.
0.1286 г » » 0.0726 г Pt.

Вычислено для $[\text{PtNH}_3\text{Pu}_2\text{Th}]\text{Cl}_2$:	Найдено:
% Pt 37.95	38.08
% Cl 13.79	13.97

Определение молекулярной электропроводности дало при 25° следующие результаты:

ν	1 000	2 000	4 000
μ_ν	—	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 2-зарядный комплексный катион $[\text{PtNH}_3\text{Pu}_2\text{Th}]^{++}$ и два простых иона хлора $2\text{Cl}'$.

Исследование продолжается.

В ы в о д ы: Внедрение тиомочевины в неэлектролиты платины, содержащие гидросиламин, протекает нормально. Тиомочевинная реакция академика Н. С. Курнакова применена для установления конфигурации гидросиламиновых диаминов. Впервые получены и изучены следующие смешанные гидросиламин-тиомочевинные соединения платины: $[\text{Pt}_2\text{N}_x\text{Th}]\text{Cl}_2$; $[\text{PtN}_x\text{NH}_3\text{Th}]\text{Cl}_2$; $[\text{PtN}_x\text{Pu}_2\text{Th}]\text{Cl}_2$; $[\text{PtNH}_3\text{Pu}_2\text{Th}]\text{Cl}_2$.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
7/III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Курнаков, ЖРХО, **25**, 565 (1893). ² И. И. Черняев и В. И. Горемыкин, ДАН, XV, № 6—7 (1937).