

Академик И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. И. МАШЕНЦЕВ

О СОЕДИНЕНИЯХ ДВУВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ГИДРАЗИДОМ ДИТИОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

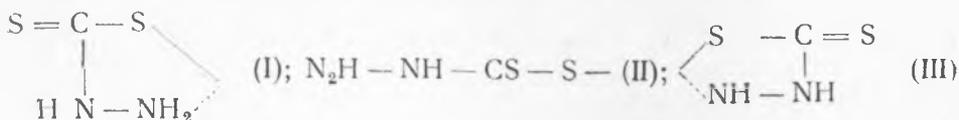
Сложившиеся со времени работ Лея и Бруни (1904 г.) представления о внутрикомплексных соединениях ограничивают эту область химии только теми ее представителями, „в которых атом металла соединен с каким-либо органическим радикалом с помощью сил как главной, так и побочной валентности“ (1). До последнего времени в литературе отсутствуют внутрикомплексные соединения, цикл которых был бы образован аддендами-радикалами неорганического состава и строения. Однако возможно построить неорганическую молекулу, способную образовать цикл, обязательный для внутрикомплексного соединения и занимающий два координационных места во внутренней сфере центрального атома комплексообразователя с различными валентными связями („главной“ и „побочной“). Такими неорганическими аддендами, прежде всего, являются гидразиды кислот. Наиболее типичными из них будут моногидразиды двусловных кислот, исследование комплексообразующих свойств которых с двувалентной платиной и составляет одну из задач нашей работы.

Сравнительно большая лабильность неорганической молекулы позволяет ожидать проявления особенных свойств внутрикомплексной структуры у этого нового типа соединений в более резко выраженной форме, нежели у известных соединений с органическими аддендами. Такого рода неорганические адденды способны проявить различного вида взаимопереходы, а тем самым, возможно, позволяют проследить многообразие структуры адденда и форм образуемого комплекса в целом.

Встает и другая задача: исследование изменений свойств и строения адденда под действием поля внутренней сферы центрального атома комплексообразователя при наличии качественно различающихся химических валентных связей. В простейших случаях комплексообразования эти явления гораздо труднее обнаружить, если бы они и могли иметь место.

Нами изучались реакции комплексообразования гидразида дитиоугольной кислоты, который применялся в виде аммонийной соли $\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2$. Легко идущее разложение гидразида дитиоугольной кислоты и связанное с этим осаждение металлов (2) в виде соединений неопределенного состава требовало соблюдения условий, исключаящих такие процессы. Вопрос устойчивости и чистоты приготовляемого вещества в значительной мере разрешается подбором соответствующих условий его выделения из раствора в возможно короткое время.

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



где валентные связи изображаются так: пунктиром — „побочная валентность“ и сплошной чертой — связь кислотного остатка адденда („главная валентность“) с металлом комплексообразователем.

Понятно, что только структуры (I) и (III) этого адденда приводят к образованию внутрикомплексного соединения, а структура (II) может дать лишь обычные комплексные соединения. Так например, в случае структуры (III) образуется комплексное соединение типа электролита. Проявление структуры гидразона (IV)



в процессе комплексообразования мало вероятно, поскольку эта форма наблюдается только у арил- и алкилпроизводных тиоэфиров этой кислоты. Наконец, структура (IV), так же как и (V)



требуют, чтобы адденд занимал три координационных места во внутренней сфере комплексообразователя. Исследования Л. А. Чугаева и его учеников (3) над гидразиновыми и дисульфидными соединениями платины позволяют сделать заключение о преобладании структуры адденда (I) перед другими его формами (V) и тем более (IV) вследствие большей устойчивости пятичленного цикла (4).

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 адденда в виде одноосновного кислотного остатка с занятием одного координационного места, а структура (III) подобна структуре (I) и несет отрицательный заряд, проявляющийся во внешней сфере. Как выше отмечено, существование структур (IV) и (V) невозможно, и в дальнейшем они не подлежат рассмотрению.

Наличие первых трех форм достаточно полно подтверждается экспериментальными данными исследования взаимодействия гидразида дитиоугольной кислоты с хлороплатинитом аммония и калия, хлоридами первого и второго оснований Рейзе, хлоридом Пейроне.

1. О взаимодействии хлороплатинита с гидразидом дитиокарбоната аммония. Реакция проводилась в 5% водных растворах. При взаимодействии в отношении 1 моль хлороплатинита $(\text{NH}_4)_2 [\text{Cl}_4\text{Pt}]$ или $\text{K}_2 [\text{Cl}_4\text{Pt}] - 2$ моля $\text{NH}_4\text{SCSNHNNH}_2$ происходило почти количественное осаждение хлопьевидного яркожелтого вещества, представляющего собой сростки мелкозернистых кристалликов. В промытом и высушенном веществе были определены микрометодом по Преглю азот, а гидрированием — сера и платина.

Найдено %: Pt 47,75; N 13,48; S 31,41.
 транс- $(\text{NH}_2\text{NHCSS})_2\text{Pt}$. Вычислено %: Pt 47,66; N 13,68; S 31,32.

Элементарный состав позволяет заключить, что адденд занимает два координационных места. При этом наиболее вероятно транс-конфигурация сульфидных связей образующихся циклов.

2. О взаимодействии хлорида первого и второго оснований Рейзе с гидразидом дитиокарбоната аммония. В концентрированных, а также разбавленных водных растворах хлорида первого основания Рейзе $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] \text{Cl}_2$ и гидразида не происходит каких-либо видимых изменений. Повидимому, в этом случае не происходит замещения внутрисферного аммиака и взаимодействие ограничивается ионным обменом во внешней сфере.

Взаимодействие хлорида второго основания Рейзе $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}]$ было проведено в концентрированном водном растворе гидразида. При 1 моле хлорида на 2 моля гидразида была быстро достигнута полнота реакции. Данные анализа позволяют заключить, что происходит полное замещение внутрисферного хлора двумя молекулами гидразида без отщепления аммиака, а следовательно, не происходит замыкания внутрикисплексных циклов. Вещество представляет мелкокристаллический порошок светложелтого цвета.

Найдено %: Pt 44,01; N 19,04; S 28,66.

$(\text{NH}_3)_2 (\text{SSCN}_2\text{H}_3)_2 \text{Pt}$. Вычислено %: Pt 44,00; N 18,94; S 28,90.

3. О взаимодействии хлорида Пейроне с гидразидом дитиокарбоната аммония. Реакция хлорида Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2 \text{Pt}$ с гидразидом проводилась аналогично реакции хлорида второго основания Рейзе. Характерно, что взаимодействие протекает с выделением аммиака, который полностью отгонялся в вакууме с поглощением серной кислотой. Соединение получено в виде мелкозернистых кристалликов апельсинно-желтого цвета. Элементарный состав его точно соответствует веществу, полученному из хлороплатинита.

Найдено %: Pt 47,54; N 13,54; S 30,50.

цис- $[(\text{SSCNHNH}_2)_2 \text{Pt}]$. Вычислено %: Pt 47,66; N 13,68; S 31,32.

Можно заключить, что внутреннюю сферу платины заполняют два цикла, в которых сульфидные связи адденда занимают цис-положение, поскольку они возникли в результате замещения хлоров исходного хлорида Пейроне. При этом вследствие большего транс-эффекта сульфидных связей адденда, очевидно, произошло вытеснение внутрисферного аммиака и замыкание внутрикисплексных циклов с образованием неэлектролита.

4. 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 второго основания Рейзе. Выделить в чистом состоянии эти соли из раствора пока не удалось. Однако при действии на аммиачно-водный раствор дитиокарбоната гидразида платины (из хлороплатинита) хлоридом первого основания Рейзе выделяется почти количественно желто-зеленоватого цвета мелкокристаллическое вещество, по составу отвечающее соли типа Магнуса:

Найдено %: Pt 58,03; N 16,28; S 20,05.

транс- $[(\text{N}_2\text{H}_2\text{CSS})_2 \text{Pt}] [(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}]$. Вычислено %: Pt 58,19; N 16,69; S 19,12.

Превращение описанных нами внутрикомплексных неэлектролитов под действием водных растворов аммиака, слабых и сильных щелочей в электролиты заставляет предположить наличие „гидразореакции“ (происходит миграция протона амидной группы из внутренней сферы во внешнюю, что обуславливает обратимую изомерию комплекса). Явление это, очевидно, имеет общую природу с аналогичным поведением диоксиминов двувалентной платины, изученных Л. А. Чугаевым ⁽⁵⁾, гидросиламиновых соединений типа солей Клеве ⁽⁶⁾



и с классическими примерами амидореакции, установленной на соединениях четырехвалентной платины ⁽⁷⁾. Если бы в комплексообразовании адденд участвовал в виде структуры (IV) или (V), то следовало бы ожидать присоединения кислот остающимся ненасыщенным радикалом гидразина, чего мы не наблюдали в действительности. Не происходит также и заметных изменений при воздействии тиомочевины. Поэтому наиболее вероятными остаются три структурных формы адденда: (I), (II), (III), знание же условий их проявления может иметь значение для решения вопросов о строении ряда комплексных соединений.

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

2. Впервые обнаружена гидразореакция у внутрикомплексных соединений гидразида дитиокарбоната платины, с которой связана изомерия внутрикомплексных неэлектролитов в электролиты внутрикомплексного типа.

3. На примерах полученных нами соединений



и



показано, что адденд может проявить три структурные формы, различающиеся, по видимому, качеством валентных связей.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
14 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Ley, Z. El., **10**, 954 (1904); Cs. Grun i, *ibid.*, **11**, 93 (1905); A. Вернер, Новое воззрение в области неорганической химии, 1936, стр. 279 и след.; A. A. Григнберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945, стр. 317 и след. ² Th. Curtius u. K. Heidenreich, Ber., **27**, 55 (1894); J. prakt. Chem., [2], **52**, 486 (1895). ³ Л. А. Чугаев и М. С. Григорьева, Изв. Ин-та платины АН СССР, в. 1, 14 (1920). ⁴ Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын, там же, в. 2, 51 (1921); Л. А. Чугаев и Э. Х. Фрицман, там же, в. 4, 55 (1926); Л. А. Чугаев и Е. Сербин, C. R., **151**, 1361 (1910); Zbl., 1911, 1, 638. ⁵ L. A. Tschugaeff, Z. anorg. Chem., **46**, 144 (1905). ⁶ H. И. Черняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, в. 4, 243 (1926). ⁷ L. Tschugaeff et N. Wladimiroff, C. R., **160**, 840 (1915); L. Tschugaeff et W. Khlopine, **161**, 699 (1915).