

А. И. МАШЕНЦЕВ и академик И. И. ЧЕРНЯЕВ

О РЕАКЦИЯХ ХЛОРОАММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ГИДРАЗИДОМ ДИТИОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ рассмотрен состав и свойства соединений, получающихся при взаимодействии аммонийной соли гидразид дитиоугольной кислоты с хлороплатинитами аммония и калия, цис- и транс-дихлородиаминоплатиной и с тетраминплатохлоридом.

Гидразидодитиокарбонатные соединения, полученные от трихлорамминоплатоата аммония $\text{NH}_4[(\text{Cl}_2)(\text{NH}_3, \text{Cl})\text{Pt}]$ и от хлоротриамминоплатохлорида $[(\text{Cl}, \text{NH}_3)(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}$, описаны в настоящей работе.

Таким образом, было завершено изучение возможных форм гидразидодитиокарбонатных соединений двухвалентной платины, которые образуются от всех членов переходного ряда ее хлороаммиачных соединений.

Изучение гидразореакции, которая обусловлена миграцией протона во внешнюю сферу, проведено в данной работе методом ацидиметрического титрования. Наконец, рассмотрен механизм взаимодействия и предложены наиболее вероятные схемы реакций гидразид с хлороаммиачными соединениями двухвалентной платины.

Экспериментальная часть

Реакция трихлорамминоплатоата аммония с гидразидом дитиокарбоната аммония. Взаимодействие трихлорамминоплатоата аммония $\text{NH}_4[(\text{Cl}_2)(\text{NH}_3, \text{Cl})\text{Pt}]$ с гидразидом дитиокарбоната аммония $\text{NH}_4\text{SSCNHNH}_2$ проводилось в охлажденных водных растворах, при молярном соотношении первого компонента ко второму, как 1 : 4.

При сливании и перемешивании этих растворов быстро выпадали хлопья обильного светложелтого осадка. Выделившееся вещество было собрано на фильтре, многократно омыто водой и высушено в вакуум-эксикаторе. В фильтрате оставалось заметное количество платины.

Сухое вещество представляло собой мелкокристаллический порошок светложелтого цвета. Содержание платины, серы и азота было определено микроаналитическим путем.

Найдено %: Pt 45,74; S 29,45; N 16,65
[($\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_3\text{CSS}$) (SSCNHNH_2) Pt]. Вычислено %: Pt 45,76; S 30,06; N 16,43

Элементарный состав этого соединения показывает, что аммиак исходного моноаммина платины остается незамещенным. Следовательно, только один из двух радикалов гидразид образует внутрикомплексный цикл с платиной, а второй радикал проявляет только сульфидную связь. Растворение этого вещества в водно-аммиачной

или щелочной среде происходит значительно труднее и менее отчетливо, чем двуциклического соединения, полученного из хлороплатинита⁽¹⁾. Раствор принимает синевато-зеленую окраску.

Реакция хлоротриамминоплатохлорида с гидразидом дитиокарбоната аммония. Эту реакцию проводили, так же как предыдущую, в охлажденном водном растворе.

На 1 мол. хлоротриамминоплатохлорида $[(Cl, NH_3)(NH_3)_2 Pt] Cl$ было взято 3, а также 4 мол. гидразида дитиокарбоната аммония $NH_2SSCNHNH_2$, при этом в обоих случаях получался одинаковый результат.

После сливания растворов этих солей и перемешивания вскоре выпадал обильный почти белый осадок, напоминающий хлористое серебро. Осадок вещества был собран на фильтр и промыт водой до удаления иона хлора, а затем сушился в вакуум-эксикаторе.

Вещество представляло тонкокристаллический порошок желтовато-белого цвета, который почти нерастворим в кислой, нейтральной или щелочной среде.

Микроопределение платины, серы и азота показало следующий состав этого вещества.

Найдено %: Pt 43,51; S 28,98; N 18,97
 $[(N_2H_3CSS)_2 (NH_3)_2 Pt]$. Вычислено %: Pt 44,00; S 28,90; N 18,94

По своему составу и свойствам это вещество идентично с производным гидразида, которое было получено из транс-дихлородиаминоплатины⁽¹⁾.

Кислотные свойства внутрикомплексных гидразидосоединений дивалентной платины. Растворение в водно-щелочных средах соединений дивалентной платины: транс- $[(NH_2NHCSS)_2 Pt]$ ⁽¹⁾, цис- $[(NH_2NHCSS)_2 Pt]$ ⁽¹⁾ и $[(NH_3N_2H_3CSS) \cdot (SSCNHNH_2) Pt]$, которые были получены, соответственно, из хлороплатинита⁽¹⁾, цис-дихлородиаминоплатины⁽¹⁾ и из трихлорамминоплатоата аммония, зависит от содержания в растворе основания. Было произведено прямое титрование навесок перечисленных неэлектролитов разбавленным раствором едкого натра. Поскольку растворы этих неэлектролитов имеют интенсивную окраску, то было исключено применение индикаторов и момент эквивалентности при прибавлении раствора щелочи фиксировался по исчезновению осадка. Растворение щелочью и последующее осаждение исходного неэлектролита кислотой может быть воспроизводимо несколько раз.

Результаты ацидиметрического титрования показали, что соединения, полученные из хлороплатинита (см. уравнения реакций I а, б, в, г) и из цис-дихлородиаминоплатины (см. уравнения реакций III а, б, в), ведут себя по отношению раствора щелочи как двуосновные кислоты и количественно переходят в раствор. Соединение гидразида, полученное из трихлорамминоплатоата аммония (см. уравнения реакций II а, б) проявляет аналогичное свойство, однако переход в растворимую форму выражен недостаточно четко, чтобы оценить количественно его основность.

Соединения гидразида, полученные от транс-дихлородиаминоплатины и от хлоротриамминоплатохлорида (см. уравнения реакций IV и V) не проявляют заметного взаимодействия с растворами оснований.

Реакции образования гидразидодитиокарбонатных соединений платины. Реакции гидразидодитиокарбоната аммония с хлороаммиачными соединениями переходного ряда дивалентной платины во всех случаях проходят с образованием неэлектролитов.

Склонность гидразида к образованию внутрикомплексных неэлектролитов значительно ограничивает разнообразие возможных форм этих соединений. Как показывают наши опыты, количество

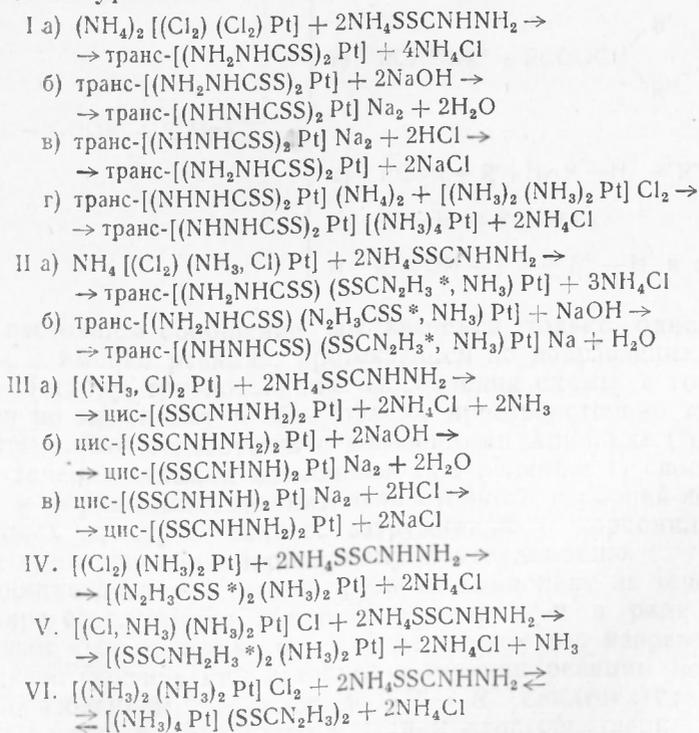
производных гидразида двувалентной платины ограничивается четырьмя неэлектролитами различного состава и строения. Совершенно не удалось получить смешанные соединения платины, которые содержали бы хлор во внутренней сфере. В то же время, образование смешанных гидразидааммиачных соединений платины наблюдалось нами в трех случаях из шести, а именно, для трихлороаммиоплатоата аммония, транс-дихлородиаммиоплатины и для хлоротриаммиоплатохлорида.

Ограниченность числа производных гидразида находит удовлетворительное объяснение в связи с склонностью гидразида к образованию циклов и резко выраженным транс-влиянием его сульфидной связи.

Замещение внутрисферного хлора (или другого кислотного радикала) на сульфидную группу гидразида происходит со скоростью ионной реакции у всех соединений платины и, по видимому, является первичным действием этого адденда. Это положение находится в согласии с тем фактом, что ни сульфидная, ни амидная группы адденда не замещают внутрисферный аммиак тетраамминплатохлорида (см. уравнение реакции VI).

Такой порядок взаимодействия иллюстрирует также поведение хлоротриаммиоплатохлорида, производное которого содержит два аммиака и два открытых радикала гидразида. Здесь, так же как и в других случаях, первичное взаимодействие состоит в замещении единственного хлора сульфидной группой адденда. Транс-влияние этой группы обуславливает замещение только одного аммиака на сульфидную группу второго радикала с образованием комплексного неэлектролита (см. уравнение V).

Таким образом, закономерность транс-влияния позволяет представить весь процесс взаимодействия для каждого члена переходного ряда хлороаммиачных соединений двувалентной платины, как это передают уравнения I — VI.



* Отмечено нециклическое состояние радикала гидразида.

Заметим, что из допускаемых теорий строения гидразидосоединений платины нами наблюдались только простейшие по составу и наиболее устойчивые их формы. Так, от шести хлороаммиачных соединений двувалентной платины получены и оказались устойчивыми только четыре формы гидразидосоединений платины.

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

Поступило
14 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев и А. И. Машенцев, ДАН, **60**, № 2 (1948).