

Л. М. КУЛЬБЕРГ и А. Г. КОВАЛЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИТИОКАРБАМАТОВ С МОЛИБДАТАМИ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 12 IV 1954)

Проведенное нами ⁽¹⁾ исследование дитиокарбаминовой кислоты и ее азотзамещенных позволило нам придти к предварительному выводу о том, что образуемые ими соли металлов имеют структуру обычных солей

типа $\left[(R)_2 - N - C \begin{array}{l} \nearrow S \\ \searrow S \end{array} \right] Me^{(n+1)}$, что противоречит распространенному

в настоящее время предположению об их внутрикомплексной природе ⁽²⁾.

Было также установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала для большинства дитиокарбаматов способность к экстрагированию возрастает. Например, диметилдитиокарбаматы никеля, кадмия, ртути и многих других металлов не экстрагируются неводными растворителями (при взбалтывании с последними наблюдается лишь флотация). Дитиокарбаматы этих же металлов, содержащие углеводородные радикалы с большим числом углеродных атомов, хорошо экстрагируются соответствующими растворителями.

Представляют определенный интерес соединения дитиокарбаматов с молибдатами. В результате взаимодействия образуются всегда вещества, нерастворимые в воде и отличающиеся окраской разных оттенков красного цвета. В зависимости от природы дитиокарбамата эти продукты обладают различной способностью растворяться в неводных растворителях, причем это свойство не может быть прямо поставлено в связь со структурой дитиокарбамата. В частности, продукты реакции незамещенных дитиокарбаматов с молибдатами экстрагируются лучше, чем продукты взаимодействия с дитиокарбаматами, в состав которых входят длинные алифатические радикалы. Во всяком случае совершенно очевидно, что природа рассматриваемых соединений отлична от природы обычных солей дитиокарбаминовой кислоты. Свидетельством этому может явиться, прежде всего, невозможность образования подобных солей при взаимодействии двух анионов.

Кроме того, крайне показательным является рассмотрение устойчивости образующихся продуктов. Последняя довольно четко определяется природой реагирующего дитиокарбамата, причем во всех случаях в результате самопроизвольного разложения рассматриваемого соединения образуется молибденовая синь, в которой молибден находится в состоянии низшей валентности. Образование молибденовой сини, происходящее после некоторого старения выпавших осадков, необычайно ускоряется при экстрагировании молибденовых соединений неводными растворителями. В некоторых случаях получающийся окрашенный в красный цвет экстракт практически мгновенно изменяет свою окраску на сине-зеленую. По всей вероятности, процесс взаимодействия дитиокарбаматов с молибдатами сводится, в первую очередь, к восстановлению молибдена, а затем уже продукты восстановления образуют соединения с избытком введенного в раствор дитиокарбамата.

Таблица 1

Реактив	Структурная формула соответствующей кислоты	Цвет реакционного продукта	Чувстви- тельность в γ
Дитиокарбаминовокислый ам- моний	$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Красный	0,65
Дитиокарбазиновокислый гил- разин	$\text{NH}_2\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	"	0,40
Этилэн-бис-дитиокарбаминовая кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \end{array}$	"	10,00
Диметилдитиокарбаминовокис- лый диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Розово- красный	10,00
Изобутилдитиокарбаминово- кислый изобутиламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Красный	10,00
Дибутилдитиокарбаминовокис- лый дибутиламин	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	"	10,00
Диизобутилдитиокарбамино- вокислый диизобутиламин	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ (\text{CH}_2) \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3) \end{array} \text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Сиренево- красный	10,00
Диамилдитиокарбаминовокис- лый натрий	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Красный	10,00
Диизоамилдитиокарбаминово- кислый диизобутиламин	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ (\text{CH}_2) \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3) \end{array} \text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	"	10,00
Фенилдитиокарбамат аммония	$\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{SNH}_4 \end{array}$	"	0,003
Дифенилметандитиокарбамино- вокислый дифениламино- метан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}(\text{S})=\text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$	Розовый	0,028
Метил- <i>п</i> -фенилен-дитиокарба- миновокислый <i>п</i> -толуидин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \end{array}$	Розово- красный	Не опр.
Метил- <i>м</i> -фенилен-дитиокарба- миновокислый <i>м</i> -толуидин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \end{array}$	Розовый	" "
Дифенил-бис-дитиокарбамино- вокислый бензидин	$\text{HS}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{S})=\text{SH}$	Красный	" "
Оксиэтилдитиокарбаминово- кислый этаноламин	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Розовый	10,00
Оксидиэтилдитиокарбаминово- кислый диэтаноламин	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$	Красный	100,00

Природа и структура рассматриваемых соединений не изучены, однако этот вопрос является, безусловно, интересным как для аналитической, так и для неорганической химии. Следует отметить, что характерной особенностью рассматриваемой реакции является то, что во всех случаях, вне зависимости от природы дитиокарбамата, последний реагирует с молибдат-ионом. Среди 16 изученных нами соединений не было ни одного исключения (см. табл. 1).

Из литературных источников известно, что единого мнения по поводу состава молибденовых соединений с органическими реактивами, содержащими сульфгидрильную группу, нет (³⁻⁵). А. Т. Пилипенко и Г. И. Гридчина (⁶) изучили условия образования молибден-ксантогенатного комплекса, а также его состав в растворе. Ими было показано, что молибден-

ксантогенатный комплекс содержит Mo^V и ксантогенат-ион в отношении 1 : 2.

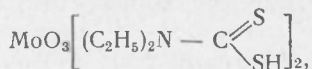
Нами проведено исследование состава молибдендиэтилдитиокарбаматного соединения. Наши наблюдения показали, что в зависимости от кислотности и температуры можно получить две различные по внешнему виду (цвету) формы осадка комплекса. Так, если сливать концентрированные водные растворы молибдата аммония и диэтилдитиокарбамата натрия в нейтральной или слабо кислой среде, то преимущественно получается желтая форма. В другом случае, когда водный раствор молибдата аммония нагревается на водяной бане до 60—70° и раствор сильно подкисляется 1 н HCl , получается главным образом фиолетово-малиновая форма. Полученные соли очищались экстракцией дихлорэтаном.

Для установления состава молибдендиэтилдитиокарбамата нами было произведено определение молибдена весовым методом (в виде MoO_3) с предварительным разложением осадка концентрированной азотной кислотой и серы по методу Кариуса аналогично в обеих формах. Приводим средние данные ряда опытов:

Найдено %:	фиолетовая форма	Mo 22,12; 22,58; S 28,88
	желтая форма	Mo 22,34; 22,22; S 28,50
Вычислено %:		Mo 21,82; S 29,09

Из приведенных результатов следует, что фиолетовая и желтая формы имеют один и тот же состав; очевидно, они представляют собой изомеры.

На основании полученных экспериментальных данных мы считаем возможным предположить, что молибдендиэтилдитиокарбамат соответствует формуле



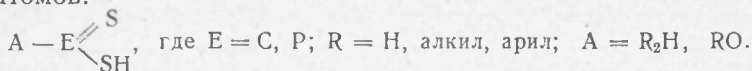
аналогично приписываемой ксантогенатам (7)



Для подтверждения предлагаемой формулы несомненный интерес представляет установление валентности молибдена в названном соединении. Проведенные нами качественные пробы с Mo^V показали, что диэтилдитиокарбамат натрия также реагирует с последним. Проба с Mo^{III} дала положительную реакцию, но здесь следует отметить, что в соединениях Mo^{III} всегда содержатся следы соединений высших степеней окисления, обуславливающих протекание реакции с диэтилдитиокарбаматом.

Если сопоставить это с тем, что, подобно дитиокарбаматам с молибдатами, реагируют также ксантогенаты $\left(\text{RO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \right)$ и диэтилдитио-

фосфорная кислота $\left(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$, то можно придти к заключению, что функциональной аналитической группой на молибден является комбинация атомов:



Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
9 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Ковалева, Исследование в области применения дитиокарбаминовой кислоты и ее азотзамещенных, Кандид. диссерт. Саратовск. гос. ун-в., 1952.
² I. Welcher, Organic Analytical Reagents, 4, N.-Y., 1948, p. 78. ³ S. L. Malowan, Zs. anorg. Chem., 108, 73 (1919). ⁴ А. Т. Пилипенко, Журн. аналит. хим., в. 4, 227 (1949). ⁵ А. И. Бусев, там же, в. 4, 234 (1949). ⁶ А. Т. Пилипенко, Г. И. Гридчина, Тр. ком. по аналит. хим., 3 (6), 178 (1951). ⁷ M. Sievert, Zs. anal. Chem., 60, 454 (1921).