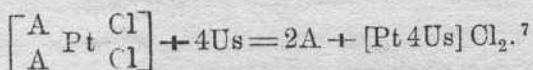


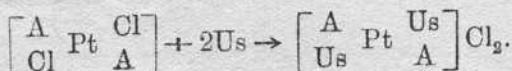
В. В. ЛЕВЕДИНСКИЙ, Е. С. ШАПИРО и Н. П. КАСАТКИНА
О СОЕДИНЕНИЯХ ИРИДИЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Благодаря ярко выраженной способности тиомочевины давать соединения с солями различных металлов, эти соединения послужили объектом широкого изучения целого ряда ученых. Так уже Рейнольдс,¹ открывший тиомочевину при изомерном превращении роданистого аммония, описал характерные соединения для золота и платины; далее К. Клаус², Мали,³ Преториус-Зейдлер,⁴ Ратке⁵ и др. получили при своих исследованиях над тиомочевиной и ее производными многочисленные сочетания с солями свинца, кадмия, ртути, олова, висмута, серебра, таллия и меди.

Из платиновых металлов особенно тщательно были изучены акад. Н. С. Курнаковым⁶ соединения платины и палладия с тиомочевиной, при изучении которых Н. С. Курнаков подметил ставшую классической закономерность замещения тиомочевиной внутрисферных заместителей, сводящуюся к тому, что аминовые (амиачные, пиридиновые, этилендиаминовые и др.) соединения цис-строения при действии тиомочевины дают тетратиомочевинные соединения с выделением амина, напр.



Тогда как транс-соединения при взаимодействии с тиомочевиной дают соединения смешанного типа, не выделяя при этом молекул амина, напр.



¹ I. E. Reinolds. Ann. Chem. Pharm., 150, (1869) 282.

² C. Claus. Ann. Chem. Pharm., 179, 182; Ber., 9, 226.

³ Maly. Ber., 9, 172.

⁴ Praetorius-Seidler. Journ. f. prak. Chem. (2) 21, 148.

⁵ Bathke. Ber., 14, 1780; 17, 297.

⁶ Н. С. Курнаков. О сложных металлических основаниях. СПб., 1893.

⁷ Символом „Us“ мы обозначаем молекулу тиомочевины CSN_2H_4 .

Из других металлов платиновой группы необходимо указать на осмий, который по наблюдениям Л. А. Чугаева¹ дает с тиомочевиною соли легко растворимого комплексного основания яркокрасного (малинового) цвета, в котором на один атом осмия приходится 6 молекул тиомочевины $[Os_6Us]Cl_3 \cdot H_2O$. Как известно, эта реакция является одной из наиболее чувствительных реакций на осмий, предложенных до настоящего времени.

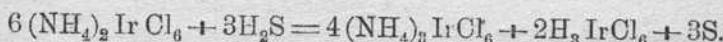
Рутений является следующим металлом платиновой группы, который с тиомочевиною дает характерную голубую окраску, предложенную Л. Велером и Метцем² в качестве чувствительной реакции на рутений.

Далее, в последнее время В. В. Лебединским и В. С. Волковым³ были изучены соединения родия с тиомочевиною, причем им удалось получить соединения, отвечающие гексамминовому ряду $[Rh_6Us]Cl_{(NO_3)_2}$, пентамминовому ряду $[Rh_5UsCl]X_2$ и триамминовому ряду $[Rh_3UsCl_8]$.

Таким образом, из всех платиновых металлов до последнего времени неизученными в отношении его способности давать соединения с тиомочевиною оставался иридий.

Настоящая работа и была предпринята нами с целью заполнить этот пробел.

Нам удалось показать, что прибавлением по каплям кипящего раствора хлороиридата аммония к избытку кипящему раствору тиомочевины, взятой в избытке, очень легко происходит образование хорошо растворимого в воде пентазамещенного соединения иридия, отвечающего формуле $[Ir_5CS(N_2H_4Cl)Cl_2 \cdot 2H_2O]$, которое может быть выделено из раствора путем прибавления соляной кислоты. Однако, идущий параллельно с этим процессом восстановления четырехвалентного иридия в трехвалентное состояние за счет разрушения тиомочевины ведет к образованию свободной серы, загрязняющей конечный продукт. Поэтому в дальнейшем для получения пентатиокарбамидахлорида мы сперва восстанавливали хлороиридат сероводородом в хлороиридит. Последующая фильтрация раствора давала нам возможность удалить серу, которая при этом образовывалась согласно уравнению:



Если полученный таким образом раствор кипятить с избытком тиомочевины (вливая его по каплям в кипящий раствор тиомочевины), то можно получить совершенно чистый пентатиокарбамидахлорид иридия в виде однородных, хорошо образованных кристаллов.

¹ Л. Чугаев. Bull. Soc. Chim. de France (4), **23**, 877; Ztschr. f. anorg. Chem., **148**, 65.

² Z. Wöhler и Metz. Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem., **138**, 368.

³ В. В. Лебединский и В. С. Волков. О соединениях родия с тиомочевиною. См. настоящий выпуск стр. 79.

Однако опыт показывает, что в зависимости от условий реакции, здесь почти всегда образуются не только пентазамещенный продукт, но и другие соединения, отвечающие триамминовому, тетрамминовому и гексамминовому рядам.

Особенно интересно отметить то обстоятельство, что для иридия, в отличие от родия, сравнительно легко удается изолировать тетразамещенное соединение $[Ir_4UsCl_2]Cl$, которое отличается своей большей устойчивостью, нежели соответствующее соединение родия, и в то же время — значительно меньшей растворимостью. Однако не всегда удается изолировать этот продукт: здесь так же, как и в случае родиевых соединений: реакция между хлоридом изучаемого металла и тиомочевиной является крайне капризной и иногда, когда, казалось бы, соблюдены все условия для получения того или иного продукта, реакция идет в ином направлении. Это прежде всего касается тетратиомочевинного соединения иридия, получение которого представляет в силу этого значительные трудности и не всегда удается.

Кроме того, нами был проделан целый ряд попыток получения производных, отвечающих моно- и диамминовым рядам, однако, все они не привели к желаемым результатам, как это видно из нижеследующего описания.

Первоначальная попытка получения монозамещенного тиомочевинного соединения иридия была произведена с хлороиридатом аммония. С этой целью 1 г хлороиридата смешивался с 10 куб. см воды и 2 г твердого NH_4Cl , смесь подкислялась одною каплею крепкой соляной кислоты для предотвращения возможного гидролиза и к ней прибавлялось 5 куб. см $3\frac{1}{2}\%$ раствора тиомочевины (что отвечает примерно одной молекуле тиомочевины на один атом иридия). Смесь после тщательного взвешивания для восстановления четырехвалентного иридия в трехвалентный, была оставлена в колбочке на ночь. На другой день под микроскопом можно было наблюдать кристаллы трех родов: мелкие, округлой формы, напоминающие бородавки, ромбические таблички и в незначительном количестве сильно вытянутые призмочки непрореагировавшего хлороиридита аммония. Таким образом этот опыт показал, что в указанных условиях получается смесь различных продуктов; разделить их друг от друга дальнейшей кристаллизацией нам не удалось.

Тогда была произведена повторная попытка получения моно- и дигаммених тиомочевинных соединений иридия. Для этого было взято в две колбочки по 1.5 г хлороиридита аммония и растворено в 10 куб. см каждый; затем пропущен газообразный сероводород для восстановления четырехвалентного иридия в трехвалентный. Осадок серы отфильтровывался, к растворам прибавлялось по 3 капли крепкой соляной кислоты и затем в одну колбочку было прибавлено 4 куб. см, а в другую 8 куб. см 3.5% раствора тиомочевины, что отвечало соответственно 1 и 2 молекулам тиомочевины на 1 атом иридия. Обе колбочки были поставлены на водя-

ную баню. Через $1\frac{1}{2}$ часа они были сняты с водяной бани и оставлены на ночь. На другой день в первой колбочке получился оранжевый, нерастворимый в воде, спирте, хлороформе, сероуглероде и ацетоне осадок. Под микроскопом он представлял собою мелкие довольно однородные кристаллики бородавчатой формы. Выход соли составлял 0.41 г.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1583 г соли дали	0.0673 г Ir	0.2298 г AgCl
0.1181 " "	0.0488 "	

Откуда содержание иридия равно 42.52% и 43.13% и содержание хлора 35.92%, что указывает на недостаточную чистоту полученного продукта, так как для монотиокарбамида теоретическое содержание придия отвечает 40.02% и хлора 36.75%.

Во второй колбочке получился оранжево-желтый осадок, под микроскопом представляющий собою мелкие кристаллики в виде бородавок и рядом с ними удлиненные призмочки. Уже самий вид кристаллов под микроскопом указывает на то, что и здесь мы точно также имеем дело с неоднородным продуктом.

Произведенный анализ подтвердил это предположение.

0.1081 г вещества дали	0.0376 г Ir	0.1025 г BaSO ₄
0.1170 " "	0.0475 " "	0.1093 " AgCl
0.1040 " "	0.0418 " "	

откуда содержание иридия — 36.42%; 40.60%; 41.22%;
содержание серы — 18.66% и хлора — 28.12%.

Дляmono-замещенного соединения $(NH_4)_2[IrCSN_2H_4Cl_5]$ ($M = 482.46$) теоретически вычислено:

$$Ir = 40.02\%; Cl = 36.75\%; S = 6.64\%.$$

Для дитиомочевинного соединения иридия $NH_4[Ir_2CSN_2H_4 \cdot Cl_4]$ ($M = 506.2$) вычислено:

$$Ir = 38.22\%; Cl = 28.07\%; S = 12.69\%.$$

Дальнейшие неоднократные попытки получения соединений иридия с тиомочевиною, отвечающих monoамминовому и диамминовому рядам, несмотря на различные изменения условий реакции, не привели к желаемым результатам, так как всегда получалась смесь различных соединений.

Таким образом, вопрос о возможности получения mono- и di-замещенных тиомочевинных соединений иридия нужно считать пока открытым.

Тритиокарбамидхлорид иридия $[Ir_3CSN_2H_4Cl_3]$

Для получения тритиокарбамидхлорида иридия в качестве исходного материала мы взяли имевшийся у нас под руками хлороиридиат натрия, $Na_6IrCl_6 \cdot 12H_2O$, 1 г которого растворялся при нагревании в 10 куб. см

воды и по охлаждении к полученному раствору прибавлялось 5 капель крепкой соляной кислоты и затем 7 куб. см 3,5% раствора тиомочевины. Смесь нагревалась на водяной бане. Уже через 5—7 минут появлялись первые кристаллы. Выпадение кристаллов шло очень интенсивно; через 2—3 минуты после начала кристаллизации колбочка снималась с водяной бани и быстро охлаждалась под краном. Полученное вещество отфильтровывалось, промывалось водою и затем спиртом. Выход воздушно-сухой соли составлял 0,76 г, что отвечало 76,4% теории.

Так же легко тритиокарбамидхлорид может быть получен из хлоро-иридита аммония $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Под микроскопом полученное вещество представляет собою однородные кристаллы в виде ромбических табличек золотисто-желтого цвета. Соль является нерастворимой в спирте и в воде даже при нагревании.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

I.	0,1021 г вещества дали	0,0376 г Ir
II.	0,1236 „	0,1015 „ AgCl
III.	0,1071 „	0,0872 „
IV.	0,1099 „	0,1486 „ BaSO ₄
V.	0,1012 „	0,1864 „
VI.	0,1132 „	16,0 кб. см N ₂ при 19° С и 748 мм
VII.	0,1046 „	14,6 „ „ „ 20° С „ 748 „

Для $[\text{Ir}(\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}_3)]$ ($M = 527,82$)

Вычислено: Ir — 36,59%; Cl — 20,15%; S — 18,23%; N — 15,91%.

Найдено:	36,82 „	20,32 „	18,57 „	15,91
		20,15 „	18,51 „	15,74

Тетратриокарбамидхлорид иридия $[\text{Ir}(\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Как выше было указано, получение тетразамещенного тиомочевинного соединения придия, в силу крайней капризности реакции между хлоридами иридия и тиомочевиною, представляет большие трудности и не всегда удается. При действии избытка мочевины на растворы двойных хлоридов иридия почти всегда прежде всего наблюдается образование осадка малорастворимого тритиокарбамидхлорида. Однако наряду с ним в растворе образуются также и высшие замещенные продукты, отвечающие тетра-, пента- и гексамминовым рядам.

Вопрос таким образом сводится к тому, чтобы направить реакцию в сторону изолирования искомого продукта.

Если через раствор 1 г хлороиридата аммония в 40—50 куб. см горячей воды пропустить ток сероводорода, то четырехвалентный иридий восстанавливается до трехвалентного состояния. Если полученный таким образом раствор отфильтровать и очень горячим влиять по каплям в кипящий раствор 1,2—1,5 г тиомочевины¹ в 10 куб. см воды, то цвет раствора почти не изменяется. Если по окончании слиивания этих раствор-

¹ Что отвечает 7—8 молекулам тиомочевины на 1 атом иридия.

ров реакционную смесь быстро снять с электрической плитки и дать остить, то из нее сперва выпадает небольшое количество кристаллов тритиокарбамидахлорида, а затем при дальнейшем стоянии в течение 10—12 часов из него начинают выпадать довольно крупные, достигающие 1—2 мм в диаметре гранатового цвета кристаллы тетраммина, которые могут быть отфильтрованы от раствора, быстро промыты очень небольшим количеством ледяной воды и высушены на воздухе.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

- I. 0.1408 г вещества при нагревании до 110° С потеряли в весе 0.0081 г
- II. 0.1877 " безводной соли дали 0.0602 г Ir
- III. 0.1788 " " " 0.0573 " Ir и 0.2765 г BaSO₄
- IV. 0.1368 " " " 0.0437 " " 0.0951 " AgCl

Для [Ir 4CSN₂H₄Cl₂] Cl · 2H₂O ($M = 635.96$)

вычислено: H₂O — 5.65%

найдено: — 5.76 "

Для [Ir 4CSN₂H₄Cl₂] Cl ($M = 603.93$)

вычислено: Ir — 31.97%; S — 21.23%; Cl — 17.61%

найдено: 32.07 " 21.23 " 17.26 "

32.05 "

32.06 "

Изучение кристаллографических свойств кристаллов тетратриокарбамидахлорида иридия, любезно произведенное проф. О. М. Анпелесом дало следующие результаты.

Тетратриокарбамидахлорид иридия кристаллизуется в классе гексагонального скаленоэдра [L₃(L₆), 3L₂, C, 3P]. На измеренных кристаллах были обнаружены грани гексагональной призмы и ромбоэдра. Кроме того, при изучении микроскопических препаратов изредка обнаруживались грани пинакоида, отсутствовавшие на макроскопических кристаллах.

Для измерения вещество пришлось перекристаллизовать (кристаллизация проводилась в водном растворе в открытом кристаллизаторе), так как первоначально полученный материал оказался мало пригодным для измерения вследствие несовершенства граней. Вообще следует отметить, что для кристаллов тетратриокарбамидахлорида иридия весьма характерно образование вициналей, особенно развивающихся на граниях призмы. Неперекристаллизованные кристаллы были вытянуты по оси высшего наименования так что в их ограничении преобладала призма. После кристаллизации преобладающее значение получили грани ромбоэдра.

Измерение пяти лучших кристаллов дало среднее ϱ для ромбоэдра равным $36^{\circ}45' \pm 13'$ (большая погрешность объясняется несовершенством кристаллов).

Оптические константы:

1. Кристаллы одноосные, оптически отрицательные.
2. Оба показателя преломления очень велики (больше 1,74).
3. Цвет желтый. Плеохроирует в желтоватых тонах с лучепоглощением $N_g > N_p$.

Пентатиокарбамидхлорид иридия $[Ir\ 5CSN_2H_4Cl]Cl_2$

Если после отделения кристаллов тетратиокарбамидхлорида, согласно предыдущему описанию, к маточному раствору прибавить большой избыток крепкой соляной кислоты, то из раствора выпадает желто-оливкового цвета кристаллический осадок пентатиокарбамидхлорида иридия $[Ir\ 5CSN_2H_4Cl]Cl_2$, который под микроскопом представляет собою иголочки или сильно вытянутые длинные призматические кристаллы. Выход этой соли достигает примерно 60% теории. Несколько большего выхода можно добиться, если подвергать реакционную смесь несколько дольшему нагреванию; однако это является рискованным вследствие опасности загрязнения соли гексатиокарбамидхлоридом.

Полученный осадок пентатиокарбамидхлорида иридия отфильтровывается, промывается разбавленной 1:2 соляной кислотой и затем спиртом.

Соль является очень хорошо растворимой в воде и сравнительно мало растворима в спирту. Из водного раствора соль может быть в неизмененном виде выделена обратно соляной кислотой. Таким образом соль может быть легко подвергнута очистке.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.1386 г вещества дали	0.0877 г Ir
II.	0.1462 „	0.0413 „
III.	0.1307 „	0.0871 „
IV.	0.1120 „	0.1941 „ BaSO ₄
V.	0.1326 „	0.0849 „ AgCl

Для $[Ir\ 5CSN_2H_4Cl]Cl_2$ ($M = 680.04$)

вычислено:	Ir — 28.89%	S — 28.57%	Cl — 15.64%
найдено:	28.22 „	28.80 „	15.84 „
	28.24 „		
	28.39 „		

Определение молекулярной электропроводности, любезно произведенное С. И. Хорунженковым, показало при 25° С следующие результаты:

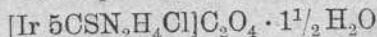
$v = 500$	1000	2000	4000
$\mu = 229$	240	245.6	247

Полученные цифры хорошо укладываются в пределах, даваемых Вернером, Миолатти и Герти¹ для электролитов, распадающихся на три иона.

Изменение молекулярной электропроводности со временем является очень незначительным, что указывает на сравнительную прочность соли в водном растворе.

¹ Ztschr. f. Phys. Chem., 12, 35; 14, 506; 21, 281; 38, 331.

Пентатиокарбамидоксалат иридила



Если к водному раствору пентатиокарбамидаоксалата иридила прибавить на холода раствор оксалата аммония, то при встряхивании через некоторое время из раствора начинают выпадать желтые кристаллы оксалата пентатиокарбамида иридила, под микроскопом представляющие собою группы сросшихся табличек. Соль частично растворима в воде и практически нерастворима в спирту. Из 1 г хлорида таким образом было получено около 0.3 г оксалата.

Соль кристаллизуется с $1\frac{1}{2}$ мол. воды.

Анализ соли дал следующие результаты:

I.	0.1850 г вещества при 110°C потеряли в весе 0.0071 г					
II.	0.1475 "	"	"	"	"	0.0057 "
III.	0.1014 "	"	дали	0.0269 г Ir		
IV.	0.1015 "	"	"	0.0270 "	"	
V.	0.1082 "	"	"	0.0290 "	"	
VI.	0.1072 "	"	"	0.0287 "	"	и 0.1736 г BaSO_4

Для $[\text{Ir} \cdot 5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}] \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ($M = 724.14$)

вычислено:	H_2O	- 3.80%	Ir	- 26.67%	S	- 22.14%
найдено	3.84 "		26.58 "		22.22 "	
	3.86 "		26.60 "			
			26.80 "			
			26.77 "			

Пентатиокарбамидхлороплатинит иридила



Эта соль была получена из хлорида путем обменного разложения, причем к 0.5 г хлорида, растворенного в воде, было прибавлено 0.4 г хлороплатинита калия в растворе. Сразу появляется грязно-желтого цвета кристаллический осадок хлороплатинита, под микроскопом имеющий форму елочек. Из взятого количества 0.5 г хлорида таким образом было получено 0.62 г хлороплатинита. Соль очень мало растворима в воде.

Анализ ее дал следующие результаты:

I.	0.1158 г воздушно сухой соли дали	0.0472 г Ir + Pt		
II.	0.1100 "	"	0.0458 "	"
III.	0.1460 "	"	0.0593 "	"
IV.	0.1496 "	"	0.0609 "	"

Для $[\text{Ir} \cdot 5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}] [\text{PtCl}_4]$

вычислено: Ir + Pt - 41.04%; Cl - 18.74%

найдено:	40.76 "	18.90 "		
	41.18 "			
	40.62 "			
	40.70 "			

Пентатиокарбамидперхлорат иридия $[\text{Ir} 5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}] (\text{ClO}_4)_2$

Первоначально перхлорат пентазамещенного тиомочевинного соединения иридия получался путем обменного разложения хлорида с перхлоратом натрия, однако, полученный таким образом продукт, согласно данным анализа, оказался недостаточно чистым благодаря тому, что его хорошая растворимость в воде не дает возможности достаточно хорошо отмыть его от избытка перхлората натрия. Поэтому в дальнейшем эта соль получалась путем осаждения водного раствора хлорида 40% раствором хлорной кислоты. Получающаяся при этом согласно реакции обменного разложения соляная кислота могла быть легко затем отмыта от осадка путем промывания последнего спиртом, в котором полученный перхлорат почти нерастворим.

Анализ полученного продукта дал следующие результаты:

I.	0.1768 г вещества дали	0.0422 г Ir
II.	0.1564 " "	0.0376 " "

Для $[\text{Ir} 5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}] (\text{ClO}_4)_2$ ($M = 808.04$)

вычислено: Ir — 23.89%

найдено: I — 23.87 "

II — 24.04 "

Гексатиокарбамидхлорид иридия $[\text{Ir} 6\text{CSN}_2\text{H}_4] \text{Cl}_3$

Как выше было указано, при приливании кипящего раствора трехвалентного хлорида иридия к кипящему раствору тиомочевины, взятой в избытке, образуется целая гамма тиомочевинных соединений иридия, начиная от соединения, отвечающего триамминовому ряду, переходя через тетра- и пентазамещенные соединения и кончая гексазамещенным хлоридом $[\text{Ir} 6\text{CSN}_2\text{H}_4] \text{Cl}_3$. Однако образование последнего, подобно предыдущим продуктам протекает не всегда гладко, в силу чрезвычайно капризного характера реакции между хлоридами иридия и тиомочевиною.

Тем не менее, если кипящий раствор 2.6 г хлороиридана в 120 куб. см воды предварительно восстановленный сероводородом до хлороиридита, постепенно приливать к кипящему раствору 3 г тиомочевины в 40 куб. см воды и смесь подвергнуть довольно длительному нагреванию (10—15 мин.), а затем охладить и отфильтровать то удается выделить из раствора, путем прибавления соляной кислоты зеленого цвета, блестящий кристаллический осадок гексатиокарбамидхлорида $[\text{Ir} 6\text{CSN}_2\text{H}_4] \text{Cl}_3$, под микроскопом представляющий собою косые таблички.

Соль в воде хорошо растворима, в спирту — очень мало.

Анализ перекристаллизованной из воды соли дал следующие результаты.

0.1675 г соли дали	0.0429 г Ir
0.1014 " " "	0.0257 " "

Для $[\text{Ir } 6\text{CSN}_2\text{H}_4] \text{Cl}_3$ ($M = 756.15$)

вычислено: — 25.53%⁰

найдено: I — 25.61 „

II — 25.84 „

РЕЗЮМЕ

1. Показана способность трехвалентного иридия вступать в соединения с тиомочевиной.

2. Подмечена способность трехвалентного иридия, в отличие от родия, образовывать соединения, отвечающие тетрамминовому ряду.

3. Производных моно- и дитиомочевинового ряда иридия изолировать не удалось. (Аналогия с родием).

4. Получены: тритиокарбамилхлорид $[\text{Ir } 3\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}_3]$, тетратиокарбамилхлорид $[\text{Ir } 4\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, ряд солей пентатиокарбамида $(\text{Ir } 5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}) \text{X}_2$ и гексатиокарбамилхлорид $[\text{Ir } 6\text{CSN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_3$.

(Поступило в редакцию 15 марта 1934 г.)