

В. И. ГОРЕМЫКИН и Т. Д. АВТОКРАТОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ РУТЕНИЯ С СОЛЯНОКИСЛЫМ ГИДРАЗИНОМ*

Первые работы по изучению взаимодействия солянокислого гидразина с солями металлов относятся к прошлому столетию. Солянокислый гидразин был синтезирован Курциусом в 1887 г. В 1894 г. Курциус и Шрадер [1] описали соединения цинка, олова и кадмия, содержащие гидразин, общей формулы $N_2H_5ClMeX_2$, аналогичные аммиачным соединениям типа NH_4ClMeX_2 . Авторы представляли себе солянокислый гидразин как соединение с гипотетическим радикалом ($H_3N - NH_3$), который ведет себя аналогично аммиаку в хлористом аммонии. С этой точки зрения хлористый аммоний можно представлять как NH_3HCl , а солянокислый гидразин — как ($H_3N - NH_3$) Cl_2 . При взаимодействии с солями металлов одна молекула соляной кислоты отщепляется, и гидразин свободной аминогруппой присоединяется к соли металла.

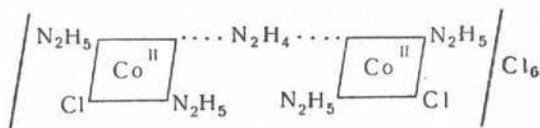
В 1897 г. Гофман и Марбург [2] описали для ртути и меди ряд соединений типа $MeX_2 \cdot N_2H_4$, где



В 1908 г. Францен и Майер [3] синтезировали соединения типа $MeX_2 \cdot (N_2H_4)_y$ для кобальта, никеля, цинка, марганца, кальция, бария, стронция, кадмия и железа, в которых к одной молекуле соли металла присоединяется 2 и 3 молекулы гидразина.

Этими же авторами описана реакция взаимодействия комплексных гекса- и пентамминхлоридов трехвалентного кобальта с гидразином. Авторам удалось показать, что и гексаммин и пентаммин трехвалентного кобальта при взаимодействии с гидразином переходят в соединение двухвалентного кобальта, имеющего состав $CoCl_2(N_2H_4)_2$. В этом случае гидразин ведет себя как восстановитель и резко отличается по свойствам от аммиака.

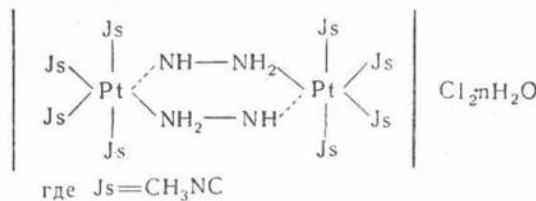
В 1912 г. Ферратини [4] синтезировал соединение $CoCl_2(N_2H_5Cl)_2 \cdot \frac{1}{2}N_2H_4$, которое можно представить, удвоив его эмпирическую формулу, как комплексное соединение следующего строения:



* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 24—25 апреля 1948 г.

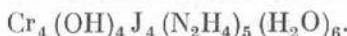
В 1920 г. Рей и Пулен [5] описали соединение типа $\text{MeX}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ для никеля, кобальта, цинка, кадмия и марганца, которые были получены в виде хорошо образованных кристаллических веществ при взаимодействии хлоридов металлов с аммонийным сульфатом гидразина в присутствии избытка роданистого аммония. Электропроводность полученных соединений указывала на присутствие в растворе трех ионов, но не давала возможности судить об их строении.

В 1920 г. Л. А. Чугаев и М. С. Сканави-Григорьева [6] описали изонитрильное соединение двухвалентной платины с гидразином, в котором координационное число платины не четыре, а шесть, и в каждой молекуле гидразина находится по одной имидной группе, что следует из определения электропроводности, указывающей на присутствие в растворе трех ионов. Л. А. Чугаев приписал полученному соединению следующее строение:

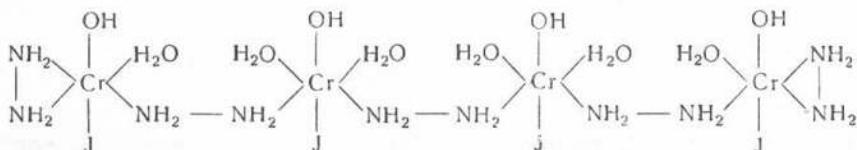


Наконец, в 1943 г. Хен и Бер [7] описали многоядерное соединение хрома, содержащее гидразин, в котором последний связывает между собой атомы хрома и занимает, повидимому, два координационных места у крайних атомов хрома. Соединение было получено авторами из двухвалентного иодистого хрома и гидразингидрата в бензольной среде с последующим выделением его в кристаллическом виде при помощи добавления небольшого количества воды.

Авторы приписали этому соединению эмпирическую формулу



Если допустить, что координационное число двухвалентного хрома в этом соединении будет шесть, то его структурную формулу можно изобразить следующим образом:



Как видно из приведенного литературного обзора, все авторы, за исключением Л. А. Чугаева, пользовались для получения гидразиновых соединений простыми соединениями типа MeX_2 .

Кроме того, Францен и Майер показали, что из комплексных гексамин- и пентаминхлоридов кобальта при взаимодействии с гидразином образуются соединения типа $\text{MeX}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, которые могут быть получены также при взаимодействии хлористого кобальта с гидразином.

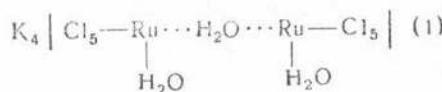
Приступая к изучению комплексных соединений рутения, мы решили начать наши исследования с соединений, содержащих гидразин, продолжая, таким образом, исследование реакций взаимодействия солянокислого гидразина с комплексными соединениями благородных металлов, начатые на иридии [8], платине и палладии [9].

Солянокислый гидразин является сильным восстановителем. Он восстанавливает золото и серебро из растворов и переводит окисные соединения меди в закисные. Можно было предполагать, что солянокислый гидразин будет восстанавливать и соединения рутения. Как было показано предыдущими исследованиями [9], солянокислый гидразин не восстанавливает комплексных соединений платины и даже палладия, если реакция проводится в слабокислой среде. В то же время Л. А. Чугаев [8] показал, что соединение четырехвалентного иридия при взаимодействии с солянокислым гидразином восстанавливается до соединения трехвалентного иридия. Л. А. Чугаев получил из хлороирида калия и солянокислого гидразина соединение типа $\text{Me}_2[\text{Ir}(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}_5]$, в котором валентность иридия понижена на единицу. Как будут вести себя комплексные соединения рутения при взаимодействии с солянокислым гидразином, предвидеть было трудно. Изучение этого вопроса и является предметом нашего исследования, первые результаты которого мы сообщаем в данной статье.

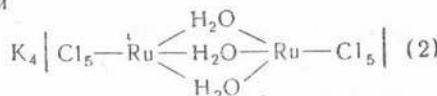
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества для получения комплексных соединений рутения, содержащих гидразин, был выбран аквопентахлорид трехвалентного рутения, достаточно хорошо изученный и описанный в литературе. Это соединение представляет собой калиевую соль аквопентахлорида трехвалентного рутения $\text{K}_2\text{RuH}_2\text{OCl}_5$ и известно в литературе как соль Хау [10]. Получение соли производилось согласно указаниям автора, приведенным в статье Р. Шарона [11]. Исходным продуктом являлась гидроокись рутения, которая получалась по методу Крауса и Кюкенталя [12].

Кроме аквопентахлорида приведенного состава известен изомерный аквопентахлорид, описанный в 1925 г. Бриггсом [13]. Автор приписывал ему формулу $2\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которую можно представить себе в структурном виде следующим образом:



или



По мнению автора, координационное число рутения в этом соединении скорее 8, чем 7. В 1927 г. Хау [14] пытался опровергнуть формулу Бриггса, ссылаясь на то, что автор, определяя воду по потере в весе, нагревал соединение в кислороде и мог принять за воду четырехокись рутения, которая в этих условиях могла легко образоваться. Р. Шарона присоединяется к мнению Хау и считает сомнительным существование соли $2\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По химическому составу эти два изомера мало отличаются друг от друга.

Анализ синтезированной нами соли дал следующие результаты:

0.0876 г вещества дали	0.1669 AgCl
0.0980 г	» » 0.1858 AgCl
0.1399 г	» » 9.43 мл H_2 при $p = 755$ мм; $t = 25^\circ$
0.2010 г	» » 12.94 мл H_2 при $p = 759$ мм; $t = 25^\circ$
0.0903 г	» » 8.00 мл H_2 при $p = 745$ мм; $t = 21^\circ$

Найдено: Cl — 47.43; 46.85%; H₂O — 4.67; 4.54; 5.10%

Вычислено для K₂RuH₂OCl₅: Ru — 27.10%; Cl — 47.30%; H₂O — 4.70%

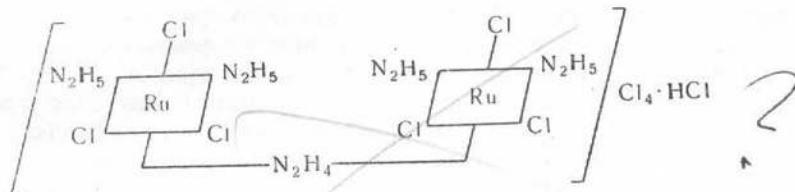
Вычислено для 2K₂RuCl₅·3H₂O: Ru — 26.50%; Cl — 46.10%; H₂O — 7.01%

Процентное содержание воды было определено гидридным методом. Количество рутения не приводится, так как оно не дает возможности судить о принадлежности соединения к тому или иному изомеру. На основании приведенных данных, можно полученную в наших условиях соль по количеству хлора и воды отнести к одноводному гидрату. Магнитный момент полученной соли соответствовал 1.15 боровских магнетона вместо 1.73, необходимых для соединений K₂RuH₂OCl₅.

Аквопентахлорид рутения был использован нами в качестве исходного продукта для получения комплексных соединений рутения, содержащих гидразин. При взаимодействии его с солянокислым гидразином получаются соединения, повидимому, обладающие двухъядерным строением. Если бы аквопентахлорид рутения имел такое строение, которое ему приписывал Бриггс, можно было бы считать, что здесь осуществляется преемственная связь между строением исходного продукта и продуктом, полученным в результате его взаимодействия с солянокислым гидразином. Выяснение этой зависимости должно послужить предметом специального исследования.

Методы получения и свойства некоторых комплексных соединений рутения, содержащих гидразин

I. Солянокислый гексахлоропентагидразиногидрат



При внесении хорошо измельченного аквопентахлорида рутения небольшими порциями в насыщенный раствор солянокислого гидразина через несколько часов образуются нерастворимые в воде красные октаэдрические кристаллы. На 0.5 г аквопентахлорида берут 100 мл насыщенного раствора солянокислого гидразина. Выпавшие кристаллы отделяют от раствора фильтрованием и промывают на фильтре спиртом и эфиром. Выход 65—70%. Оптические константы соли, любезно определенные Э. Е. Буровой, оказались равными $N_1 = 1.77$; $N_2 = 1.77$.

Анализ соли дал следующие результаты:

0.1209 г соли дали 0.0318 г Ru

0.0721 г » 0.0191 г Ru

0.1264 г » 0.0329 г Ru

0.0748 г » 0.1550 г AgCl

0.0821 г » 0.1717 г AgCl

Найдено: Ru — 26.30; 26.40; 26.10%; Cl — 51.30; 51.70%; N — 18.57; 18.70%

Вычислено для [Ru₂(N₂H₅)₄N₂H₄Cl₆]Cl₄·HCl: Ru — 26.80%; Cl — 51.50%; N — 18.40%

Азот определен микрометодом.*

При нагревании до 40—50° соединение разлагается со взрывом.

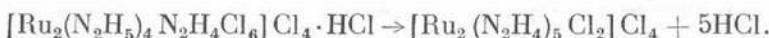
Действие на [Ru₂(N₂H₅)₄N₂H₄Cl₆]Cl₄·HCl химических реагентов

- 1) азотнокислое серебро образует окрашенный творожистый осадок;
- 2) концентрированная серная кислота осаждает сульфат;

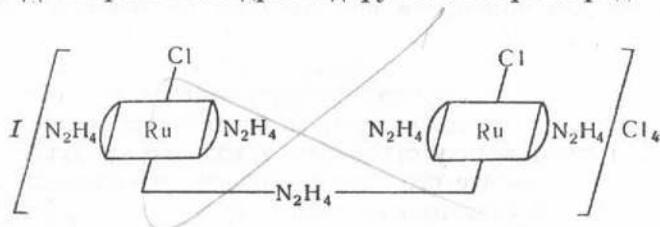
3) хлорплатинит калия образует черный аморфный осадок;

4) гидрид кальция, бурно выделяет водород, причем реакция идет ступенчато, повидимому, сначала с гидридом кальция реагирует соляная кислота, находящаяся во внешней сфере, а затем остальные четыре молекулы соляной кислоты;

5) при нагревании кристаллов в солянокислом растворе происходит отщепление пяти молекул соляной кислоты; реакция идет по уравнению



II. Дихлоропентагидразиндирутенийтетрахлорид



При кипячении в течение 30 мин. насыщенного раствора солянокислого гидразина с аквопентахлоридом рутения образуется ярко-желтый раствор, из которого по охлаждении выделяются темные октаэдрические кристаллы. Такие же кристаллы образуются при нагревании солянокислого пентагидразиндирутенийтетрахлорида в солянокислом растворе. На 1 г аквопентахлорида берут 20 мл насыщенного раствора солянокислого гидразина. Выпавшие кристаллы отделяют от раствора фильтрованием и промывают на фильтре сначала спиртом, затем эфиrom. Выход 50—55%. В зависимости от способа перекристаллизации соединение получается водным или безводным. При перекристаллизации из кипящего 1.5%-ного раствора соляной кислоты получается безводная соль. Анализ соли дал следующие результаты:

0.0928 г соли дали 0.0316 г Ru

0.1088 г » » 0.0370 г Ru

0.1056 г » » 0.0361 г Ru

0.0602 г » » 0.0877 г AgCl

0.0941 г » » 0.1379 г AgCl

Найдено: Ru — 34.10; 34.00; 34.10%; Cl — 36.00; 36.20%;

N — 23.40; 23.60; 23.40; 23.30%

Вычислено для $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5 \text{Cl}_2] \text{Cl}_4$: Ru — 34.20%; Cl — 35.80; N — 23.70%

Если перекристаллизацию вести из водного холодного раствора, прибавляя к нему насыщенный раствор солянокислого гидразина, то выделяется соль, содержащая одну молекулу воды. Анализ соли дал такие значения:

0.1333 г соли дали 0.0155 г Ru

0.1902 г » » 0.0656 г Ru

0.1526 г » » 0.0530 г Ru

0.1130 г » » 0.416 г AgCl

0.1175 г » » 0.475 г AgCl

Найдено: Ru — 34.2; 34.5; 34.7%; Cl — 36.9; 36.8%; N — 24.4; 24.6%.

Вычислено для $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5 \text{Cl}_2] \text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ru — 35.3%; Cl — 36.9%;

N — 24.3%.

* Анализы на азот для всех соединений, описанных в настоящей статье, производились в аналитических лабораториях ИГИ и ИОХ АН ССР.

Ни высушиванием, ни гидридным методом обнаружить в этой соли воду не удалось.

Соединение растворимо в воде. Растворимость при 25° равна 0.3 г на 100 мл воды.

Молекулярная электропроводность соли, определенная В. М. Езучевской, соответствует наличию в растворе пяти ионов.

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	549.02	579.04	$592.08 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Оптические константы, определенные Э. Е. Буровой, следующие: $N_1 = 1.72$; $N_2 = 1.684$.

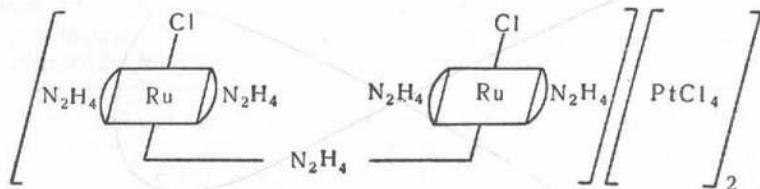
Магнитные свойства показывают, что соединение, как и все до сего времени известные амины трехвалентного рутения, паромагнитно. Магнитный момент, определенный В. И. Беловой, равняется 3.5 боровским магнетонам, что соответствует наличию в соединении двух холостых электронов и является косвенным доказательством двухъядерной структуры.

Действие химических реагентов на $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$

- Соляная кислота, ни концентрированная, ни разбавленная, никакого действия не оказывает.
- При растирании с концентрированной серной кислотой происходит замещение внешнесферного хлора.
- Концентрированная азотная кислота при длительном нагревании образует фиолетово-черный раствор, из которого выделяются мелкие кристаллы.
- Концентрированный раствор аммиака вызывает интенсивнокрасное окрашивание.
- Гидросульфит натрия вызывает разрушение соединения.
- Хлороплатинит калия реагирует с внешнесферным хлором.
- Спирт и эфир не растворяют соединение.
- Азотнокислое серебро из горячих растворов осаждает 2.6 атома хлора на один атом рутения, а из холодных — 2.4 атома хлора на один атом рутения.

Для подтверждения состава комплексного катиона в приведенном соединении были получены его производные: хлороплатинит и сульфат.

III. Дихлоропентагидразидрутенийхлороплатинит



При прибавлении на холода к насыщенному раствору дихлоропентагидразидрутенийтетрахлорида 1.5—2%-ного раствора хлороплатинита калия сразу же образуются нерастворимые в воде желто-оранжевые кристаллы неопределенной кристаллической формы. Кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтр сначала холодной водой, потом спиртом

и эфиром. Хлороплатинита калия берут в полтора раза больше теоретически рассчитанного количества. Выход 70%.

Анализ соли дал следующие результаты:

0,0853 г соли дали 0,0443 г Ru + Pt

0,196 г » 0,104 г Ru + Pt

0,0790 г » 0,103 г AgCl

0,1157 г » 0,3698 г AgCl

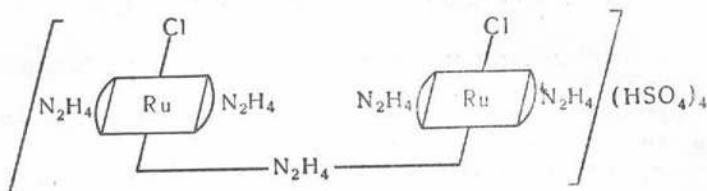
Найдено: Ru + Pt — 53,4; 53,30%; Cl — 32,2; 32,0%; N — 12,65; 12,57%

Вычислено для $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5](\text{PtCl}_4)$: Ru + Pt — 53,60%; Cl — 32,01%;

N — 12,62%

Определение магнитных свойств показало, что соединение парамагнитно. Магнитный момент равняется 2,55 боровским магнетонам, что соответствует наличию в соединении двух холостых электронов и является косвенным доказательством двухъядерного строения. При нагревании в сушильном шкафу до 110° соединение резко изменяет цвет и превращается из светло-желтого в темно-желтое.

IV. Дихлоропентагидразиндирутенийбисульфат



Если хорошо измельченный дихлоропентагидразиндирутенийтетрахлорид растереть в агатовой ступке с концентрированной серной кислотой, то через несколько дней весь дихлоропентагидразиндирутенийтетрахлорид переходит в соответствующий сульфат, который представляет собой крупные желтые копьевидные кристаллы, очень хорошо растворимые в воде. Кристаллы отделяют от раствора фильтрованием и промывают ледяной уксусной кислотой или абсолютным эфиром. Анализ дал следующие результаты:

0,1245 г соли дали 0,0296 г Ru

0,0994 г » 0,0247 г Ru

0,1020 г » 0,0406 г AgCl

0,0994 г » 0,0363 г AgCl

Найдено: Ru — 24,80; 23,80%; Cl — 9,81; 9,10%; N — 17,83; 17,89; 17,92%

Вычислено для $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2](\text{HSO}_4)_4$: Ru — 24,70%; Cl — 8,63%; N — 17,01%

Азот определен микрометодом. Определение магнитных свойств показало, что соединение парамагнитно. Магнитный момент равняется 2,95 боровским магнетонам, что также соответствует наличию в соединении двух холостых электронов и подтверждает его двухъядерное строение. При перекристаллизации этого соединения из слабого раствора серной кислоты образуется сульфат другого состава, которому по аналогии с соединениями пентамиинового ряда иридия можно приписать следующую формулу [15]:



Соответствующие пентамины кобальта, хрома, родия и рутения кристаллизуются без воды.

Анализ соли дал следующие результаты:

0.0750 г соли дали 0.0130 г Ru

0.1232 г » 0.0216 г Ru

Найдено: Ru 17.30; 17.21%

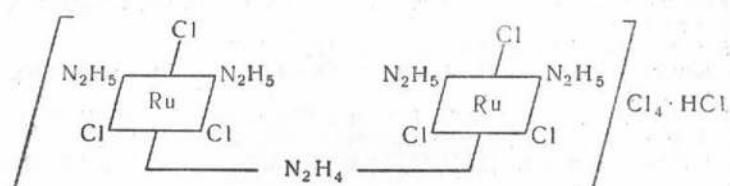
Вычислено для $\{[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}_2](\text{HSO}_4)_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Ru — 17.4%

Соединение представляет собой желтые копьевидные кристаллы, хорошо растворимые в воде.

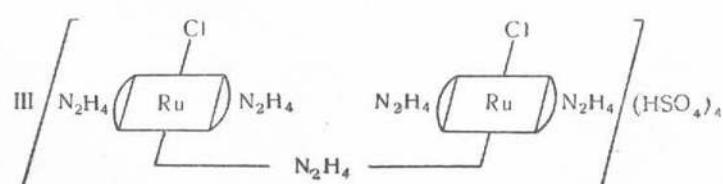
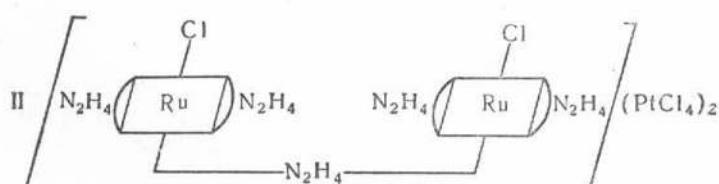
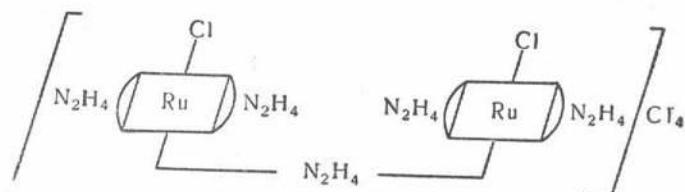
В заключение выражаем благодарность А. Г. Елишуру, Э. Е. Буровой, В. М. Езучевской и В. И. Беловой за проведенные ими определения воды, измерения оптических констант, электропроводности и магнитной восприимчивости полученных нами соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезировано двухъядерное соединение рутения, содержащее гидразин, в котором одна молекула гидразина связывает два атома рутения. Соединению приписана формула:



2. При нагревании водного раствора этого соединения в кислой среде оно легко теряет пять молекул соляной кислоты, переходя в комплексное соединение, в котором одна молекула гидразина связывает два атома рутения, а остальные четыре, повидимому, образуют с центральным атомом трехчленные циклы, что подтверждается отсутствием взаимодействия с соляной кислотой и составом полученных производных. Основному соединению и его производным приписаны следующие формулы:



Двухъядерная структура полученных соединений и их производных подтверждается магнитными свойствами. Все соединения парамагнитны, и магнитный момент соответствует наличию двух холостых электронов по одному от каждого трехвалентного атома рутения. Если бы мы имели дело с одноядерными соединениями трехвалентного рутения, магнитный момент соответствовал бы одному холостому электрону, как это наблюдается для всех без исключения одноядерных аминов трехвалентного рутения.

Поступило в редакцию
30 августа 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Curtius u. F. Schrader. J. prakt. Chem. (2), **50**, 311 (1894).
2. Hofman u. Marburg. Ber. **30**, II, 2019 (1897).
3. H. Fransen u. O. Mayer. Z. f. anorg. Chem. **60**, 247 (1908).
4. A. Ferratini. Gazz. **42**, 165 (1912).
5. P. Raya. Pulin. J. Chem. Soc. **117**, 321 (1920).
6. Л. А. Чугаев и М. С. Сканави-Григорьева. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 299 (1926).
7. Fr. Heip u. G. Bahr. Z. f. anorg. Chem. **252**, 55—62 (1943).
8. Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 53 (1926).
9. В. И. Горемыкин. ДАН СССР **23**, № 3, 227 (1941); ЖХХ **14**, № 1—2, 13 (1944).
10. I. L. Howe. J. Am. Chem. Soc. **23**, 775 (1901).
11. Р. Шарона. Изв. Сектора платины, вып. 14, 188 (1936).
12. F. Craus u. H. Kükenthal. Z. f. anorg. Chem. **132**, 315 (1924).
13. S. H. S. Briggs. J. Chem. Soc. **48**, 21—27 (1926).
14. I. L. Howe. Science **65**, 503 (1927).
15. K. Gleu u. K. Rehm. Z. f. anorg. u. allg. Chem. **227**, 237 (1938).