

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. И. МАШЕНЦЕВ

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ КИСЛОТ*Сообщение II****РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ГИДРАЗИДОДИТИОГАРЬОНАТА С ДВУХВАЛЕНТНОЙ
ПЛАТИНОЙ**

Интерес исследователей школы Л. А. Чугаева к химии внутрикомплексных соединений обусловливается некоторыми особенностями их свойств, которые более или менее характерны для этих веществ.

Общим признаком внутрикомплексных соединений является наличие по меньшей мере двух качественно различных связей между аддендом и комплексообразователем, которые возникают при замыкании цикла.

Наличие качественно различных связей в цикле внутрикомплексного соединения позволяет отличать эту форму соединений от классов простых комплексных соединений, комплексных соединений с циклическими группировками, а, с другой стороны, от комплексных же соединений с кратными связями.

Часто особенность формы внутрикомплексных веществ проявляется в их свойствах, из которых можно отметить: повышенную летучесть, отсутствие четких кристаллических форм, отсутствие точки плавления, очень малую растворимость, слабую склонность к электролитической диссоциации, паконец, повышенную инертность к реакциям внутренней сферы и другие специфические свойства. Отмеченные выше свойства особенно характерны для изучаемых соединений гидразида дитиоугольной кислоты. Это обстоятельство значительно затрудняет доказательство структуры соединений гидразида (как и некоторых других) методами химии комплексных соединений. В частности, весьма затруднен переход к производным с уже известной структурой и свойствами. Поэтому представляло интерес проследить различные формы внутрикомплексных и комплексных соединений гидразида дитиоугольной кислоты прежде всего на тех из производных, которые образует каждый из членов переходного ряда хлороаммиачных соединений двухвалентной платины.

Естественно, что сравнительное рассмотрение совокупности данных о свойствах, полученных производных этого ряда может служить существенным доказательством их структуры.

В предыдущем сообщении [1] рассмотрены состав и некоторые свойства соединений, получающихся при взаимодействии аммонийной соли гидразида дитиоугольной кислоты с хлороплатинитами аммония и калия, хлоридами I и II оснований Рейзе и хлоридом Пейроне. Гидразидопроизводные трихлороамминиплатоата аммония ($\text{NH}_4[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$) и хлоротриамминипла-

* Материал сообщений I и II должен на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений, посвященном памяти Л. А. Чугаева, 23 апреля 1948 г.

тохлорида $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ изучались в настоящей работе. Таким образом, было завершено изучение возможных форм гидразидосоединений двухвалентной платины, которые образуют все члены переходного ряда хлороаммиачных соединений.

Изучение гидразореакции, которая имеет место только у внутрикомплексных гидразидодитиокарбонатных соединений платины, было проведено методом ацидометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Взаимодействие трихлороамминплатоата аммония $NH_4[(Cl_2)(NH_3)Cl]Pt$ с гидразидодитиокарбонатом аммония

Для проведения этой реакции приготавливались фильтрованные растворы: 0,3085 г трихлороамминплатоата аммония $NH_4[(Cl_2)(NH_3)Cl]Pt$ в 9,5 мл воды и 0,35 г гидразида дитиокарбоната аммония $NH_4SCSNHNH_2$ в 5,5 мл воды. Таким образом, реагирующие компоненты брались в молярном отношении первого ко второму, как один к трем. После охлаждения на льду эти растворы были слиты вместе и хорошо перемешаны. Почти мгновенно выпал обильный светло желтый хлопьевидный осадок, что указывало на ионную скорость взаимодействия. Хорошо отстоявшийся осадок вскоре был отделен на штотовской воронке и пять раз промыт водой, причем каждый раз бралось по 1—2 мл воды. Окраска фильтрата была очень слабая, светло желтоватая.

После высушивания над серной кислотой, едким кали и парафином до постоянного веса было получено 0,35 г вещества, которое представляло мелкокристаллический порошок светло желтого цвета.

Из фильтрата и промывных вод (общий объем 38 мл) после выпаривания и разложения сухого остатка было получено 0,0154 г платины. Определение микроаналитическим путем содержания азота, серы и платины в полученном веществе дает возможность приписать ему следующий состав: $[(NH_3, N_2H_3CSS)(SCSNHNH_2)Pt]$.

Данные анализа:

2,772 мг вещества дали	1,268 мг Pt	0,817 мг S
2,695 мг	»	1,230 мг Pt и 0,788 мг S
3,465 мг	»	0,525 мл N_2
3,453 мг	»	0,517 мл N_2 } при $p = 747,3$ мм и $t = 19^\circ$

Найдено: Pt — 45,74; 45,64%; S — 29,45; 29,12%; N — 16,85; 16,65%

Вычислено для $[(NH_3, N_2H_3CSS)(SCSNHNH_2)Pt]$: Pt — 45,76%; S — 30,06%; N — 16,43%

Элементарный состав показывает, что внутрисферная аминогруппа исходногоmonoамина остается незамещенной. Поэтому следует допустить, что только один из двух аддендов — гидразидов замыкает внутрикомплексный цикл, а второй радикал занимает одно координационное место, соединяясь с платиной через атом сульфидной серы. Это предположение подтверждается тем наблюдением, что растворение полученного одноциклического соединения в водноаммиачной среде происходит не так отчетливо, как это имеет место для двуциклических веществ. Окраска раствора этого вещества имеет синевато-зеленый цвет.

II. Взаимодействие хлоротриамминплатохлорида с гидразидодитиокарбонатом аммония

Реакция проводилась в охлажденных водных растворах аналогично предыдущему синтезу.

После слияния и перемешивания растворов 0,3 г хлоротриаммино-

платохлорида $[(\text{ClNH}_3)(\text{NH}_3)_2\text{Pt}] \text{Cl}$ в 10 мл воды и 0,36 г гидразида дитиокарбоната аммония $\text{NH}_2\text{NHCSSNH}_4$ в 6 мл воды вскоре выпал напоминающий хлористое серебро белый осадок. После отстаивания осадок был отделен на фильтре Шотта и промыт водой до удаления ионов хлора.

Спустя некоторое время из фильтрата и промывных вод выделилось небольшое количество осадка второй фракции вещества. В сухом состоянии первая фракция имела вес 0,3842 г и вторая фракция 0,03 г. Вещество представляло тонкокристаллический порошок желтовато-белого цвета, почти нерастворимый в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Из фильтрата и промывных вод, объемом 38 мл, было выделено, после выпаривания досуха и разложения сухого остатка, 0,0022 г платины.

Анализ первой фракции дал следующие результаты:

2,210 мг вещества дали	0,958 мг Pt	и 0,640 мг S
3,430 мг	»	1,478 мг Pt и 1,028 мг S
5,040 мг	»	2,192 мг Pt и 1,507 мг S
5,532 мг	»	0,948 мл N_2
1,690 мг	»	0,285 мл N_2 } при $p = 753,5$ мм и $t = 22^\circ$

Найдено: Pt — 43,34; 43,10; 43,51%; S — 28,98; 29,95; 29,92%; N — 18,97; 18,70%

Вычислено для $[(\text{N}_2\text{H}_3\text{CSS})_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]$: Pt — 44,00%; S — 28,90%; N — 18,94

По своему составу и свойствам полученное в данном случае вещество идентично с производным гидразида от транс-дихлородиамминплатины, которое было описано в предыдущем сообщении (I).

III. Кислотные свойства внутрикомплексных гидразидодитиокарбонатных соединений двухвалентной платины

Как показал опыт, растворение в водно-щелочных средах соединений двухвалентной платины: транс- $[(\text{NH}_2\text{NHCSS})_2\text{Pt}]$, цис- $[(\text{NH}_2\text{NHCSS})_2\text{Pt}]$ [1] и $[(\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_3\text{CSS})(\text{SCSNHNH}_2)\text{Pt}]$, которые были получены соответственно из хлороплатинита аммония, цис-дихлородиамминплатины и из трихлорамминплатоата аммония, зависит не от объема растворителя, а от содержания в растворе основания. Для выяснения количества щелочи, необходимой для растворения этих соединений платины, было произведено прямое титрование их навесок. Титрование перечисленных веществ (неэлектролитов) проводилось разбавленным раствором едкого натра.

В предыдущей работе [1] явление перехода неэлектролитов в электролит было определено термином гидразореакция, которая обусловливается, повидимому, обратимой миграцией протона во внешнюю сферу. Характерно, что гидразореакция имеет место только для внутрикомплексных гидразидосоединений платины, т. е. в тех случаях, когда радикал гидразида занимает два координационных места.

Поскольку при таком растворении неэлектролитов в щелочах происходит интенсивное окрашивание раствора в изумрудные и желто-зеленые цвета, то возможность применения индикаторов для фиксации момента эквивалентности исключалась. Поэтому с несколько меньшей точностью момент эквивалентности количества прибавляемой щелочи для растворения навески вещества фиксировался визуально по исчезновению осадка.

Наблюдение показало, что растворение в щелочи и последующее осаждение исходного неэлектролита кислотой могут быть повторены несколько раз. Однако постепенно утрачивается полнота растворения, при этом снижается количество щелочи и кислоты, идущих на то, чтобы провести вещество из осадка в раствор и обратно. Количественные соотношения растворов щелочи и кислоты, участвующих в реакции изомеризации внутрикомплексных соединений платины, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

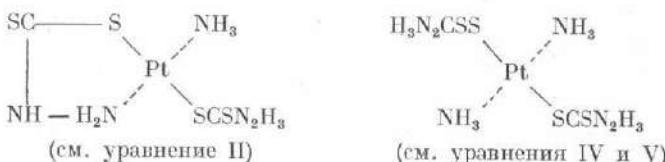
Соединения платины		Количественные соотношения при титровании						Основность гидразидо-дигидрокарбонатоприводного платина	
Исходное хлороаммиачное	Полученные с гидразидом дигидрокарбоната аммония	навеска гидразида платины		количество раствора NaOH (1=0,369) для растворения		количество раствора HCl (T=0,0331) для осаждения			
		Формула	молекуллярный вес	г	г-мол	мл	г-экв.		
I	$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$			0,0346	0,0 _a 0845	5,66	0,0 _a 174	5,24	
				0,0420	0,0 _a 1025	7,44	0,0 _a 220	6,83	
				0,0432	0,0 _a 1055	7,76	0,0 _a 239	7,44	
				0,0358	0,0 _a 0874	5,83	0,0 _a 179	5,59	
				0,0428	0,0 _a 1045	7,75	0,0 _a 238	7,08	
II	$\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)(\text{NHCSS})\text{Pt}]$			0,0400	0,0 _a 0976	6,75	0,0 _a 208	6,47	
				426,58	—	—	Границы растворения неочетливы	—	
							Границы растворения неочетливы	—	
III	$\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_2)\text{Pt}$			0,0358	0,0 _a 0875	7,53	0,0 _a 233	—	
				0,0489	0,0 _a 1193	7,61	0,0 _a 234	7,32	
IV	$\text{Trans-}[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$			0,0485	0,0 _a 1184	7,99	0,0 _a 246	7,49	
				443,64	—	—	Не растворяется	—	
V	$[(\text{NH}_3)_2(\text{Cl}, \text{NH}_3)\text{PtCl}]$			443,64	—	—	Не растворяется	—	
							Не растворяется	—	

Результаты ацидометрического титрования показывают (см. табл. 1), что соединения, полученные из хлороплатинита (уравнения реакции I, стр. 67) и из транс-дихлородиамминплатины (уравнение реакции III, стр. 68), при взаимодействии со щелочью являются как бы двуосновными кислотами. Производное соединение гидразида от трихлороамминплатоата аммония (уравнение реакции II, стр. 67) проявляет аналогичное взаимодействие с раствором оснований, однако переход в растворимую форму выражен нечетко для количественной оценки. Соединения гидразида, полученные из транс-дихлородиамминплатины и из хлоротриамминплатохлорида (уравнения реакций IV и V, стр. 68), не дают заметной реакции с растворами оснований.

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАЗИДОДИТИОКАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Взаимодействие гидразида дитиокарбоната аммония с членами переходного ряда хлороаммиачных соединений двухвалентной платины во всех случаях приводит к образованию веществ, являющихся неэлектролитами. Такая склонность гидразида к образованию комплексных и внутрикомплексных неэлектролитов значительно ограничивает разнообразие производных, допускаемых теорией строения для квадратной конфигурации соединений платины.

Как показывают наши опыты, число производных двухвалентной платины для данного аддента ограничивается четырьмя неэлектролитами различного состава и строения. При этом совершенно не удалось получить смешанные гидразидосоединения платины, которые содержали бы хлор во внутренней сфере. В то же время образование смешанных гидразидоаммиачных соединений платины наблюдалось нами в трех случаях из шести, а именно, такие соединения были получены из трихлороамминплатоата аммония, транс-дихлородиамминплатины и из хлоротриамминплатохлорида:



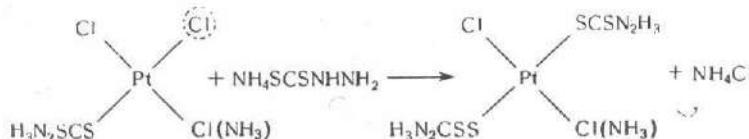
Ограниченностю числа производных гидразида и то, что все они являются неэлектролитами, находит удовлетворительное объяснение в связи с определенной склонностью аддента к образованию циклов и резко выраженным трансвсплыванием сульфидной связи.

Замещение внутрисферного хлора (или другого кислотного радикала) на группу гидразида происходит с ионной скоростью для всех соединений платины и, повидимому, является первой стадией взаимодействия. Это положение находится в согласии с тем фактом, что ни сульфидная, ни амидная группы аддента не замещают внутрисферный аммиак тетрамминплатохлорида (уравнение реакции VI).

Поэтому вторичным действием радикала дитиокарбогидразида следует признать образование цикла с платиной. Это свойство аддента часто не может реализоваться. Образование цикла происходит с отщеплением хлористого аммония, как это имеет место в случае взаимодействия с хлороплатинитом и трихлороамминплатоатом аммония (уравнения I и II).

В обоих этих случаях естественно ожидать образования транс-конфигурации сульфидных связей аддентов, поскольку образование одной

(первой) сульфидной связи обуславливает преимущественное замещение находящегося в транс-положении хлора на сульфидную группу второго радикала дитиокарбогидразида:

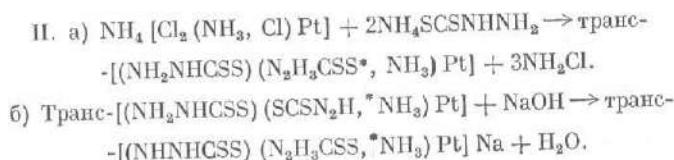
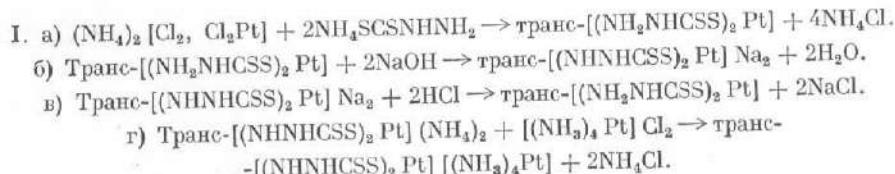


Далее следует допустить замыкание цикла одного (уравнение II) или двух (уравнение I), с отщеплением хлористого аммония. При этом достигается максимальная симметрия образующейся молекулы.

Наше наблюдение, что амидная группа гидразида не замещает произвольно внутрисферный аммиак, подтверждается характерным в этом отношении поведением трихлороамминплатоата аммония, производное которого сохраняет внутрисферный аммиак (уравнение IIIa) при незамкнутом состоянии одного из радикалов гидразида.

При первичном замещении двух хлоров цис-дихлородиамминплатины сульфидными группами радикалов дитиокарбогидразида происходит ослабление находящихся в транс-положении связей обеих аминогрупп, что и приводит к их удалению из внутренней сферы. Вместе с этим происходит замыкание радикала гидразида через центральный атом (уравнение III). Следовательно, замещение внутрисферной аминогруппы на амидную группу аддэнда может произойти только при условии, если эта группа подвергается трансвлиянию сульфидной связи.

Этот вывод целиком подтверждается на реакции цис-дихлородиамминплатины, в составе дитиокарбогидразидопроизводного которой остаются два аммиака, а радикалы гидразида остаются открытыми (уравнение IV). Та же самая картина наблюдается для хлоротриамминплатохлорида, производное которого содержит два аммиака и два открытых радикала дитиокарбогидразида. В этом случае первичное взаимодействие состоит, как и в других случаях, в замещении единственного внутрисферного хлора сульфидной группой аддэнда. В результате большого трансвлияния образовавшейся сульфидной связи замещается только один противолежащий ей аммиак на сульфидную группу второго радикала и образуется комплексный неэлектролит (уравнение V). Этим исчерпывается возможность дальнейшего замещения в молекуле. Таким образом, закономерность трансвлияния позволяет представить единую картину взаимодействия для каждого члена переходного ряда хлороаммиачных соединений двухвалентной платины с гидразидом дитиокарбоната аммония, как это передают уравнения I—VI.



- III. а) $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}] + 2\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2 \rightarrow$ цис- $[(\text{SCSNHNH}_2)_2 \text{Pt}] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3$.
 б) Цис- $[(\text{SCSNHNH}_2)_2 \text{Pt}] + 2\text{NaOH} \rightarrow$ цис- $[(\text{SCSNHNH}_2)_2 \text{Pt}] \text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 в) Цис- $[(\text{SCSNHNH}_2)_2 \text{Pt}] \text{Na}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$ цис- $[(\text{SCSNHNH}_2)_2 \text{Pt}] + 2\text{NaCl}$.
- IV. $[\text{Cl}_2 (\text{NH}_3)_2 \text{Pt}] + 2\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2 \rightarrow [(\text{SCSN}_2\text{H}_3^*)_2 (\text{NH}_3)_2 \text{Pt}] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.
- V. $[(\text{Cl}, \text{NH}_3)_2 (\text{NH}_3)_2 \text{Pt}] \text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2 \rightarrow [(\text{SCSN}_2\text{H}_3^*)_2 (\text{NH}_3)_2 \text{Pt}] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$.
- VI. $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] \text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2 \rightleftharpoons [(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] (\text{SCSN}_2\text{H}_3^*)_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Склонность радикала дитиокарбогидразида к образованию циклов, когда он занимает два координационных места, приводит к насыщению платины при минимальном числе аддендов; это обусловливает, в известной мере, ограниченное число производных гидразида.

Заметим, что из допускаемых теорией строения производных гидразида пами наблюдалась только простейшие по составу и наиболее устойчивые их формы. Так, из шести членов переходного ряда хлороаммиачных соединений двухвалентной платины получены только четыре типа гидразидосоединений платины (см. уравнения I—VI).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в водной среде реакции гидразида дитиокарбоната аммония $\text{NH}_4\text{SCSNHNH}_2$ с хлороаммиачными соединениями платины проходят с образованием только неэлектролитов. Изучение состава и свойств производных гидразидодитиокарбоната двухвалентной платины позволяет установить для них существование четырех конфигураций. В настоящей работе выделены и изучены неэлектролиты: $[(\text{NH}_3)_2(\text{SCSN}_2\text{H}_3)_2 \text{Pt}]$ и $[(\text{NH}_3)_2(\text{SCSN}_2\text{H}_3) (\text{SCSNHNH}_2) \text{Pt}]$, которые получены соответственно из хлоротриамминплатохлорида и из трихлороамминплатоата аммония.

2. Транс- и цис-гидразидодитиокарбонатные соединения платины, полученные ранее из хлороплатинита и цис-дихлородиамминплатины, количественно переходят в электролитную растворимую форму в результате взаимодействия с двумя эквивалентами основания. Нециклические гидразидодитиокарбонатные соединения платины не проявляют этой реакции.

3. Изучение реакций гидразида дитиокарбоната аммония со всеми членами переходного ряда хлороаммиачных соединений платины позволяет представить общую картину их взаимодействия на основе закономерности трансвсплияния.

Поступило в редакцию
30 мая 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и А. И. Машенцев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1949, вып. 23, 72—83.

* Отмечено нециклическое состояние радикала гидразида.