

В. А. ГОЛОВНЯ и И. В. ПРОКОФЬЕВА

## К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Задача этой работы заключалась, во-первых, в выяснении условий, при которых происходит взаимодействие молекул тиомочевины с солями разных металлов с образованием тиомочевинных комплексных соединений. Во-вторых, нужно было найти причины, мешающие присоединению содержащих серу аддендов вообще и тиомочевины в частности.

Поскольку некоторые свойства тиомочевинных комплексных соединений, а также поведение самой тиомочевины в отдельных случаях представляют интерес с точки зрения химизма рассматриваемых реакций, мы, при обзоре тех или иных тиомочевинных соединений, не только констатировали факт протекания реакции, но и кратко приводили наиболее характерные качества выделенных комплексов. Это не было необходимым для непосредственного разрешения поставленного нами вопроса; однако отсутствие в литературе такого сводного обзора тиомочевинных соединений оправдывает, как нам кажется, введение этих дополнительных сведений по свойствам тиомочевинных соединений без ущерба для основных выводов.

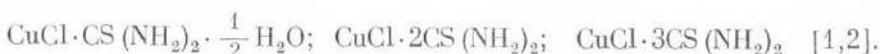
Обширные исследования, посвященные различным тиомочевинным соединениям, накопленным больше чем за полтораста лет, с несомненностью показывают, что тиомочевина обладает ярко выраженной способностью присоединяться к самым разнообразным органическим и неорганическим соединениям, так как она образует комплексные связи как через атомы азота, так и через атомы серы. При этом образуются продукты, обладающие часто очень сложным составом и новыми свойствами, указывающими на наличие химического процесса взаимодействия тиомочевины с тем или иным веществом.

Так, например, тиомочевина реагирует со многими солями металлов, с аммонийными и органическими галогенидами и со свободными галогенами. Но при ближайшем рассмотрении этих реакций можно подметить, что в одних случаях реакция протекает в водных растворах реагирующих компонентов, а в других только в безводных растворителях. Образование тиомочевинных соединений в водных растворах характерно для таких элементов, соли которых либо слабо гидролизованы либо совсем не гидролизованы. В этих случаях тиомочевина способна проявлять исключительную реакционную способность и образовывать разнообразные и по составу и по свойствам соединения. К таким элементам, соли которых способны реагировать в водных растворах с тиомочевиной с выделением про-

дуктов этих реакций, относятся Na, K, Cs, Ag, Au, Zn, Cd, Cu, Hg, Tl (одновалентный), Pb (двухвалентный), Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Для того чтобы подтвердить исключительную «цепкость» молекулы тиомочевины, присоединяющейся к солям указанных металлов, приведем примеры, на которых этот факт можно проследить с достаточной очевидностью.

### О взаимодействии с тиомочевиной элементов I группы

Из элементов I группы периодической системы наиболее полно изучены тиомочевинные соединения меди. В работах, посвященных этим соединениям, указывается, что хлорид одновалентной меди образует с тиомочевиной соединения такого состава:



Все они не изменяются в присутствии кислот, с большим трудом разлагаются сероводородом и, несмотря на наличие одновалентной меди, не способны поглощать окись углерода. Будучи весьма устойчивыми по отношению к сероводороду, эти соединения сами по себе могут превращаться в сульфиды меди, если их нагреть с аммиаком или щелочами. Если действовать тиомочевиной на водные растворы хлорида двухвалентной меди, то вначале происходит восстановление меди за счет окисления части тиомочевины, а затем образуются белые игольчатые кристаллы тиомочевинного купрахлорида  $\text{CuCl} \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Реакция протекает более интересно в том случае, если к солянокислому раствору тиомочевины прибавить металлическую медь. При этом металлическая медь растворяется в соляной кислоте с интенсивным выделением водорода, а из раствора выкристаллизовывается тиомочевинный хлорид одновалентной меди состава  $\text{CuCl} \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  [1, 2].

Известны не только тиомочевинные хлориды меди, но и другие производные [3], состав которых мы приводим ниже:

Иодид	$\text{CuI} \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
Бромид	$\text{CuBr} \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
	$\text{CuBr} \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Цианид	$\text{CuCN} \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Нитрат	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сульфат	$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Оксалат	$\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
Арсенат	$\text{Cu}_2\text{HAsO}_4 \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
Фосфат	$\text{Cu}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

Как видно из приведенных примеров, число молекул тиомочевины колеблется от одной до трех на каждый атом меди а валентность меди неизменно равна единице. Восстанавливющее действие тиомочевины подменено и на других элементах, как Fe, Tl, Au, Pt, Pd и др., о которых мы будем говорить ниже.

Переходный ряд, составленный на основании определения величин электропроводности для тиомочевинных купрахлоридов, позволяет, как будто бы, этим соединениям приписать координационное число, равное трем [4]:



Однако это положение можно в известной степени применить только к ряду хлоридов, а вопрос о координационном числе тиомочевинных

нитрата, сульфата, фосфата и тому подобных соединений меди остается пока не решенным.

Нельзя не отметить также интересные исследования Н. С. Курнакова [5] по взаимодействию солей серебра с тиомочевиной. Было показано, что нитрат серебра способен присоединять одну, две и три молекулы тиомочевины:



Водные растворы этих соединений менее устойчивы, чем тиомочевинные купрахлориды, и при кипячении быстро разлагаются с образованием сульфида серебра. Высущенные тиомочевинно-серебряные нитраты можно сохранить без изменения неопределенно долгое время.

Тиомочевина способна взаимодействовать не только с нитратом серебра, но и с малорастворимыми его солями, например с оксалатом или хлоридом, образуя соединения



растворимость которых выше, чем у соответствующих исходных солей.

Выше мы указывали, что при взаимодействии водных растворов хлорной меди с тиомочевиной происходит восстановление меди до одновалентного состояния, и образуемые при этом тиомочевинные хлориды представляют собой соединения низшей валентности меди. Такое же явление наблюдается и при реакциях присоединения тиомочевины к хлорному золоту. При этом выделяется свободный хлор (так же как и при взаимодействии хлорных соединений четырехвалентной платины с тиомочевиной), и в результате реакции получается тиомочевинный хлорид одновалентного золота  $\text{AuCl} \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  [2], водные растворы которого дают щелочную реакцию. При долгом стоянии водного раствора тиомочевинного хлорида золота последний разлагается с образованием сульфида  $\text{Au}_2\text{S}$ .

Не считая необходимым подробнее останавливаться на описании всех изученных ранее тиомочевинных соединений элементов I группы, отметим только, что калий, натрий и цезий также образуют тиомочевинные соединения, например:



### О взаимодействии с тиомочевиной элементов II группы

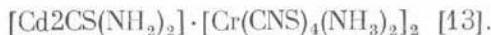
Что касается элементов II группы периодической системы, то следует указать, что из водных растворов солей цинка, кадмия и ртути были выделены тиомочевинные соединения разнообразного состава и разной степени устойчивости. Так, например, в состав тиомочевинных соединений цинка входит различное количество молекул тиомочевины в зависимости не только от ее количества, взятого для реакции, но и от аниона, входящего в состав реагирующей соли. Так, хлорид цинка реагирует с одной молекулой тиомочевины, сульфат — с тремя, а нитрат — с четырьмя молекулами [11]. В отличие от нерастворимых солей серебра труднорастворимые соли цинка (фосфаты, карбонаты и др.), как будто, не реагируют с тиомо-

чевиной. Что касается выделенных соединений

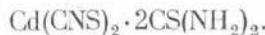


то исследования [12] указывают, что при растворении их в воде все составляющие ионы могут быть выделены количественно.

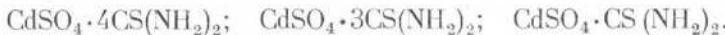
Несколько более устойчивы тиомочевинные соединения кадмия, особенно одно из них, имеющее состав  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ . Комплексный катион настолько устойчив в водных растворах, что позволяет количественно выделить себя при помощи аминороданидохромового аниона, давая нерастворимое соединение состава:



Эта реакция, по указанию автора, пригодна для количественного отделения кадмия от цинка даже в том случае, когда количество цинка в 1000 раз превышает количество кадмия, а, кроме того, этим способом кадмий отделяется от As, Sb, Ni, Co, Fe, Mn, Cr и Al [13]. В работе Клауса [6] упоминается, что различные соли кадмия склонны удерживать главным образом две молекулы тиомочевины, например:



Но исследования И. А. Федорова [8] показали, что могут существовать соединения не только с двумя, но и с четырьмя, тремя и с одной молекулой тиомочевины, присоединенных, например, к сульфату кадмия



Более того, И. А. Федоровым были получены некоторые производные тиомочевинных соединений кадмия, например, с гликоколем, аланином и фенилендиамином, в которых, несмотря на присоединение, например, гликоколя, сохраняется и тиомочевина, что указывает на относительную прочность связи кадмия с тиомочевиной.

Соли ртути образуют с тиомочевиной такого же типа соединения, как и кадмий, но они менее устойчивы в том отношении, что в водных растворах они легко переходят в сульфиды ртути [13]. Однако добавление таких электролитов, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т. п., препятствует этому разложению. Наиболее устойчив двутиомочевинортутный ион  $[\text{Hg}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ , который, подобно  $\text{Cd}[2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ , полностью осаждается ионом  $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ . Аналогично кадмию соли ртути способны удерживать также и четыре молекулы тиомочевины, например  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  [13].

### О соединениях таллия с тиомочевиной

Из элементов III группы известны тиомочевинные соединения одновалентного таллия. Водные растворы солей трехвалентного таллия, гидролиз которых ярко выражен, тиомочевинных соединений не образуют. Соли же одновалентного таллия, как слабо гидролизующиеся, должны реагировать с тиомочевиной, подобно многим металлам, соли которых также слабо гидролизуются. Действительно, еще в 1880 г. в результате реакции

тиомочевины с водными растворами  $Tl_2SO_4$  было выделено соединение, которому был приписан такой состав:  $TlSO_4 \cdot CS(NH_2)_2$  [14].

При экспериментальном исследовании тиомочевинных соединений таллия мы проверяли условия синтеза и состав описанного Преториусом-Зейдлером соединения. При этом наши данные противоречат приведенным в указанной работе. Можно считать, что описанный автором [14] синтез является правильным примером, только качественно подтверждающим возможность взаимодействия сульфата одновалентного таллия с тиомочевиной и выделения из водных растворов продукта этой реакции в виде снежнобелых длинных игольчатых кристаллов. Что касается состава выделенного соединения  $TlSO_4 \cdot CS(NH_2)_2$  [14], то ни исследования других авторов [3], ни наши попытки воспроизвести по прописи синтез Преториуса-Зейдлера не подтвердили указанного состава, а также факта окисления  $Tl_2SO_4$  до  $TlSO_4$ .

Так, этот синтез изучался в 1903 г. Розенгеймом [3], который показал, что при взаимодействии водных растворов сульфата таллия  $Tl_2SO_4$  с тиомочевиной выделяется белый кристаллический продукт состава  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Мы, проверяя этот синтез, пришли к тому же заключению, что и Розенгейм, с той только разницей, что нами были выделены не одна, а две гидратные формы того же соединения:



и кроме них безводное тиомочевинное соединение состава  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ . В этих соединениях на один атом таллия приходится три с половиной молекулы тиомочевины, а вода является, повидимому, кристаллизационной, так как полностью удаляется высушиванием в термостате при 105–110°.

Гидратная форма  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ , выделенная Розенгеймом, получается при сливании холодных разбавленных водных растворов тиомочевины и сульфата таллия. Если к 1%-ному раствору сульфата таллия прибавлять насыщенный раствор тиомочевины (в любом избытке), то сразу же выпадает безводное блестящее игольчатое вещество с тем же содержанием в нем тиомочевины. Это соединение хорошо растворимо в воде и способно к перекристаллизации без разложения. Выделенные таким способом кристаллы были промыты небольшим количеством ледяной воды и высушены на воздухе. Анализ показал, что состав кристаллов соответствует безводному семитиомочевинному сульфату таллия  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ , для которого

Рассчитано:  $Tl = 39,29\%$ ;  $SO_4 = 9,25\%$ ;  $\Sigma S = 24,67\%$

Найдено:  $Tl = 39,29; 39,37\%$ ;  $SO_4 = 9,36; 9,88\%$ ;  $\Sigma S = 24,45; 24,74\%$

Определение таллия проводилось весовым методом в виде хромата, сульфат-ионы осаждались из азотнокислого раствора нитратом бария, а общее количество серы (сульфатной и сульфидной) определялось после окисления вещества азотной кислотой в виде сульфата бария.

То же самое соединение образуется, если к водному раствору сульфата таллия прибавить аммиак до слабого запаха и к такому раствору прибавить на холода насыщенный раствор тиомочевины. Сразу же образуется игольчатый белый осадок. Осадок был отфильтрован с отсасыванием, промыт небольшим количеством ледяной воды, содержащей аммиак, и высушен на воздухе. Результаты анализа установили, что и в этом случае имеем дело с безводным  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ , для которого:

Рассчитано:  $Tl = 39,29\%$ ;  $\Sigma S = 24,67\%$

Найдено:  $Tl = 39,38\%$ ;  $\Sigma S = 24,66; 24,48\%$

Это же соединение образуется, если проводить реакцию в водно-спиртовой среде. После отделения осадка из фильтрата обычно выделяются чуть желтоватые игольчатые кристаллы, состав которых после отфильтровывания и промывки спиртом был определен химическим анализом. Оказалось, что в этом случае выделяется гидратная форма семитиомочевинного соединения  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$ .

Рассчитано для  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$ : Tl — 38,68%;  $H_2O$  — 1,70%  
Найдено: Tl — 38,82; 38,83%;  $H_2O$  — 1,94; 2,08%

При кипячении тиомочевинных соединений таллия в присутствии аммиака образуется сульфид таллия  $Tl_2S$ , причем продолжительное кипячение приводит к выделению таллия в виде дисульфида, подобно серебру или ртути.

Иначе реагирует сульфат таллия с тиомочевиной в водных растворах, подкисленных серной кислотой. Оказалось, что если 1%-ный раствор сульфата таллия подкислить серной кислотой до 2%-ной концентрации ее (по объему) и к нему прибавить насыщенный раствор тиомочевины, то выпадает обильный белый творожистый (под микроскопом — иглы) осадок. Он был отфильтрован, промыт небольшим количеством воды, так как в воде он заметно растворим, высущен на воздухе и проанализирован на содержание в нем таллия, сульфат-иона и суммарного количества серы. Химический анализ показал, что этому веществу соответствует состав  $Tl_2SO_4 \cdot 8CS(NH_2)_2$ , для которого:

Рассчитано: Tl — 36,69%;  $SO_4$  — 8,62%;  $\Sigma S$  — 25,89%  
Найдено: Tl — 36,71; 36,67%;  $SO_4$  — 8,78; 8,28%;  $\Sigma S$  — 25,85; 25,23%

Пытаясь воспроизвести синтез Преториуса—Зейдлера, мы не только буквально проверяли по прописи условия этого синтеза, но и обследовали так называемые глубокие фракции после того, как был отфильтрован  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ . Выше мы указывали, что из фильтрата продолжают выделяться чуть желтоватые кристаллы гидратной формы того же самого соединения —  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$ . Но, как оказалось впоследствии, степень однородности и чистоты этого продукта зависит от того, как долго стоит фильтрат после отделения  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ . Если вторично выделившийся из фильтрата осадок отфильтровать сразу же после его появления, анализ его отвечает формуле  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$ . Далее из фильтрата продолжается выделение новых порций кристаллов, и анализ их показал, что процентное содержание таллия в них постепенно возрастает. Учитывая избыток насыщенного раствора тиомочевины, взятой в начале опыта, мы не имели оснований думать, что при этом происходит хотя бы частичная кристаллизация самого сульфата таллия. Подвергая анализу осадки, выделившиеся из вторичного фильтрата через сутки, через двое и через трое суток, мы обнаружили, что в осадке, выделенном через сутки, процентное содержание таллия составляет 38,78%, что достаточно близко соответствует формуле  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ , для которой вычисленное количество таллия равно 38,68%. В осадке, который был отфильтрован через двое суток, обнаруживается уже 40,33% таллия, а после отделения этой фракции и стояния фильтрата еще сутки было замечено, что выделяются крупные блестящие игольчатые кристаллы с содержанием в них 42% таллия. После неоднократных повторений этих опытов нам удалось показать, что третья фракция представляет собой вещество

постоянного состава, соответствующего формуле  $Tl_2SO_4 \cdot 6CS(NH_2)_2$ , для которой:

Рассчитано: Tl — 42,53%;  $SO_4$  — 9,95%;  $\Sigma S$  — 22,60%; N — 17,47%  
 Найдено: Tl — 42,54; 42,49%;  $SO_4$  — 9,98; 9,77%;  $\Sigma S$  — 22,60%; N — 17,65;  
 17,88%

Подводя итоги, относящиеся к реакции взаимодействия сульфата таллия с тиомочевиной, мы можем сказать, что из нейтральных и слабо-щелочных водных растворов выделяется безводная или гидратная форма семитиомочевинного сульфата таллия  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ . Из слабокислых (2%  $H_2SO_4$ ) —  $Tl_2SO_4 \cdot 8CS(NH_2)_2$ , а в более глубоких фракциях содержится еще  $Tl_2SO_4 \cdot 6CS(NH_2)_2$ . В этих соединениях на один атом таллия приходится три, три с половиной и четыре молекулы тиомочевины. Соединения с теми же соотношениями получаются, если действовать тиомочевиной на растворы таллиевых солей одноосновных кислот ( $TINO_3$ ,  $TlCl$ ).

Так, если к 1%-ному водному раствору нитрата таллия прибавить на холodu насыщенный раствор тиомочевины, сразу же выделяется обильный белый игольчатый осадок. Состав этого осадка не меняется, если было прибавлено рассчитанное количество тиомочевины или же 10—20-кратный избыток ее. Осадок был отфильтрован, промыт небольшим количеством воды и высушен на воздухе. Анализ показывает, что при этом выделяется соединение, в котором на два г-ат. таллия приходится 7 г-мол. тиомочевины подобно тому, как это наблюдалось в семитиомочевинном сульфате  $Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$ .

Состав осадка не меняется и в том случае, если проводить реакцию в водных растворах, подкисленных азотной кислотою (2% ее по объему). Так как в водном растворе это соединение диссоциирует подобно исходной соли, а другого растворителя мы подобрать не смогли, то молекулярный вес его мы не определяли, а поэтому ограничились простейшим изображением его состава  $TINO_3 \cdot 3\frac{1}{2} CS(NH_2)_2$  или  $2TINO_3 \cdot 7CS(NH_2)_2$ , для которого

Рассчитано: Tl — 38,36%;  $\Sigma S$  — 21,02%; N — 21,02%  
 Найдено: Tl — 38,48; 38,32%;  $\Sigma S$  — 21,08; 21,24%; N — 21,23; 20,92%

Содержание азота определялось по методу Дюма.

Аналогичное соединение получается при взаимодействии хлорида таллия с тиомочевиной. Ввиду очень плохой растворимости хлорида таллия смесь его с водой была нагрета до кипения, нерастворившаяся часть отфильтровывалась, раствор охлаждался и, если не выпадал хлорид таллия после охлаждения, к этому раствору прибавлялся насыщенный на холodu раствор тиомочевины. Продукт реакции выделялся сразу же в виде игольчатого белого объемистого осадка. Он отфильтровывался, промывался небольшим количеством ледяной воды (поскольку он, в отличие от мало растворимого в воде хлорида таллия, обладает большой растворимостью) и высушивался на воздухе. Согласно данным анализа, состав этого соединения отвечает формуле  $TlCl \cdot 3\frac{1}{2} CS(NH_2)_2$ , или, по аналогии с сульфатной солью, —  $2TlCl \cdot 7CS(NH_2)_2$ , для которой:

Рассчитано: Tl — 40,37%; Cl — 7,01%; N — 19,38%  
 Найдено: Tl — 40,46%; Cl — 7,41%; N — 19,08%

Если вести синтез, сливая кипящие растворы хлорида таллия и тиомочевины, то в первый момент осадка не образуется, а при охлаждении раствор застывает в сплошную белую массу, которая отжималась под ваку-

умом и высушивалась затем на воздухе. Анализ этого продукта позволяет приписать ему такой состав:  $TlCl \cdot 4CS(NH_2)_2$ , или  $2TlCl \cdot 8CS(NH_2)_2$ , для которого:

Рассчитано:  $Tl - 37,50\%$ ;  $N - 20,58\%$ ;  $Cl - 6,52\%$   
Найдено:  $Tl - 37,51\%$ ;  $N - 21,33\%$ ;  $Cl - 6,50\%$

В водных растворах все тиомочевинные соединения, синтезированные нами, распадаются на составляющие их ионы. Это доказывается тем, что при действии на эти растворы хромата калия таллий из них удаляется количественно. В свою очередь можно прямо из этих растворов выделить сульфат-ион или ион хлора, входящие в состав той или иной соли.

Мы указывали выше, что если подкислять водные растворы сульфата таллия серной кислотой, то в результате взаимодействия такого раствора с тиомочевиной неизменно выделяется соединение с восемью молекулами тиомочевины, присоединенными к сульфату таллия, тогда как из нейтральных растворов получается соединение только с семью молекулами тиомочевины.

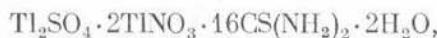
Подкисление раствора нитрата таллия азотной кислотой не влияет на состав получаемого тиомочевинного соединения, поскольку из подкисленных растворов был выделен уже упомянутый выше продукт:



который образуется и из нейтральных растворов. Иначе обстоит дело, если проводить синтез тиомочевинного сульфата таллия из раствора, подкисленного азотной кислотой (до 2% концентрации ее по объему), либо синтез тиомочевинного нитрата таллия из растворов, подкисленных серной кислотой, также до 2% ее концентрации по объему. В этом случае, как наблюдалось и ранее, сразу же выпадает игольчатый объемистый осадок, но не белого, а едва желтоватого цвета. После отфильтровывания, промывания его небольшим количеством воды и высушивания на воздухе это вещество имеет вид блестящих слабожелтых тонких иголок и обладает способностью изменять цвет от слабо желтого к изумрудно-зеленому в зависимости от силы освещения: в темноте окраска слабо желтая, тогда как на ярком солнечном свету — ярко зеленая. Электрический свет также вызывает позеленение, но не такое интенсивное, как солнечный. Несмотря на то, что эта реакция обратима, однако по мере хранения вещества светочувствительность его ослабевает. Так, препарат, приготовленный год назад, оказался менее светочувствительным, чем свежеприготовленный. Анализ такого соединения, неоднократно синтезированного нами, показывает постоянный состав, причем в нем обнаружаются как анионы серной кислоты, так и азотной. На основании данных анализа этому соединению можно приписать такой состав:



или



для которого:

Рассчитано:  $Tl - 35,68\%$ ;  $\Sigma S - 23,74\%$ ;  $N - 20,78\%$ ;  $SO_4 - 4,48\%$ ;  
 $H_2O - 1,39\%$   
 Найдено:  $Tl - 35,74; 35,66\%$ ;  $\Sigma S - 23,80\%$ ;  $N - 21,31; 21,47\%$ ;  
 $SO_4 - 4,25; 4,46\%$ ;  $H_2O - 1,24; 1,28\%$

Постоянство состава, резкое изменение окраски на свету и иная чем у исходных продуктов кристаллическая структура могут служить доказательством протекающей между ними химической реакции. В водных растворах это соединение распадается на все составляющие его ионы, которые легко обнаруживаются соответствующими аналитическими реакциями. Определение электропроводности этого соединения, произведенное в лаборатории М. М. Якшина В. М. Езучевской, также подтверждает распад этого вещества в водной среде на семь ионов.

Начало измерений — 25 мин.,  $t = 25^\circ$  (при  $\mu = 2291,36$ )

$$\begin{array}{lll} v = 500; & 1000; & 2000 \text{ л/моль} \\ \mu = 781; & 830; & 857,2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2 \end{array}$$

Определения магнитной восприимчивости, выполненные В. И. Беловой, показали, что измеренный образец сульфато-нитратного соединения диамагнитен.

Таблица 1

	Мол. вес	$x \cdot 10^6$	$x \text{ мол} \cdot 10^6$
Исследуемый сульфато-нитрат . . . . .	2291,36	$s = 0,19$	$s = 1018$
Сульфат таллия . . . . .	504,84	$s = 0,21$	$s = 104$
Тиомочевина . . . . .	76,11	$s = 0,54$	$s = 41$

Молекулярный вес рассчитан, исходя из простейшей формулы, соответствующей данным химического анализа, так как экспериментально определить молекулярный вес нам не удалось из-за отсутствия индифферентного растворителя.

Кристаллооптические измерения, проведенные М. Н. Ляшенко, показали, что исследуемое вещество предположительно относится к ромбической сингонии. Измерений на гониометре сделать не удалось, так как кристаллы являются трубчатыми, полыми внутри. Под микроскопом иглы с прямым погасанием.

$$N_g > 1,780$$

$$N_p > 1,730$$

Следует отметить, что все полученные нами тиомочевинные соединения таллия способны к люминесценции в фильтрованном ультрафиолетовом свете (испытания проведены в Институте тонкой химической технологии В. В. Лебединским и его сотрудниками). Ни тиомочевина, ни соли таллия, взятые в отдельности, не люминесцируют в этих же условиях. В табл. 2 приводятся данные по люминесценции тиомочевинно-таллиевых соединений.

Кроме синтезированных нами, известно еще несколько тиомочевинных соединений таллия, из которых тиомочевинный перхлорат таллия — единственное очень трудно растворимое соединение, тогда как даже тиомочевинные хлориды таллия растворимы в воде значительно легче, чем исход-

Таблица 2

Состав вещества	Характер свечения
$Tl_2SO_4 \cdot 6CS(NH_2)_2$	Желтое
$Tl_2SO_4 \cdot 7CS(NH_2)_2$	Оранжевое
$2TINO_3 \cdot 7CS(NH_2)_2$	»
$TISO_4 \cdot 8CS(NH_2)_2$	Очень яркое оранжевое
$Tl_2SO_4 \cdot 8CS(NH_2)_2 \cdot 2TINO_3 \cdot 8CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	То же

ный хлорид таллия. По данным Розенгейма [15], не только хлорид таллия, но и бромид и нитрат образуют четырехтиомочевинные соединения



Перхлорат таллия, взаимодействуя с тиомочевиной, образует соединение такого же типа:  $TlClO_4 \cdot 4CS(NH_2)_2$ , но оно отличается трудной растворимостью [16].

Карбонат таллия соединяется с восемью молекулами тиомочевины —  $Tl_2CO_3 \cdot 8CS(NH_2)_2$ , подобно сульфату, реагирующему с тиомочевиной в кислой среде.

### О взаимодействии солей свинца с тиомочевиной

Из элементов IV группы периодической системы известны тиомочевинные соединения двухвалентного свинца [17]. Так, при взаимодействии с тиомочевиной нитрата свинца образуется труднорастворимое соединение состава  $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$  [17]. Оно нашло применение для отделения свинца от ряда элементов, также образующих тиомочевинные соединения, но не выпадающих в осадок в условиях, при которых был синтезирован тиомочевинный препарат свинца [13].

Из легкорастворимых в горячей воде тиомочевинных соединений свинца известен перхлорат  $Pb(ClO_4)_2 \cdot 6CS(NH_2)_2$ . Большая растворимость в горячей воде тиомочевинного перхлората свинца может быть использована для отделения свинца от таллия, тиомочевинный перхлорат которого в горячей воде практически не растворяется [16].

### О взаимодействии с тиомочевиной элементов VIII группы

Соли элементов V, VI и VII группы периодической системы в водных растворах, повидимому, не взаимодействуют с тиомочевиной. Что касается элементов VIII группы периодической системы, то они, будучи типичными комплексообразователями, дают весьма разнообразный ряд соединений с тиомочевиной за исключением железа, рутения и осмия, соли которых сильно гидролизуются.

Большое число тиомочевинных соединений элементов VIII группы, полученное различными исследователями, связано не только со

способностью этих элементов образовывать комплексные соединения, но и с «координативной цепкостью» самой тиомочевины. Однако несмотря на большое число полученных тиомочевинных производных, и здесь удается проследить то же самое явление, которое было характерно для элементов предыдущих групп. Там, где стремление к присоединению воды велико, тиомочевинные соединения либо не удалось выделить, либо они образуются в виде очень нестабильных форм. Например, для кобальта, который способен давать разнообразные аквакомплексы, тиомочевинные соединения получаются не беспрепятственно, несмотря ни на способность к комплексообразованию самого кобальта, ни на координативную цепкость тиомочевины.

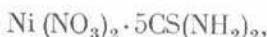
Так, при взаимодействии водных растворов хлорида кобальта с тиомочевиной сначала выделяются кристаллы самой тиомочевины, а затем уже сине-черные кристаллы тиомочевинного соединения кобальта  $\text{Co}_2[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_7\text{Cl}_4$  [19]. Как и в других случаях образования комплексных соединений кобальта, здесь наблюдается резкое изменение окраски исходного продукта, что указывает на коренное изменение свойств.

Известен и тиомочевинный нитрат кобальта, представляющий собою сине-зеленые кристаллы состава  $\text{Co}\cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_3)_2$  [19]. Водные растворы этих соединений имеют красную окраску, что указывает на их диссоциацию. Это подтверждается данными электропроводности, величина которой одинакова как для хлорида кобальта, так и для его тиомочевинного соединения [19].

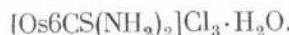
То обстоятельство, что образованию и прочности тиомочевинных соединений мешают конкурирующие с тиомочевиной молекулы воды, может быть подтверждено следующим: сухие тиомочевинные соединения кобальта, растворимые в спирте, сохраняют окраску, свойственную сухому продукту. Например, тиомочевинный роданид кобальта  $\text{Co}(\text{CNS})_2\cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  — кристаллы синего цвета при растворении в спирте сохраняют свой цвет [18], а тиомочевинный сульфат кобальта  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_2\cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  может быть получен только в спиртовых растворах [18]. В твердом состоянии это вещество также темносинего цвета. При растворении его в воде окраска переходит в красную, что указывает на наличие свободных ионов кобальта.

Соли никеля, взаимодействуя с тиомочевиной, изменяют, подобно кобальту, окраску своего иона в сторону ее углубления. Взаимодействуя с тиомочевиной, они образуют соединения, окраска которых может быть желтой и даже коричневой, а, как известно, возникновение дополнительных тонов цветности у соединения подтверждает наличие комплексообразования.

Состав тиомочевинного хлорида никеля аналогичен тиомочевинному хлориду кобальта и получается так же, как последний. Что касается нитрата никеля, то к нему, в отличие от нитрата кобальта, присоединяются не четыре, а пять молекул тиомочевины. Тиомочевинный роданид никеля получен в твердом состоянии кристаллизацией из амилового спирта, так как в водной среде он полностью разлагается. Ни у кобальтовых тиомочевинных соединений ни у никелевых не установлено какое-либо постоянное координационное число, так как разные соли их присоединяют разное количество молекул тиомочевины, что видно, в частности, из приводимых ниже примеров никелевых соединений:



Переходя к обзору тиомочевинных соединений платиновых металлов, следует указать, что водные растворы солей этих металлов так или иначе взаимодействуют с тиомочевиной, но выделение продуктов этих реакций требует соблюдения некоторых условий в тех случаях, когда соль того или иного металла склонна к гидролизу. Однако нарушенное равновесие комплексного соединения благородных металлов может быть легче восстановлено, благодаря точному геометрическому строению исходного вещества и его устойчивой форме. Здесь явление комплексообразования как бы налагается на гидролитические процессы и позволяет легче установить условия, ослабляющие или усиливающие конкуренцию между серной связью тиомочевины и кислородной связью воды с центральным атомом комплексообразователя. Например, известная качественная реакция на рутений состоит в том, что солянокислый раствор трехвалентного рутения окрашивается от прибавления тиомочевины в синий цвет [20]. Чувствительность этой реакции 0,003 мг/мл Ru. Однако твердое тиомочевинное соединение рутения не было выделено даже из солянокислых растворов. Так же как в других примерах, о которых мы будем говорить далее, тенденция рутениевых соединений к гидролизу не позволяет выделить в твердом состоянии его тиомочевинные соединения. То же самое можно сказать и в отношении осмия. Тиомочевина позволяет обнаружить до 0,01 мг/мл осмия, приобретающего красное окрашивание в водных растворах [21], что свидетельствует о наличии химического взаимодействия. Однако непосредственно из водных растворов тиомочевинное соединение осмия выделено опять-таки не было. Исследованиями Л. А. Чугаева [21] было установлено, что тиомочевинное красное осмивое соединение экстрагируется эфиром, хлороформом и бензолом и представляет собой шеститиомочевинный хлорид такого состава:



Для других элементов платиновой группы, соли которых меньше гидролизуются, тиомочевинные соединения были выделены непосредственно из водных растворов. Так, работами В. В. Лебединского и В. С. Волкова [22] было установлено, что в результате взаимодействия концентрированных растворов тексахлорида родия с тиомочевиной удается выделить два соединения состава:



Первое из них, по наблюдениям авторов, выпадает из холодных концентрированных водных растворов. При нагревании с водой это соединение полностью растворяется и после охлаждения обратно уже не выпадает, подвергаясь, повидимому, гидролизу. Второе соединение разлагается даже при стоянии в воде на холода.

Работам В. В. Лебединского с сотрудниками [23] мы обязаны тем, что были выделены и иридиевые тиомочевинные соединения. В состав внутренней сферы этих комплексных соединений входят три, четыре, пять и шесть молекул тиомочевины:



Но в описании синтеза, например,  $[Ir_6CS(NH_2)_2]Cl_3$  авторы прямо указывают на то, что «образование его проходит не всегда гладко». Авторы указывают также на некоторые приемы, которыми они пользовались при синтезах тиомочевинно-иридевых соединений для подавления реакций гидролиза, препятствующих присоединению молекул тиомочевины.

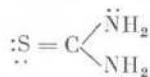
Комплексные соединения палладия также склонны к гидролизу, хотя и в значительно меньшей степени, чем, например, соединения рутения или осмия; поэтому из водных растворов тиомочевинные соединения палладия были выделены, но устойчивость их в водных растворах невелика [24]. Подобно родиевым соединениям, тетратиомочевинный хлорид палладия  $[Pd_4CS(NH_2)_2]Cl_2$  разлагается при нагревании водных растворов либо до сульфида палладия, либо происходит восстановление палладия до металла.

В работах Н. С. Курнакова, посвященных изучению тиомочевинных соединений, большое внимание уделено тиомочевинным соединениям платины. Им было получено аналогичное палладиевому тетратиомочевинное соединение платины  $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$ , но в отличие от  $[Pd_4CS(NH_2)_2]Cl_2$  это соединение может быть перекристаллизовано из водных растворов без разложения [25]. Описанное в той же работе двутиомочевинное соединение платины транс- $[Pt_2CS(NH_2)_2Cl_2]$  также сравнительно устойчиво в водных растворах. Что касается соединений платины с меньшим содержанием тиомочевины, то они мало изучены вследствие их непрочности. К ним относятся  $PtCS(NH_2)_2Cl_2$  — оранжевое зернистое вещество и  $PtCl_2 \cdot PtCl_4 \cdot 4CS(NH_2)_2$ , не вполне установленного состава. Это красного цвета соединение при кипячении в водных растворах, к которым добавлена тиомочевина, превращается в устойчивый желтый тетратиомочевинный хлорид двухвалентной платины  $[Pt_4CS(NH_2)_2]Cl_2$ . В дальнейшем оно уже не восстанавливается в отличие от палладиевых тиомочевинных соединений, которые восстанавливаются при нагревании до металлического палладия [24].

### О характере присоединения тиомочевины

Прежде чем перейти к рассмотрению условий взаимодействия с тиомочевиной соединений других элементов и сделать выводы из всех приведенных примеров, необходимо привести ряд доказательств в пользу того, что тиомочевина присоединяется за счет серы.

Из электронного строения тиомочевины

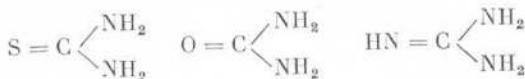


следует, что реакционная способность ее, вообще говоря, может зависеть как от свободной пары электронов серы, так и от неразделенных пар электронов амидных групп. Однако из перечисленных выше примеров, где было показано, что соли металлов образуют с тиомочевиной соединения той или иной степени устойчивости, можно привести ряд фактов, указывающих, что тиомочевина присоединяется за счет координационной связи неразделенной пары электронов серы, а не азота.

Одно из доказательств координативного присоединения тиомочевины за счет неразделенной пары электронов, принадлежащих атому серы, сводится к тому, что тиомочевинные соединения таких элементов, как серебро, золото, медь, кадмий, таллий, палладий (особенно в слабощелочных растворах), превращаются в сульфиды этих металлов по схеме



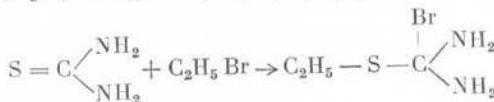
Такое превращение, наблюдаемое при нагревании водных растворов тиомочевинных соединений, а иногда и просто при стоянии, может произойти, повидимому, скорее в том случае, если уже в тиомочевинном соединении была связь  $\text{Me} : \text{S}$ , переходящая в валентную связь при образовании того или иного сульфида. Далее, еще в работах Н. С. Курнакова, посвященных изучению тиомочевинных соединений, указывается, что при образовании комплексных соединений с тиомочевиной обязательно непосредственное участие серы [25]. Это утверждение следует из сравнительного анализа реакционной способности тиомочевины с родственными по строению молекулами, например, мочевины и гуанидина:



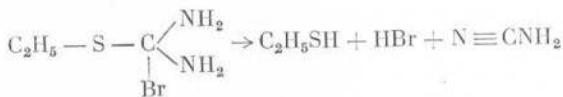
Если бы тиомочевина, взаимодействуя с той или иной солью металла, присоединялась за счет свободных пар электронов одной или обеих амидных групп, то можно было бы ожидать аналогичных соединений одного и того же металла как с тиомочевиной, так и с мочевиной или гуанидином. Однако во всех случаях, когда удается наблюдать образование тиомочевинных соединений, мочевинные соединения либо совсем не образуются, либо продукты этого взаимодействия обладают совершенно иным характером.

Доказательством связи центрального атома металла с тиомочевиной именно через серу могут служить работы, в которых было показано, что не только тиомочевина, но и другие серусодержащие адденды (тиоэфиры [26], тиосульфаты [27], сульфиты [28, 29] и т. п.) обладают повышенным трансвсплиянием.

Присоединение тиомочевины за счет серы можно наблюдать и в таких соединениях, как тиомочевинные галоген-алкилы, впервые полученные в 1874 г. Клаусом [30—32], как, например:



Подтверждением именно такого характера связи может служить реакция распада тиомочевинного галоген-алкила с образованием меркаптана, в котором связь между радикалом и серой очевидна:



Тенденция любого содержащего серу адденда присоединяться к комплексообразователю за счет связи через серу с образованием характерного типа соединений видна и на таком примере: хлорплатиниты реагируют на холода с тиоацетамидом с образованием соединения  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)\text{Cl}_2]$  [25], аналогичного тетратиомочевинному хлориду платины  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2]$ . Если бы в этих соединениях связь между аддендами и платиной осуществлялась через посредство азота, то реакция хлорплатинитов, например, с ацетамидом  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  могла бы пойти с образованием аналогичных продуктов. Однако в работах И. И. Черняева и Л. А. Назаровой [33] со всей очевидностью показано, что процесс присоединения ацетамида к центральному атому платины осуществляется иным

способом, чем у тиоацетамида или тиомочевины, что еще раз указывает на присоединение последних за счет серы.

Наконец, в работах по тиомочевинным соединениям платины и палладия [24] указывается на то, что относительно прочные соединения с тиомочевиной образуют преимущественно те металлы, которые осаждаются из кислых растворов сероводородом или, вообще говоря, дают сернистые соединения, устойчивые к воздействию кислот. Это подтверждает также и то, что тенденция металла к образованию связи  $\text{Me} - \text{S}$ , проявляемая достаточно четко в сульфидных соединениях, может иметь значение и в тиомочевинных соединениях.

Наши исследования показали, что в тех случаях, когда эта тенденция к образованию связи  $\text{Me} - \text{S}$  для какого-либо металла достаточно ярко выражена, следует рассчитывать на образование комплексного соединения за счет координативной связи с любым содержащим серу аддендом. Например, изучавшиеся нами соли одновалентного таллия способны давать соединения не только с тиомочевиной, но и с тиосульфатами, с тиоксалатами и т. п. Кроме того, и с сероводородом кроме черного сульфида можно получить розового цвета сульфиды таллия, содержание серы в которых выше, чем в  $\text{Tl}_2\text{S}$ , что указывает на иной их состав. Подробное изложение синтеза этих соединений мы предполагаем дать в следующем сообщении.

### О влиянии гидролиза на реакции присоединения серусодержащих аддендов

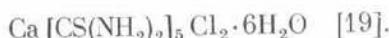
Выше мы упоминали, что реакции гидролиза, т. е. тенденция металла к проявлению связей  $\text{Me} - \text{OH}$  или  $\text{Me} : \text{OH}_2$ , конкурирует с координативным присоединением серусодержащих аддендов. Действительно, на обширном ряде примеров, как изучавшихся нами, так и известных из литературы, мы имели возможность убедиться, что в тех случаях, когда соединение гидролизуется, присоединение серусодержащих аддендов либо осуществляется с трудом, либо в водной среде совсем не осуществимо. Но создавая такие условия, в которых гидролиз не может иметь места, можно с уверенностью рассчитывать на успех реакции координативного присоединения тиомочевины или какого-либо другого аддента, содержащего серу. Так, например, описанные Клаусом [34] тиомочевинные галогениды



получаются при взаимодействии тиомочевины с сухими галогенами. Образовавшееся соединение в присутствии воды тотчас распадается с выделением половины весового количества серы, вошедшей в соединение.

Влияние воды, мешающее осуществлению связи  $\text{Me} : \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , видно и на многих других примерах, где кислородная связь воды успешно конкурирует с серной связью тиомочевины и выделение тиомочевинного соединения целиком зависит от той или иной степени подавления гидролиза. В простейшем случае это явление можно проследить на реакциях взаимодействия гидролизующихся солей с сульфидным ионом. Известно, что соли аммония и трехвалентного хрома не осаждаются сернистым аммонием в виде сульфидов, так как конкурирующая с серной связью кислородная связь осуществляется быстрее, и вместо сульфидного образуется гидратный осадок. Тем более, для солей этих элементов нельзя рассчитывать на образование координативной связи ни за счет серы тиомочевины ни иного аддента, содержащего серу.

Тенденция гидролизующейся соли к прочному соединению с водой весьма ясно видна еще на одном примере: водные растворы хлорида кальция, как известно, не реагируют с тиомочевиной с образованием каких-либо тиомочевинных соединений. Но если шестиводный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  прибавить к тиомочевине, растворенной в абсолютном спирте, сразу же выделяется продукт реакции, в котором наряду с пятью молекулами тиомочевины при хлориде кальция сохраняются шесть молекул воды



Это — единственное известное до сих пор тиомочевинное соединение, в котором полностью сохраняется первоначальная гидратная форма  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Соли бериллия, аналогично солям кальция, не образуют в водных растворах соединений с тиомочевиной, но уже при смешивании водно-спиртовых растворов сульфата бериллия и тиомочевины нам удалось подметить, что происходит возникновение розовой окраски растворов, которая переходит затем в интенсивножелтую. Поставить опыты по взаимодействию сульфата бериллия с тиомочевиной в абсолютном спирте мы не смогли из-за нерастворимости в нем сульфата бериллия. Однако в тех случаях, когда для той или иной соли и для тиомочевины удается подобрать подходящий неводный растворитель либо создать условия, подавляющие явление гидролиза, соли этих же элементов с тиомочевиной явно реагируют. Достаточно привести известный в аналитической химии способ колориметрического определения висмута при помощи тиомочевины. Этот способ состоит в том, что нитрат висмута, растворенный в концентрированной азотной кислоте до насыщения раствора, реагирует с таким же раствором тиомочевины с образованием интенсивножелтого окрашивания, характерного как для висмута, так и для тиомочевины. Но прибавление даже небольшого количества воды приводит к исчезновению окраски. При выщаривании концентрированного азотнокислого раствора нитрата висмута и тиомочевины выделяется твердый продукт реакции в виде желтых зерен состава:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot 5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  [35]. Таким образом, и здесь мы сталкиваемся с мешающим координативному присоединению серы явлением гидролиза.

То же самое можно сказать и в отношении солей железа. В результате смешивания как водных, так и водно-спиртовых растворов различных солей железа с тиомочевиной никаких следов реакции подметить не удается за исключением того факта, что трехвалентное железо восстанавливается тиомочевиной до двухвалентного состояния. Однако, например, соединение  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ , способное растворяться в абсолютном алкоголе, образует с тиомочевиной тонкие зеленые кристаллы состава



Точно так же тиомочевинные соединения марганца



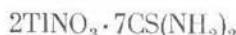
хорошо выделяются из абсолютного алкоголя, тогда как никаких признаков реакции между водными растворами хлорида или роданида марганца и тиомочевины подметить не удается.

Итак, несмотря на ярко выраженную склонность тиомочевины образовывать с солями металлов молекулярные соединения, число примеров

солей; не реагирующих в водных растворах с ней, достаточно велико, и все эти примеры относятся к таким соединениям, которые склонны, в свою очередь, к реакциям гидролиза. Поэтому до сих пор не выделены из водных растворов тиомочевинные соединения солей таких элементов, как: Li, Ca, Be, Al, Ti, Zr, Sn, As, Sb, Nb, Ta, Bi, Cr, Mo, Se, Te, Mn, Fe и т. п. Способность к присоединению молекул тиомочевины или любого другого содержащего серу аддэнда к солям этих элементов может быть выявлена в полной мере только при условии полного или частичного подавления реакции гидролиза.

### ВЫВОДЫ

1. Получены новые тиомочевинные соединения таллия состава:



и светочувствительный препарат



2. Приведены доказательства в пользу того, что тиомочевина присоединяется за счет неразделенной пары электронов, принадлежащих атому серы.

3. Показано, что несмотря на ярко выраженную способность тиомочевины к реакциям присоединения, практически это присоединение в водных растворах можно осуществить только с такими молекулами, которые не склонны к реакциям гидролиза.

4. Подмечено, что в тех случаях, когда гидролиз того или иного соединения ярко выражен, координативного присоединения не только тиомочевины, но и других серусодержащих аддэндов ожидать нельзя.

5. В случае, если явление гидролиза удается парализовать подбором растворителя либо каким-нибудь иным способом, т. е. создать условия, исключающие конкуренцию между свободной парой электронов, находящихся в распоряжении серы, и кислородной связью воды,— взаимодействие между нестойким в воде соединением и тиомочевиной должно произойти с образованием тиомочевинных соединений постоянного состава.

Поступило в редакцию  
15 декабря 1951 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Rathke. Ber., 1881, 14, 1780.
2. B. Rathke. Ber., 1884, 17, 300.
3. A. Rosenheim u. W. Loewenstein. Z. f. anorg. Chem., 1903, 34, 62.
4. V. Kohlschüttner. Ber., 1903, 36, 1151.

5. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. т. 1, З. И., ОНТИ—Химтеорет, 1938, стр. 51.
6. Ad. Claus. Ber., 1876, 9, 227.
7. Б. Вацапп. Ber., 1875, 8, 26.
8. И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 34.
9. J. Reynolds. J. Am. Chem. Soc., 1895, 59, 384.
10. J. Reynolds. E. Wergel. Proc. Chem. Soc., 1902, 18, 207.
11. R. Malz. Ber., 1876, 9, 172.
12. P. A. Trübsbach. Z. phys. Chem., 1895, 16, 709.
13. C. Mahr. Angew. Chem., 1937, 50, 412.
14. G. Prätorius-Seidler. J. prakt. Chem., 1880, 21, 146.
15. A. Rosenheim u. W. Löewenstein. Z. f. anorg. Chem., 1903, 34, 72.
16. J. Probst. Z. f. analit. Chem., 1928, 73, 401.
17. C. Mahr u. H. Ohle. Z. f. anorg. Chem., 1937, 234, 224.
18. A. Rosenheim u. Sehn. Z. f. anorg. Chem., 1901, 27, 280.
19. A. Rosenheim u. Meuse. Z. f. anorg. Chem., 1906, 49, 13.
20. L. Wöhler u. L. Metz. Z. f. anorg. Chem., 1924, 138, 308.
21. Л. А. Чугаев. С. р., 1918, 167, 235.
22. В. В. Лебединский и В. С. Волков. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1934, вып. 12, 79—85.
23. В. В. Лебединский, Е. С. Шапиро, Н. П. Кастанкин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1934, вып. 12, 93—102.
24. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. 1, З. И., ОНТИ — Химтеорет, 1938, стр. 69.
25. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. 1, З. И., ОНТИ — Химтеорет, 1938, стр. 81—106.
26. Л. А. Чугаев и В. Субботин. Ber., 1910, 43, 4200.
27. Д. И. Рябчикова А. П. Исакова. ДАН СССР, 1948, 41, № 4, 169.
28. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 164.
29. М. Ильинская. Кандидатская диссертация. Архив библ. ОХН АН СССР, М., 1950.
30. Ad. Claus. Ber., 1874, 7, 235.
31. Ad. Claus. Ber., 1875, 8, 43.
32. Ad. Claus. Lieb. Ann., 1875—1876, 179, 146.
33. Л. А. Назарова. Кандидатская диссертация. Архив библ. ОХН АН СССР, М., 1948.
34. Ad. Claus. Lieb. Ann., 1875—1876, 179, 132.
35. С. Марк. Z. f. analit. Chem., 1933, 94, 161.