

Д. И. РЯБЧИКОВ

**ТИОСУЛЬФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ. I**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 9 XI 1937)

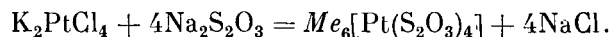
В одной из совместных с А. А. Гринбергом работ было установлено влияние нейтральных солей на увеличение эффекта щелочности раствора  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ , на основании чего оказалось возможным подойти к численной характеристике комплексообразующей силы для ряда кислотных остатков, причем ион  $-\text{S}_2\text{O}_3''$  оказался в этом отношении наиболее эффективным. В частности было обнаружено, что тенденция к комплексообразованию с двухвалентной платиной у иона  $\text{S}_2\text{O}_3''$  оказалась выше, чем у галогенов, и близко подходила по величине к тиомочевине. Из этого следовала как вывод возможность получения соответствующих производных платины с тиосульфатом.

Из литературных данных не удалось обнаружить сколько-нибудь подробных сведений по этому вопросу. С этой целью мной и были предприняты специальные экспериментальные исследования.

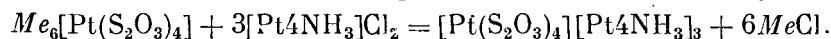
1. Действие тиосульфата на хлороплатинит калия

Уже при эквивалентных соотношениях  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  хлор внутренней сферы платинита нацело замещается тиосульфатным остатком ( $\text{S}_2\text{O}_3''$ ). Реакция заметно ускоряется при нагревании до  $50^\circ$ , и ее конец отчетливо заметен по изменению вишневого тона исходного раствора платинита в желтый.

Имеющий место процесс взаимодействия может быть представлен уравнением:



Полученное соединение типа  $\text{Me}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  прекрасно растворимо, но из раствора может быть высажено в виде нерастворимой соли. При действии на желтый раствор образовавшегося вещества  $\text{BaCl}_2$  выпадает мелкий светложелтый осадок  $\text{Ba}_3[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ . Взаимодействие с хлоридом Рейзе I происходит мгновенно с образованием соли типа Магнуса:



Осадок этого вещества светложелтого цвета и в воде практически нерастворим, но растворяется от прибавления хлороплатинита с образованием зеленой соли Магнуса  $[\text{PtCl}_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]$  в осадке и желтого исходного раствора вещества— $\text{Me}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ .

Анализ соли, высушенной в эксикаторе над крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дал результаты, отвечающие составу  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]_3$ .

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]_3$ :

54.49% Pt;  
17.86% S.

Найдено:

54.54%, 54.24% Pt;  
17.58%, 17.80% S.

Желтоватый раствор  $\text{Me}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  в хорошо закрытом сосуде сохраняется долгое время без изменений, но при доступе воздуха желтый тон раствора темнеет и в течение суток превращается в темнокоричневый.

Спиртом из свежеприготовленного раствора высаживается образующееся вещество в виде маслянистой желтой жидкости, которая после суток стояния закристаллизовывается в виде мелких, коричневых, расплывающихся кристаллов. Анализ вещества после кратковременного просушивания над крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  близко подходит к форме  $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]6\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено для  $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]6\text{H}_2\text{O}$ :

21.95% Pt;  
28.76% S.

Найдено:

22.37% Pt;  
27.78% S.

В случае же если к раствору, приготовленному действием тиосульфата на платинит, прибавить некоторый избыток хлористого калия, рассчитывая связать образовавшийся комплекс с ионом калия, дающим более трудно растворимую соль, то из такого раствора спирт высаживает клейкую желтую массу вещества, которая после продолжительной промывки спиртом и высушивания при  $105^\circ$  превращается в порошкообразное желтое вещество, прекрасно растворимое в воде и по своему составу близко подходящее к форме  $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ . Продукты взаимодействия этого вещества с  $\text{BaCl}_2$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  полностью воспроизводят наблюдаемую выше картину. Водный раствор  $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  коричневатого тона в противовес соломенно-желтому цвету раствора  $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]6\text{H}_2\text{O}$ .

## 2. Действие тиосульфата на соль Магнуса

В избытке тиосульфата соль Магнуса при нагревании до кипения растворяется и сразу же выделяется яркожелтый кристаллический осадок. В данном случае также имело место замещение хлоров в анионе соли Магнуса на группы  $\text{S}_2\text{O}_3$  аналогично тому, как это имело место при взаимодействии платинита с тиосульфатом.

Образовавшееся вещество точно соответствует по данным анализа составу  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]$ , но отличается от полученного предыдущим способом своей хорошо выраженной кристаллической формой и интенсивно желтой окраской.

После выпадения образовавшегося вещества маточный раствор сохранил желтую окраску за счет находящегося в растворе избытка аниона  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ . Последующее прибавление к маточному раствору хлорида Рейзе I выделяет дополнительно вещество состава  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]_3$ , но внешне аналогичное тому, которое получается, если исходить из замещенного платинита с последующим осаждением Рейзе I.

Подобное же замещение димера с образованием аналогичной формы можно произвести и без нагревания, если исходить из  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{Pt}4\text{NH}_3]$ . Действие на осадок этого состава насыщенного раствора тиосульфата сразу же приводит к образованию вещества желтого цвета состава  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4][\text{Pt}4\text{NH}_3]_3$ .

## 3. Действие тиосульфата на тетраминхлориды

При сливании насыщенных растворов тиосульфата и соли основания Рейзе I вскоре выпадает однородный осадок светложелтого цвета в виде пластинок. Подобное явление обнаруживается во всех случаях, если исходить из солей состава:

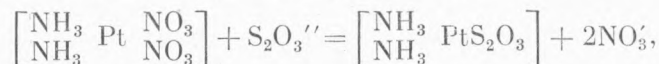


Образующиеся продукты этих взаимодействий между собой несколько отличаются по оттенку окраски, величине и форме строения пластинок. Во всех случаях происходит обмен наружных хлоров на группу  $\text{S}_2\text{O}_3''$  с образованием соединений типа  $[\text{Pt}4\text{A}]\text{S}_2\text{O}_3$ , где  $\text{A}=\text{NH}_3; \text{Py}; \text{Thio}$ .

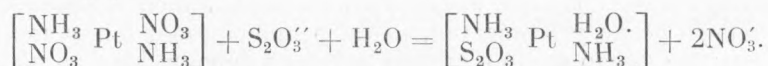
Действие избытка взятого тиосульфата сказывалось различно. В случае  $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$  маточный раствор уже на холоду имел сильный запах пиридина. Запах аммиака в случае  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  наступал только после значительного прогревания. Эти обстоятельства указывают на дальнейшее замещение группой  $\text{S}_2\text{O}_3''$ , координированных около платины аминов внутренней сферы комплекса.

#### 4. Действие тиосульфата на изомерные производные солей Пейроне и Рейзе II

На раствор нитрата соли Пейроне и Рейзе II  $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{NO}_3)_2]$  на холоду действовал теоретическим количеством тиосульфата, необходимым для замещения нитрогрупп в растворенных навесках этих солей. Прибавление взятого раствора тиосульфата вызывает появление желтоватого тона, а в момент введения точно половинного количества взятого тиосульфата раствор быстро мутнеет, и после некоторого стояния на дно выпадает хлопьевидный сероватый осадок. Дальнейшее прибавление раствора тиосульфата ведет к исчезновению осадка, и раствор снова становится совершенно прозрачным. Отмеченное явление, как удалось установить, есть результат образования промежуточного соединения, соответствующего внедрению одной группы  $\text{S}_2\text{O}_3''$  во внутреннюю сферу комплекса, что для случая цис-формы выразится уравнением:



а для транс-формы так:



Выделенные, отмытые и просушенные эти продукты представляют сероватые порошкообразные вещества. Анализ на содержание платины подтверждает их состав:

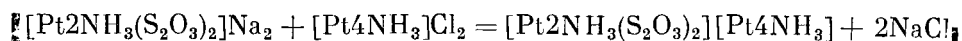
Вычислено для $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$ :	Найдено:
57.18% Pt.	57.44%, 57.20%, 57.38% Pt.
Вычислено для $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}]$ :	Найдено:
54.32% Pt.	54.42%, 54.56% Pt.

Любопытно отметить, что группа  $\text{S}_2\text{O}_3''$  только в случае  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$  занимает два координационных места. Во всех остальных случаях, которые мне пришлось наблюдать, она занимает одно место. Это указывает на то, что связь  $\text{S}_2\text{O}_3''$  с платиной осуществляется при посредстве серы, как это имеет место с тиомочевинными производными, изученными акад. Н. С. Курнаковым.

Исчезновение выпавшего осадка неэлектролита, которое наблюдалось от прибавления второй порции взятого тиосульфата, происходит за счет дальнейшего вступления групп  $\text{S}_2\text{O}_3''$  во внутреннюю сферу комплекса с образованием хорошо растворимых электролитов, причем, как это удалось установить, в случае цис-формы вторая группа  $\text{S}_2\text{O}_3''$  становится в цис-положение по месту, занимавшемуся кислородной связью первой

группы  $S_2O_3''$  с образованием соединения типа  $\left[ \begin{array}{ccc} NH_3 & Pt & S_2O_3 \\ NH_3 & & S_2O_3 \end{array} \right] Na_2$ .

Во втором случае получается транс-форма  $\left[ \begin{array}{ccc} NH_3 & Pt & S_2O_3 \\ S_2O_3 & & NH_3 \end{array} \right] Na_2$ . Эти формы, находящиеся в растворе, легко могут быть выделены в твердом виде действием насыщенного раствора соли основания Рейзе I по следующей схеме:

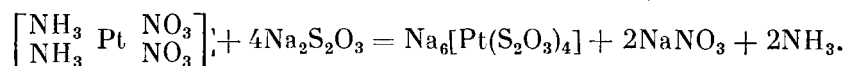


Полученные таким образом димеры светложелтого цвета, но у цис-формы все же окраска желтее. Более резкое отличие их по форме: цис-форма во всех случаях представляется в виде однородного порошка, транс-форма выделяется в виде блестящих чешуек, которые в разных условиях приготовления сильно разнятся по величине. Анализ этих солей дал следующие результаты:

- Теория для  $[Pt2NH_3(S_2O_3)_2][Pt4NH_3]$ : 54.49% Pt.
- Найдено: для цис-формы: 53.69%, 55.00% Pt;
- для транс-формы: 54.38%, 54.44% Pt.

Проведение указанной выше операции с веществом цис-формы всегда сопровождается появлением небольшого запаха аммиака, чего не наблюдается для транс-формы. Следовательно в этом случае происходит частичное вытеснение аммиака, что понятно для случая цис-формы, так как вступающие в начале группы  $S_2O_3''$  сильно поляризуют находящиеся в транс-положении аммиаки и ослабляют их связь с платиной, в силу чего действие второй группы  $S_2O_3''$  возможно как по месту группы  $NO_3'$ , так и по месту лабильзованного аммиака.

Картина для изомерных платонитритов резко меняется, если исходить из удвоенного количества тиосульфата против предыдущего. Для транс-формы в общем сохраняется совершенно та же закономерность, т. е. замещаются только группы  $NO_3'$ , находящиеся в транс-положении. Аммиаки сохраняются, удерживаемые платиной с той же силой. Цис-форма в этом случае претерпевает большие изменения. Появлявшийся и раньше запах аммиака теперь резко усиливается, раствор приобретает лимонно-желтую окраску, как это имело место в случае действия тиосульфата на платинит. Конечный продукт, осажденный солью Рейзе I, соответствует форме полного замещения внутренней сферы на группы  $S_2O_3''$ . Имевший место процесс в данном случае может быть выражен следующей схемой:



Это весьма любопытное явление различного действия тиосульфата на изомерные формы платонитритов близко напоминает закономерность акад. Н. С. Курнакова (различное действие тиомочевины на цис- и транс-производные).

Явление это имеет специальный интерес и изучение его продолжается.

Большая комплексообразующая сила группы  $S_2O_3''$  и ее особенность преимущественно занимать одно координационное место дают возможность получения большого числа соответствующих производных. Их выделение и детальная характеристика будут рассмотрены в дальнейшем.

Институт общей и неорганической химии.  
Академия Наук СССР (Москва).

Поступило  
9 XI 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Grünberg u. D. Riabtschikoff, Acta Physico-chemica URSS, III, № 5 (1935). <sup>2</sup> P. Jochum, Dissert. Berlin (1885). <sup>3</sup> ZS. anorg. u. allg. Chem., 116—118 (1921). <sup>4</sup> Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 25, 565 (1893).