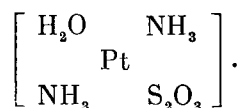


Д. И. РЯБЧИКОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИОСУЛЬФАТА С ИЗОМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

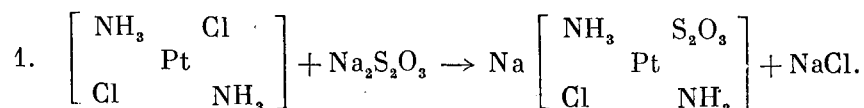
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 8 V 1940)

В опубликованных ранее сообщениях были рассмотрены реакции взаимодействия тиосульфата с комплексными соединениями—электролитами: хлороплатинитом калия K_2PtCl_4 и солями типа I основания Рейзе ($[Pt4NH_3]Cl_2$). Представляет самостоятельный интерес рассмотрение механизма взаимодействия тиосульфата с изомерными формами, соединениями типа соли II основания Рейзе ($[Pt2NH_3Cl_2]$ -транс) и соли Пейроне ($[Pt2NH_3Cl_2]$ -цис). Именно на соединениях этого типа академиком Н. С. Курнаковым было открыто различие в действии тиомочевины на изомерные формы (1). Поскольку тиосульфат, так же, как и тиомочевина, свою связь с платиной осуществляет посредством атома серы, можно было предположить и аналогию в механизме взаимодействия тиосульфата с этими же изомерными формами. Экспериментально это положение полностью подтверждено.



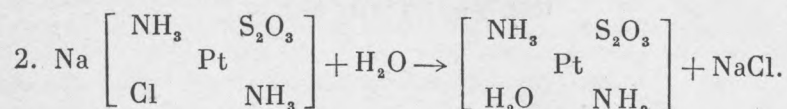
Соединение этого состава может быть выделено из солей типа $[Pt2NH_3X_2]$ -транс, где $X=NO_3^-, Cl^-, Br^-$, при взаимодействии на них строго количественным соотношением тиосульфата. Практически, если исходить из соли II основания Рейзе, навеска 0,3 г, растворенная при нагревании в небольшом объеме воды, смешивалась с раствором, образованным от растворения отдельно 0,2480 г тиосульфата. Еще горячий раствор начинает мутнеть, и из него по мере охлаждения выделяется белый порошкообразный осадок, очень трудно растворимый в воде.

При этом взаимодействие взятых продуктов протекает по уравнениям:



Образовавшийся продукт не может быть прочным соединением, так как оставшийся атом хлора находится в транс-положении к группе S_2O_3 , сильно ослабляющей связь хлора с платиной. В результате происходит гидролиз этой соли. Вступившая молекула воды во внутреннюю сферу

по месту атома хлора сравнивает заряд комплекса, и образовавшийся неэлектролит выпадает в осадок:



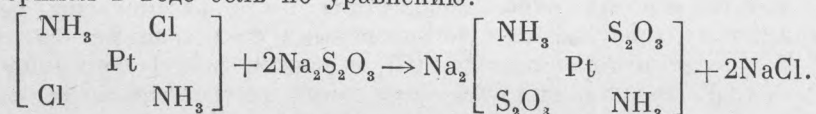
Практически обе эти реакции идут одновременно.

В образовавшемся продукте внутрисферная молекула воды удерживается очень прочно и сохраняется при просушивании до 110°. Хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса продукт при анализе дал:

Найдено: Pt—54,18%; 54,56%; 54,25%; S—17,77%; 17,93%.

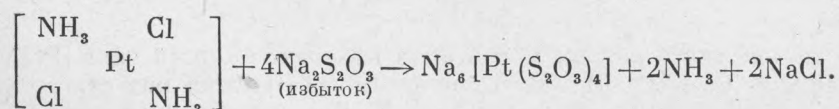
Вычислено для $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{S}_2\text{O}_3]$: Pt—54,32%; S—17,84%.

Описанное соединение получается, если исходить из недостатка тиосульфата, взятого в количестве, необходимом для замещения одного атома хлора. В случае, если действовать двойным количеством 0,496 г тиосульфата, то реакция идет дальше с замещением и другого атома хлора. При этих условиях осадка не выпадает, так как образуется прекрасно растворимая в воде соль по уравнению:

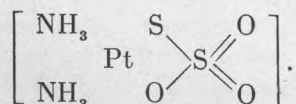


Продукт этого состава был выделен ранее при взаимодействии тиосульфата с солью I основания Рейзе.

Характер реакции не изменялся и при увеличении количества тиосульфата против теории в 2 и 3 раза, т. е. на 0,3 г $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ -транс бралось 1,98 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на то обстоятельство, что молекулы аммиака, находящиеся друг относительно друга в транс-положении, являются сравнительно устойчивыми. Правда, уже несколько больший избыток тиосульфата роковым образом влияет и на внутрисферный аммиак, последний также вытесняется тиосульфатом. Внешним признаком этого является усиливающийся желтый тон раствора и сильный запах аммиака. Реакция эта усиливается с температурой и, как правило, доходит до конца по схеме:

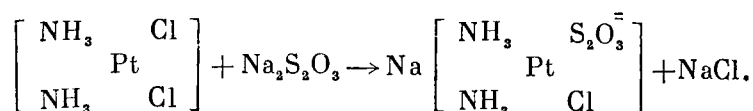


Но полное замещение внутренней сферы происходит только при очень большом избытке тиосульфата.

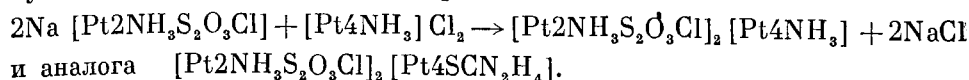


Продукт этот может быть получен при тех же условиях, в случае если тиосульфатом действовать на соответствующий изомер типа соли Пейроне: $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{X}_2]$ -дис, где $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$.

Навеска соли Пейроне—0,3 г, растворенная в небольшом объеме воды, при нагревании смешивалась с раствором 0,2480 г тиосульфата. В этом случае не наступает выделения осадка тотчас по смешении растворов. Несколько пожелтевший раствор остается некоторое время прозрачным. Объясняется это характером реакции, протекающей по уравнению:

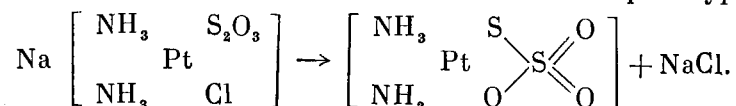


Пожелтение раствора связано со вступлением группы S_2O_3^- во внутреннюю сферу вместо одного атома хлора, но положение другого атома хлора, оставшегося при платине на первом этапе реакции, резко отличается от тако-го же партнера в рассмотренной выше реакции. Здесь второй атом хлора находится в цис-положении к тиосульфатному остатку и не испытывает транс-влияния, но он подвержен с его стороны, видимо, более слабой по силе действия тенденции замыкания цикла, что также в конечном счете связано с вытеснением этого атома хлора. Однако $\text{Na} [\text{Pt} 2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}]$ сравнительно прочное соединение и может быть выделено из раствора осаждением солями $[\text{Pt} 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt} 4\text{SCN}_3\text{H}_4]\text{Cl}_2$ в виде соответствующих полимеров. Уравнение реакции:



Оно может быть также выделено и в виде калиевой соли $\text{K} [\text{Pt} 2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}]$, если к только что слитым исходным растворам добавить небольшое количество насыщенного раствора KCl и еще до помутнения раствора высадить соль этиловым спиртом.

В случае, если образовавшаяся форма $\text{Na} [\text{Pt} 2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}]$ будет оставаться в растворе продолжительное время, то раствор все же начинает мутиться и из него постепенно выделяется желтоватый порошкообразный осадок, также трудно растворимый в воде. Выделение этого продукта является результатом вытеснения оставшегося атома хлора по уравнению:

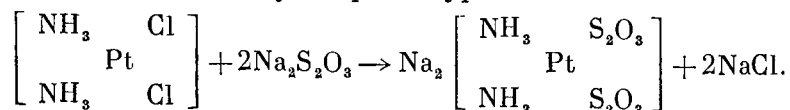


По месту атома хлора располагается активный атом кислорода циклически замкнувшейся группы S_2O_3^- . Если же исходить при получении этого продукта из $[\text{Pt} 2\text{NH}_3(\text{NO}_3)_2]$ -цис, то практически сразу выделяется $[\text{Pt} 2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$, так как более слабая связь остатка NO_3^- сразу же вытесняется циклообразованием S_2O_3^- . Отмытое и просушенное до постоянного веса соединение это при анализе соответствовало:

Найдено: Pt—57,21%; 57,12%; 57,23%; S—19,06%; 19,11%.

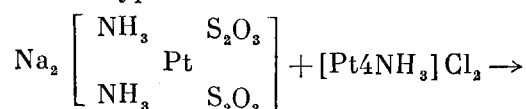
Вычислено для $[\text{Pt} 2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$: Pt—57,48%; S—18,78%.

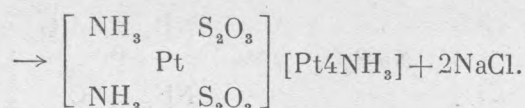
Так же, как и в предыдущем случае, взаимодействие соли Пейроне с двойным количеством (0,4960 г) тиосульфата приводит к внедрению второй группы S_2O_3^- — по месту хлора по уравнению:



Анион этой соли, находящейся в растворе, имеет цис-конфигурацию, поскольку заместители S_2O_3^- расположились по месту атомов хлора.

Из раствора она может быть выделена в виде двойной соли при взаимодействии с Рейзе I по уравнению:



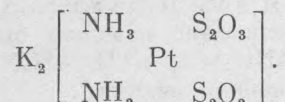


Это—светложелтый порошок, очень трудно растворимый в воде. Анализ его соответствует:

Найдено: Pt—54,44%; 54,38%; N—11,34%; 11,41%; S—17,51%.

Вычислено для $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ $[\text{Pt}4\text{NH}_3]$: Pt—54,46%; N—11,72%; S—17,89%.

Выделена также соль состава

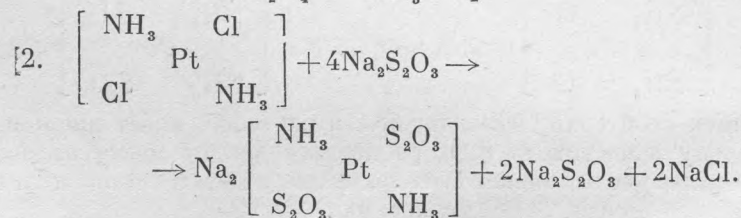
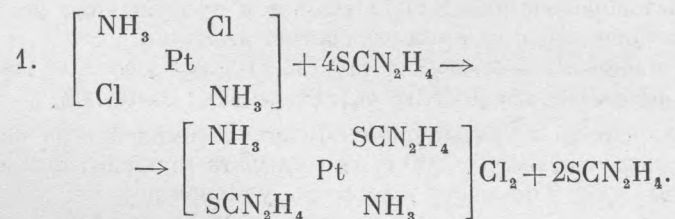


Взаимодействие солей типа Пейроне с большим количеством тиосульфата приводит к резко отличным результатам по сравнению с солью Рейзе II. Уже небольшой избыток тиосульфата приводит к вытеснению аммиака. Двойного, против теории, количества тиосульфата и небольшого нагревания достаточно для полного замещения молекул аммиака группами S_2O_3^- .

Более легкая возможность замещения аммиака в случае цис-изомеров объясняется тем, что последние находятся в транс-положении к группам S_2O_3^- и в силу этого являются ослабленными в своей связи с платиной. У транс-изомера этого нет. Именно этим объясняется неравноценность в прочности связи молекул аммиака у изомерных диаминодитиосульфатов платины. Любопытно отметить, что в механизме взаимодействия тиосульфата с изомерными соединениями платины наблюдается полная аналогия с тиомочевинной реакцией. Прекрасная тиомочевинная реакция Н. С. Курнакова является и в настоящее время основным средством доказательства изомерии у соединений платины.

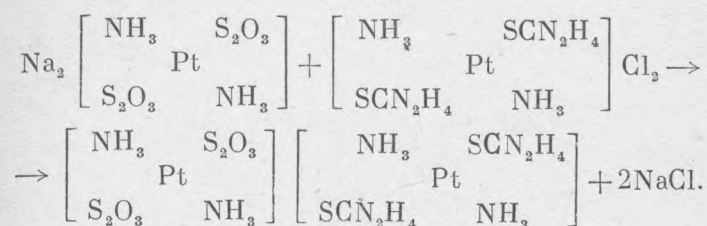
Аналогия действия тиомочевины и тиосульфата лучше всего видна из сопоставления их реакций с изомерными формами: солями Рейзе II и Пейроне.

Уравнения реакций для транс-изомера:



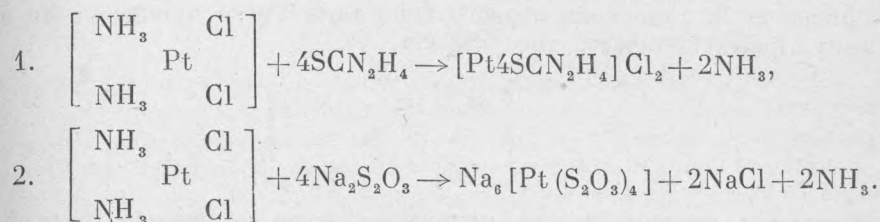
В случае транс-изомера происходит замещение только внутрисферных атомов хлора на тио-группы. По первой реакции получается смешанный тетраминхлорид с комплексным катионом. По второй—натриевая соль

диаминдитиосульфата с комплексным анионом. В силу этого обстоятельства получающиеся продукты могут взаимодействовать между собой по уравнению:



Получается двойная смешанная соль, мономер которой состава $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{SCN}_2\text{H}_4 & \text{Pt} \\ & \text{NH}_3 \end{bmatrix}$, описанный раньше, может быть получен одновременным действием тиомочевинины и тиосульфата на соль II основания Рейзе.

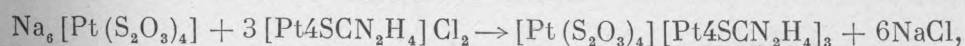
Уравнения реакций для цис-изомера:



В этом же случае тио-группы (тиомочевина и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) нацело замещают внутреннюю сферу комплекса.

В обоих случаях реакции проходят в две стадии, — сначала замещаются атомы хлора на тио-группы и, как только реакция в этой части закончится, молекулы аммиака, находящиеся в транс-положении, будучи этим ослаблены, также начинают замещаться.

Так же, как и в предыдущем случае, образовавшиеся продукты замещения могут между собой реагировать:



причем получается полимер, очень трудно растворимый в воде.

Соответствующий мономер $[\text{Pt}3\text{SCN}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_3]$ получается при действии избытка тиомочевинины на тиосульфатные соединения платины.

Найденная аналогия в действии тиосульфата и тиомочевинины объясняется общностью связи этих заместителей с центральным атомом комплекса — платиной, через атом серы. Можно думать, что то же будет и с другими заместителями, осуществляющими свою связь также посредством атомов серы.