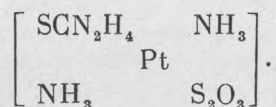


Д. И. РЯБЧИКОВ

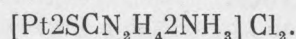
СМЕШАННЫЕ ТРИАМИН-ТИОСУЛЬФАТЫ ПЛАТИНЫ

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

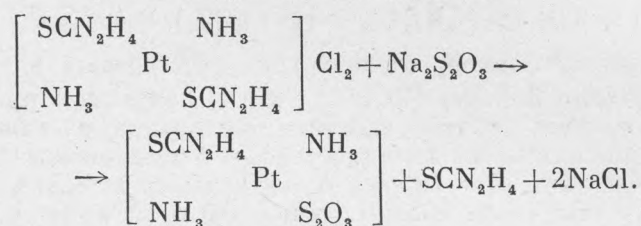
Получение солей состава $[Pt3AS_2O_3]$, где $A = NH_3, C_5H_5N, SCN_2H_4$, как и в случаях, рассмотренных ранее, возможно из соответствующих производных типа соли первого основания Рейзе при действии эквивалентных количеств тиосульфата.



Исходным продуктом для получения этого соединения служила соль, получающаяся по реакции академика Н. С. Курнакова (1) при действии тиомочевины на транс-диамина платины состава:



К 0,3 г этой соли, растворенной в небольшом количестве воды, добавлялось 0,1645 г тиосульфата, и раствор тщательно перемешивался. Уже через несколько часов из раствора, находящегося при комнатной температуре, выделяется белый кристаллический осадок, чрезвычайно трудно растворимый. Уравнение реакции следующее:



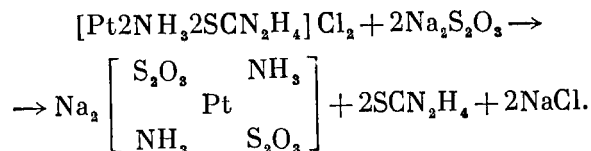
Внешним признаком реакции является полное отсутствие запаха аммиака. Это указывает, что тиосульфатный остаток вытесняет из внутренней сферы комплекса молекулу тиомочевины. Происходит это не потому что связь у платины через азот более прочная, чем через серу. В действительности, неионогенная связь у платины с серой более прочная. Причина этого явления кроется в ослаблении этой связи трансвлиянием диагонально расположенного аналога. Отсутствие этого эффекта расталкивания у молекул аммиака в целом обуславливает их преимущественное положение против тиомочевины.

Выделенный продукт, тщательно отмытый и высушенный, соответствовал при анализе:

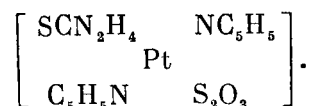
Найдено: Pt—46,44%. 46,92%.

Вычислено для [Pt 2NH₃·SCN₂H₄S₂O₃]: Pt—46,76%.

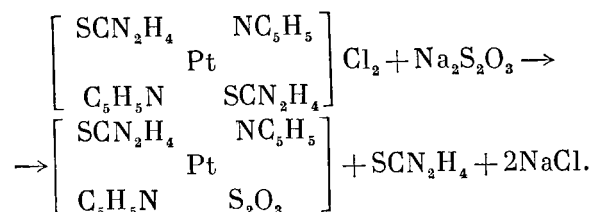
Если при реакции исходить из двойного количества тиосульфата (0,3290 г), то при тех же условиях никакого осадка не образуется. Будет происходить дальнейшее вытеснение тиомочевины группами S₂O₃ по уравнению реакции:



Получается уже описанное раньше соединение, которое из раствора может быть выделено осаждением солью I основания Рейзе в виде [Pt2NH₃(S₂O₃)₂][Pt4NH₃].



Полученный аналогичным образом пиридиновый аналог [Pt2C₅H₅N · 2SCN₂H₄] Cl₂ служил исходным продуктом. 0,3 г этого вещества растворялось в небольшом объеме воды при нагревании. К горячему раствору добавлялась навеска (0,1743 г) тиосульфата. Как только последний растворялся, из раствора выделялся мелкокристаллический осадок белого цвета, очень трудно растворимый в воде. При этом от раствора никакого запаха пиридина не наблюдается. Взаимодействие прошло по уравнению:

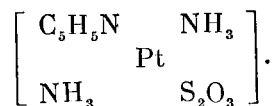


Следовательно, в процессе реакции и в этом случае вытесненной оказывается молекула тиомочевины. Полученный продукт кристаллизуется с одной молекулой воды — [Pt2C₅H₅N · SCN₂H₄ · S₂O₃]H₂O. Высушенное при 105° до постоянного веса при анализе дало:

Найдено Pt—35,93%; 36,05%; N—10,20%; 10,28%.

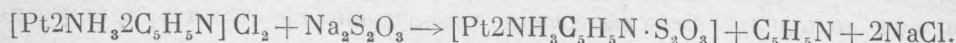
Вычислено для [Pt 2C₅H₅N · SCN₂H₄S₂O₃]: Pt—36,05%; N—10,35%.

Попытка вытеснить вторую молекулу тиомочевины даже при добавлении тройного количества тиосульфата не увенчалась успехом

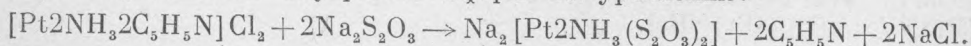


Исходным продуктом служила соль [Pt2NH₃2C₅H₅N] Cl₂-транс, полученная по Иергенсену (2). Реакция велась при тех же количественных соотношениях. К 0,3 г смешанного тетраминхлорида прибавлялось 0,1625 г тиосульфата. Отличием от рассмотренных выше реакций является нали-

чие аминов, связанных только через атом азота. Как и нужно было ожидать при этой комбинации, тиосульфат будет вытеснять из внутренней сферы молекулы пиридина. В действительности, реакция шла по уравнению:



Со смешанным тетрамино реакция проходит значительно более замедленно, чем в случае взаимодействия тиосульфата с солями однородного состава: $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{Cl}_2$. Через несколько суток из испарившегося вдвое раствора выделяются слегка желтоватые призмочки, очень трудно растворимые в воде. По данным анализа, соль оказалась состава $[\text{Pt}2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$. С двойным количеством тиосульфата при нагревании или длительном стоянии реакция проходит с полным вытеснением пиридина из внутренней сферы по уравнению:

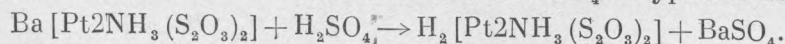


Получается соединение, уже рассмотренное ранее. Самостоятельный интерес представляет бариевая соль этого состава. Если к водному раствору, содержащему соль $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, полученную по одному из описанных способов, прилить небольшое количество насыщенного раствора BaCl_2 , то никаких видимых изменений не происходит. Этиловый спирт при этом выделяет обильный кристаллический осадок светлокремезового цвета, очень хорошо растворимый в воде. Осадок, отмытый спиртом и эфиром и высушенный до постоянного веса при 105° , при анализе соответствовал:

Найдено: Pt—32,94%; 33,21%; N—4,62%; 4,54%; Ba—23,40%; 23,48%.

Вычислено для $\text{Ba}[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$: Pt—33,04%; N—4,74%; Ba—23,25%.

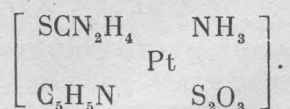
Прекрасная растворимость этой соли дает возможность выделения соответствующей кислоты путем обменной реакции с H_2SO_4 . Исходила при этом из строго рассчитанного количества взаимодействующих продуктов. Причем титрованного раствора $N/10 \text{H}_2\text{SO}_4$ бралось на 5% меньше теоретического расчета. По мере добавления к раствору бариевой соли из бюретки серной кислоты выделялся осадок BaSO_4 по уравнению:



Осадок BaSO_4 отфильтровывался. Раствор этой комплексной кислоты был отдельно исследован. Оказалось, что полученная кислота является сильной. Для концентрации $M/200$ при $t^\circ = 20^\circ$ с индикатором тропеолин 00 по шкале Clark'a и Lebs'a величина $\text{pH} = 2,05$.

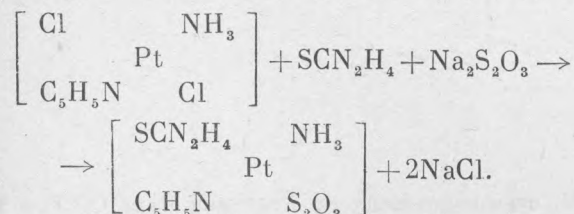
С индикаторами: метиловый красный и фенолфталеин кислота эта может быть количественно оттитрована щелочью. Наблюдается прекрасный переход цвета индикатора, так же, как это мы имеем в случае серной кислоты. От раствора кислоты добавлением рассчитанного количества баритовой воды можно снова перейти к бариевой соли, выделив последнюю из раствора спиртом.

Прибавление к раствору кислоты соли I основания Рейзе приводит к выделению кристаллического продукта состава: $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{NH}_3]$



В предыдущих случаях смешанные триаминтиосульфаты были образованы парами однородных аминов, находящихся друг относительно друга в транс-

положении. Была предпринята попытка получения триамина, образованного различными аминами. Исходным продуктом служил смешанный диамин-хлорид-транс состава $[\text{PtNH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}_2]$, полученный по Иергенсену. Навеска 0,3 г этого вещества растворялась при кипении в небольшом объеме воды. К кипящему раствору одновременно добавлялось 0,2056 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,0630 г тиомочевины, растворенные в небольшом объеме воды. После сливания жидкостей раствор по охлаждению выделяет белый хлопьевидный осадок. Последний при продолжительном нахождении в маточном растворе превращается в белый порошок, очень трудно растворимый. Взаимодействие взятых продуктов проходит по уравнению:

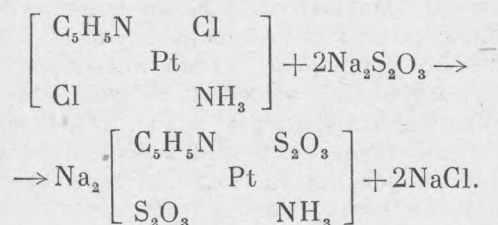


Полученный белый порошок, тщательно отмытый, последовательно — водой, спиртом, эфиром, и высушенный до постоянного веса при 105° , при анализе соответствовал:

Найдено: Pt—40,91%; 40,81%; 40,78%; N—12,10%; 11,88%.

Вычислено для: $[\text{Pt} \text{SCN}_2\text{H}_4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$: Pt—40,74%; N—11,68%.]

Действие двойного количества тиосульфата в тех же условиях приводит к полной замене внутрисферных атомов хлора на группы S_2O_3^- . Первоначальный желтый цвет раствора почти исчезает, осадок не образуется и при длительном стоянии. Уравнение реакции:



Наличие в растворе этой соли может быть обнаружено прибавлением $[\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$. Тотчас же по сливании растворов выделяется осадок в виде тонких иголок золотисто-желтого цвета состава $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]$.

После добавления к исходному раствору BaCl_2 спирт высаживает хорошо растворимую в воде соль состава $\text{Ba}[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ в виде мелкокристаллического, почти белого осадка. При действии серной кислоты, как это описано выше, может быть выделена кислота состава $\text{H}_2[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, свойства которой аналогичны с кислотой состава $\text{H}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
13 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Курнаков, Собр. избр. раб., I, 7 (1938). ² С. М. Иергенсен, Изв. Ин-та платины, вып. 11, 159 (1933).