

Д. И. РЯБЧИКОВ

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОСУЛЬФАТА С ХЛОРОПЛАТИНИТОМ КАЛИЯ. II

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 22 II 1940)

Исключительная активность тиосульфатного остатка $S_2O_3^{2-}$ к непоногенному сочетанию с двухвалентной платиной мною была обнаружена впервые (2). В литературе имеется единственный случай получения соединения этого типа, для которого P. Schottländer (1) дает состав: $Na_6[Pt(S_2O_3)_4] \cdot 10 H_2O$. Как уже отмечалось, действие небольшого избытка раствора тиосульфата на раствор хлороплатинита калия при обычных условиях скоро приводит к резкому переходу окраски исходного раствора от вишнево-красного тона к соломенно-желтому. Происходит это в результате полного замещения хлоров внутренней сферы на тиосульфатные остатки по уравнению реакции: $Na_2[PtCl_4] + 4Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_6[Pt(S_2O_3)_4] + 4NaCl$.

Полученное соединение очень хорошо растворимо в воде, но этиловый спирт выделяет маслянистую жидкость желтого цвета, из которой при медленном испарении высаживается водная форма, отвечающая составу $Na_6[Pt(S_2O_3)_4] \cdot 10H_2O$. В случае, если к соломенно-желтому раствору предварительно добавить небольшой избыток насыщенного раствора КОН и через некоторое время прилить смеси этилового спирта с эфиром, то немедленно высаживается желтый порошкообразный продукт, соответствующий калийной форме этого соединения состава: $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$. Соединение это также в воде очень хорошо растворимо. Наоборот, практически нерастворимой является бариевая форма состава: $Ba_3[Pt(S_2O_3)_4]$, представляющая собой светложелтый порошок. Если к соломенно-желтому раствору, содержащему растворимую форму тиосульфатного комплекса, прилить раствор соли $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ или $[Pt(SC(NH_2)_2)_4]Cl_2$, то немедленно выпадают мелкокристаллические продукты, образующиеся по уравнениям:

1. $K_6[Pt(S_2O_3)_4] + 3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3 + 6KCl$.
2. $K_6[Pt(S_2O_3)_4] + 3[Pt(SC(NH_2)_2)_4]Cl_2 \rightarrow [Pt(S_2O_3)_4][Pt(SC(NH_2)_2)_4]_3 + 6KCl$.

Анализ их соответствует:

1. Найдено Pt: 54,54%; 54,50%; 54,52%
S: 17,62%; 17,80%
N: 11,51%; 12,24%

Вычислено для $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3$: Pt 54,46%; S 17,88%; N 11,72%.

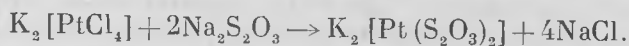
2. Найдено Pt: 36,01%; 36,24%
S: 29,58%; 29,71%

Вычислено для $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(SC(NH_2)_2)_4]_3$: Pt 36,44%; S 29,92%.

Активность вхождения группы $S_2O_3^{2-}$ во внутреннюю сферу так велика, что реакция протекает строго количественно при эквивалентных соотношениях реагирующих продуктов. Способность к неионогенному присоединению $S_2O_3^{2-}$ с двухвалентной платиной значительно больше, чем у такого сильного заместителя, как иод, так как тот же желтый раствор получается,

если действовать эквивалентными соотношениями $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не только на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, но и на соединения состава $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtJ}_4]$. Связь $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с двухвалентной платиной настолько сильная, что даже продолжительное нагревание тиосульфатного комплекса с соляной кислотой не приводит к обнаружению продуктов распада комплекса, в частности элементарной серы. Комплекс сохраняется в этом случае неизменным.

В указанных выше соединениях связь группы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с платиной осуществляется через атом серы. Причем группа $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ занимает только одно координационное место. Было отмечено, что в случае, если проводить реакции с недостатком тиосульфата, то через несколько часов из раствора смеси взаимодействующих продуктов выпадает желтый, порошкообразный, плохо растворимый в воде продукт. Прибавление этилового спирта к оранжевому маточному раствору приводит к немедленному выделению светложелтого хлопьевидного осадка, очень хорошо растворимого в воде. Анализом было установлено, что обе эти формы соответствуют составу: $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. В отдельно поставленных опытах, где на 4,5 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ было взято (2 мол.) точно 1,79 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, было установлено, что соотношение легко растворимой и трудно растворимой частей зависит от продолжительности стояния реагирующей смеси. Трехчасовое пребывание при комнатной температуре оказывается недостаточным для выпадения осадка, но спирт высаживает легко растворимый продукт. Наоборот, из раствора, простоявшего 25—30 час., почти все вещество выделяется в виде плохо растворимой формы. Образование этого продукта проходит по уравнению:



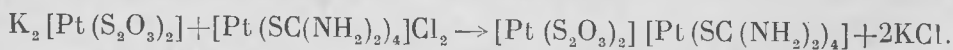
Анализ продукта, высушенного при 105° , соответствовал:

Найдено Pt: 39,76%; 38,91%

S: 25,51%; 25,60%

Вычислено для $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$: Pt 39,23%; S 25,77%.

Прибавление к раствору этой соли раствора $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_4)_2]\text{Cl}_2$ моментально приводит к образованию желтого хлопьевидного осадка, который при продолжительном нахождении в маточном растворе закристаллизуется в виде удлиненных, золотистых призмочек, очень трудно растворимых в воде. В этом случае получается двудерная комплексная соль по уравнению:

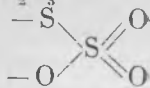


Анализ этой соли соответствовал:

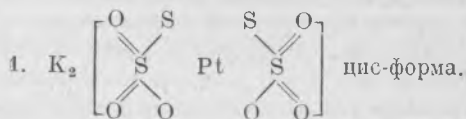
Найдено Pt: 41,71%; 41,61%

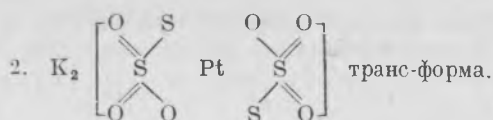
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_4)_2]\text{H}_2\text{O}$: Pt 41,66%.

В этом соединении тиосульфатные группы во внутренней сфере комплекса занимают по два координационных места. Связь $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с платиной осуществляется при участии атомов серы и кислорода



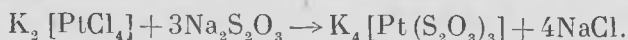
образованным замкнутым циклом. Исходя из неравноценности энергии активных атомов тиосульфатной группы и стереохимических соображений, для соединения $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ возможны две изомерные формы, которые могут быть представлены следующим образом:





Легко растворимая соль и является, повидимому, цис-формой, а трудно растворимая—транс-формой. Непосредственное определение конфигурации в данном случае представляет весьма трудную задачу, так как наиболее эффективный, тиомочевинный способ академика Н. С. Курнакова для тиосульфатных комплексов оказывается непригодным. Можно предположить наличие неодинаковой прочности кислородной связи у этих соединений, а в связи с этим и отличные физико-химические особенности. Вопрос этот представляет самостоятельный интерес и находится в стадии изучения.

На примере разобранных выше соединений можно заключить, что группа $\text{S}_2\text{O}_3''$ может в соответствующих условиях занимать одно координационное место, например, $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, или два места в соединении $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Совершенно логичным было желание получить оба этих случая в одном соединении. Очевидно, это соединение должно быть промежуточным в смысле координационной насыщенности тиосульфатными группами, т. е. на 1 атом Pt должно приходиться 3 группы $\text{S}_2\text{O}_3''$. Попытка применения реакции Везэ путем смешения эквивалентных количеств растворов веществ крайних членов ряда успеха не имела. Вопрос этот легко решается путем прямого синтеза. Точные навески K_2PtCl_4 (1 г) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,7928 г), растворенные в возможно малом количестве воды в отдельности, были смешаны и в плотно закрытой колбочке оставлены при комнатной температуре на 24 часа. К образовавшемуся также соломенно-желтому раствору было добавлено небольшое количество насыщенного раствора KOH, а через 30 мин. к слегка помутневшему раствору было прилито тройное количество по объему этилового спирта. От спирта выделяется обильный мелкокристаллический осадок лимонно-желтого цвета. Уравнение реакции представляется так:

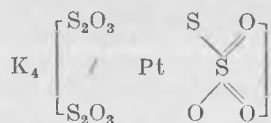


Анализ этого продукта, высушенного при 105° , соответствует:

Найдено Pt: 28,95%; 29,40%

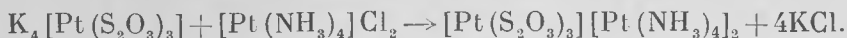
S: 28,54%; 28,62%

Вычислено для $\text{K}_4 [\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$: Pt 29,22%; S 28,80%. При данной схеме взаимодействия K_2PtCl_4 с тиосульфатом можно было ожидать вытеснения только трех атомов хлора из внутренней сферы с образованием соединения состава $\text{K}_5[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{Cl}]$, в котором остается один атом хлора. В действительности этого не получается, так как последний атом хлора находится в транс-положении к атому серы, которая, являясь сильно транс-активной, ослабляет связь хлора и способствует этим его замещению кислородным атомом группы $\text{S}_2\text{O}_3''$. В силу этого одна из трех тиосульфатных групп будет присоединена замкнутым циклом, занимая два координационных места. Строение этого соединения может быть представлено так:



Если на раствор полученной соли подействовать раствором I основа-

ния Рейзе, то образуется желтый, мелкокристаллический продукт, очень трудно растворимый в воде. Реакция в этом случае идет по уравнению:

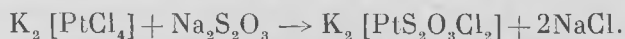


Анализ этого продукта соответствовал:

Найдено Pt: 55,30%; 55,35%.

Вычислено для $[Pt(S_2O_3)_3] [Pt(NH_3)_4]_2$: Pt 55,35%.

Таким образом полученные тиосульфатные соединения по числу образующих внутреннюю сферу тиосульфатных групп можно расположить в ряд: $K_6 [Pt(S_2O_3)_4]$, $K_4 [Pt(S_2O_3)_3]$ и $K_2 [Pt(S_2O_3)_2]$. Недостаток в этом ряду соединения с одной группой $S_2O_3^{2-}$. Очевидно, это соединение возможно смешанного типа состава $K_2 [PtS_2O_3Cl_2]$ или $K_3 [PtS_2O_3Cl_3]$, в зависимости от того, как координационно будет с платиной связана группа $S_2O_3^{2-}$. Для получения этого продукта взаимодействующие вещества были взяты из расчета молекулярных соотношений: $K_2 [PtCl_4]$ (1 г) и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0,5976 г). Отдельно растворенные навески в минимальном количестве воды были смешаны, и в таком виде раствор был оставлен на нескольких часов при комнатной температуре. При этом исходный платинитный тон раствора несколько ослаб. Через 30 мин. после добавления нескольких капель насыщенного раствора КОН был прилит этиловый спирт, который привел к выделению из раствора мелкокристаллического розоватого осадка, очень хорошо растворимого в воде. Взаимодействие шло по следующему уравнению:



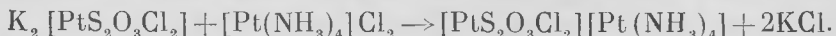
Тщательно просушенный продукт при 105° соответствовал анализу:

Найдено Pt: 42,83%; 42,61%

S: 14,10%; 14,23%

Вычислено для $K_2 [PtS_2O_3Cl_2]$: Pt 42,77%; S 14,04%.

При добавлении к раствору этой соли $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ сразу же выделяется зеленоватый, игольчатый осадок—аналог зеленой соли Магнуса по уравнению:



Анализ этого продукта соответствовал:

Найдено Pt: 60,52%; 60,64%

Вычислено для $[PtS_2O_3Cl_2] [Pt(NH_3)_4]$: Pt 60,86%

Из металлов платиновой группы только палладий дает аналогичные соединения. Исследования в этом отношении продолжаются.

Из приведенного выше следует.

1. Тиосульфатный остаток ($S_2O_3^{2-}$) имеет большую склонность к неионогенному присоединению к двухвалентной Pt.

2. Во внутренней сфере присоединение происходит посредством атома серы; в этом случае группа занимает одно координационное место. При недостатке тиосульфата присоединение осуществляется еще дополнительно через атом кислорода. В этом же случае образуется замкнутый цикл, и группа $S_2O_3^{2-}$ займет два координационных места.

3. Тиосульфат с хлороплатинитом дает ряд комплексных соединений с числом групп $S_2O_3^{2-}$ во внутренней сфере от 1 до 4.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР

Поступило
29 II 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Schottländer, Ann. Chem., 139—140, 200 (1866). ² Д. И. Рябчиков, ДАН, XVIII, № 1 (1938).