

Д. И. РЯБЧИКОВ

СМЕШАННЫЕ ТИОСУЛЬФАТНО-ТИОМОЧЕВИННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

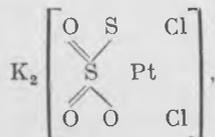
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 15 III 1940)

Пользуясь тем обстоятельством, что тиосульфат и тиомочевина с исключительной легкостью могут замещать большинство внутрисферных заместителей, была предпринята попытка выделить такие соединения двухвалентной платины. Исходным продуктом во всех приведенных ниже синтезах служил хлорплатинит калия.

$[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Точные навески $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ —1 г и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —0,5976 г были растворены в отдельности в минимальном количестве воды. После того как приготовленные растворы были слиты и тщательно перемешаны, последние оставались в плотно закрытой колбочке около 3 час. при комнатной температуре. Платинитный тон раствора при этом только слегка ослаб. Между взятыми продуктами, как это уже было рассмотрено ранее, произошло взаимодействие по уравнению:

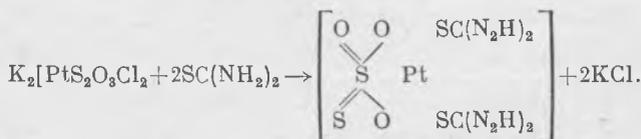


Исходя из стереохимических соображений, полученное вещество может иметь только цис-строение:



где группа $\text{S}_2\text{O}_3''$ занимает два координационных места и присоединяется к центральному атому платины замкнутым циклом.

К полученному указанным способом раствору был прилит раствор тиомочевины (2 мол.)—0,3664 г. Очень быстро после этого исходный тон раствора изменился в соломенно-желтый. Вслед за изменением окраски раствора последний начинает мутнеть, и из него выделяется объемистый творожистый осадок светложелтого цвета. Последнее обстоятельство является результатом замещения оставшихся внутрисферных хлоров молекулами тиомочевины по уравнению:



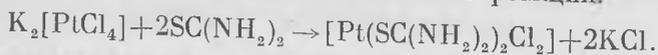
В полученном соединении заряд внутренней сферы равен нулю, продукт этот должен быть неэлектролитом. Данные электропроводности это подтвердили.

Выделившийся осадок после продолжительного (48 час.) нахождения в маточном растворе постепенно превращается в мелкокристаллический. Осадок этот очень трудно растворим в воде. Полученный продукт кристаллизуется с двумя молекулами воды $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{S}_2\text{O}_3]_2\text{H}_2\text{O}$. Последовательно отмытый: водой, спиртом, эфиром и высушенный при 105° продукт по анализу соответствовал:

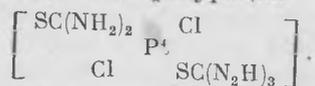
Найдено: Pt 42,38%; S 27,52%; N 11,81%.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{S}_2\text{O}_3]$: Pt 42,48%; S 27,90%; N 12,19%.

$[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{H}_2\text{OS}_2\text{O}_3]$. При получении этого вещества к раствору 1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ добавлялся сначала раствор тиомочевины—0,3664 г. Почти мгновенно при этом раствор меняет свой тон, и из него выделяется кристаллический продукт оранжевого цвета по реакции:



Соединение это было исследовано академиком Н. С. Курнаковым⁽¹⁾, им же была доказана его трансконфигурация



Любопытно заметить, что в данном случае мы имеем один из немногих примеров несоблюдения закономерности Пейроне, которая при этих соотношениях $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$, где $x = \text{Cl}', \text{Br}', \text{NO}_3', \text{SCN}'$ и др. с аминами, осуществляющими связь с платиной через атом азота, всегда приводит к образованию соединений цис-конфигурации. Отступление от закономерности Пейроне в данном случае объясняется тем, что взаимодействующий амин—тиомочевина—присоединяется через серу, и молекула этого заместителя в силу этого обладает сильным транс-влиянием⁽²⁾. Поэтому вступление первой молекулы тиомочевинки сразу преопределяет место второй, которая должна будет расположиться по месту ослабленного транс-влиянием тиомочевинки атома хлора, а это и будет диагональное положение к первой молекуле. Повидимому, подобные отступления от закономерности Пейроне будут наблюдаться во всех случаях, если взаимодействующий амин будет обладать сильным транс-влиянием.

Необходимо также отметить интересный факт влияния эффекта Бьеррума на скорость реакции в рассмотренных выше случаях. На раствор K_2PtCl_4 действовали эквимолекулярными количествами тиосульфата и тиомочевинки. Однако скорость внедрения тиомочевинки оказалась при этой комбинации значительно большей. Между тем группа $\text{S}_2\text{O}_3''$ и тиомочевина осуществляют связь с двухвалентной платиной через атом серы, следовательно, координационная цепкость у них должна быть одинакова. Явление это, резко влияющее на кинетику реакции, становится понятным, если принять во внимание большой расталкивающий момент между взаимодействующими ионами в случае тиосульфата. В ионном виде обе реакции представляются так:

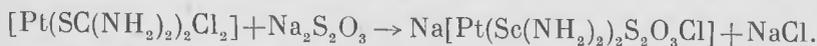


Как это будет показано в дальнейшем, положение будет обратное, если взаимодействие тиосульфата и тиомочевинки будет происходить с комплексным катионом.

Выделившийся оранжевый продукт является плохо растворимым, и поэтому в колбочку с осадком приливается раствор тиосульфата—0,5976 г.

Уже при комнатной температуре оранжевый осадок постепенно растворяется, а раствор становится более желтым, и из него выделяется лимонно-желтый кристаллический осадок. Под микроскопом кристаллы представляются веретенообразной формы. Осадок этот также трудно растворим в воде. Образование этого продукта происходило в две стадии:

1. Растворение осадка:



2. Продукт этот очень нестойкий, так как связь хлора сильно ослаблена транс-влиянием группы S_2O_3 , поэтому легко происходит гидратация по месту хлора:



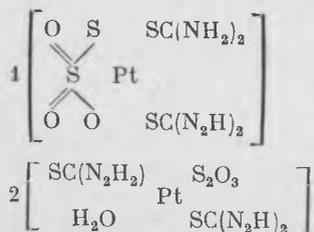
Реакция в этом направлении доходит до конца, так как получающееся соединение является очень мало растворимым. Воздушно-сухое вещество соответствует составу $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{H}_2\text{OS}_2\text{O}_3]2\text{H}_2\text{O}$.

Можно получить продукт этого же состава, если к раствору K_2PtCl_4 прилить смесь тиосульфата и тиомочевины, взятых в этих же количественных соотношениях. В этом случае ход процесса является совершенно аналогичным, но в осадок промежуточная форма не выделяется. Через очень короткий промежуток времени после тщательного перемешивания слитых растворов происходит выделение описанного продукта. Осадок, тщательно отмытый водой, спиртом, эфиром и высушенный при 105° , соответствовал безводной форме. Продукт этот является гигроскопичным, так как, будучи оставлен на воздухе, поглощает 2 молекулы воды. Анализ обезвоженной формы соответствовал:

Найдено: Pt 40,93%; 40,83%; S 27,04%; 27,13%.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{H}_2\text{OS}_2\text{O}_3]$: Pt 40,88%; S 26,85%.

Выделенным соединениям можно, таким образом, придать, исходя из методов их получения, следующее строение:



В первом из них молекулы тиомочевины находятся в цис-положении, — это пока единственный случай нейтральной комплексной молекулы подобного типа. Во втором соединении молекулы тиомочевины расположены в транс-положении.

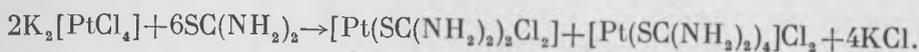
$[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3\text{S}_2\text{O}_3]$ Продукт этого состава получается, если на раствор K_2PtCl_4 — 1 г после его обработки тиосульфатом — 0,5976 г подействовать раствором тиомочевины, исходя из трех молекул — 0,55 г. В этом случае слегка ослабленный взаимодеством с тиосульфатом платинитный тон исходного раствора очень скоро (1—2 мин.) начинает желтеть, и из постепенно мутнеющего раствора выпадает желтоватый творожистый осадок. Осадок этот, оставленный в маточном растворе на непродолжительное время, закристаллизовывается. Под микроскопом — продолговатые призмочки, собранные в виде плодов каштана. Маточный раствор остается слегка желтоватого цвета. Выход продукта, как и в предыдущих

случаях, близко подходит к 100% от взятой платины. Отмытый и высушенный осадок при 105° до постоянного веса соответствовал при анализе:

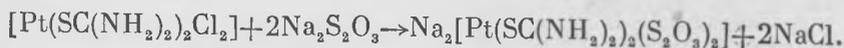
Найдено: Pt 36,65%; 36,58%; S 30,31%; N 15,39%.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{S}_2\text{O}_3]$: Pt 36,44%; S 29,92%; N 15,69%.

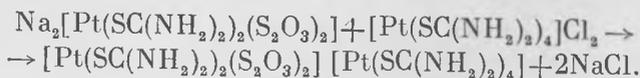
$[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]$. Вещество это является димером $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3\text{S}_2\text{O}_3]$ и получается при тех же количественных соотношениях взаимодействующих продуктов. Действие их на хлороплатинит калия производится в обратном порядке. Навески берутся из расчета следующих соотношений: $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. К раствору хлороплатинита калия приливается растворенная в небольшом количестве воды тиомочевина, сразу же выделяется оранжевый осадок $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$, маточный раствор остается желтого цвета за счет образовавшейся в растворе тетрагидротимочевинной формы $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{Cl}_2$. Соединения эти образовались по уравнению:



К продуктам взаимодействия хлороплатинита калия с тиомочевинной добавляется навеска тиосульфата и в таком состоянии оставляется на водяной бане. Взаимодействие тиосульфата будет происходить только с $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ по месту атомов хлора в этом соединении. Относительно содержания этого продукта, образовавшегося из половины, взятой для реакции платины, тиосульфата будет приходиться двойное количество. В результате этого будет происходить полное растворение оранжевого осадка, в составе которого атомы хлора будут замещаться группами S_2O_3 по уравнению:



Продукт этого замещения представляет собой электролит, содержащий комплексный анион, и последний будет немедленно реагировать по мере образования с находящейся в растворе солью $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{Cl}_2$ по уравнению:



По окончании реакции маточный раствор становится совершенно бесцветным, что указывает на практическую нерастворимость полученного соединения и полноту выхода.

Тщательно отмытый осадок, высушенный при 105°, представляет собой мелкокристаллический продукт золотисто-желтого цвета. Анализ его дал:

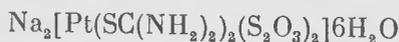
Найдено: Pt 36,40%; 36,26%; 36,32%.

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]$: Pt 36,44%.

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Соединение этого состава получалось как промежуточный продукт при рассмотренной выше реакции. Оно может быть выделено, если исходить из соотношения продуктов реакции: K_2PtCl_4 (1 мол.)—2 г; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (2 мол.)—2,38 г и тиомочевины (2 мол.)—0,734 г. К раствору хлороплатинита калия добавляется раствор смеси тиосульфата и тиомочевины и тщательно перемешивается. Очень скоро платинитный тон раствора исчезает, и последний становится яркожелтым. Это явилось следствием реакции, протекающей по уравнению:

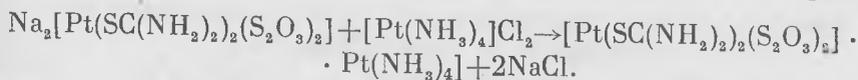


Испытание полученного раствора показало: спирт высаживает светло-желтую маслянистую жидкость, прекрасно растворимую в воду, которая при медленном испарении под крепкой серной кислотой закристаллизовывается. Продукт этот близко подходит по составу к



и при стоянии на воздухе расплывается.

Водный раствор, выделенный спиртом маслянистой жидкости, при взаимодействии с растворами солей $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ сразу же образует кристаллические, трудно растворимые в воде соединения. В первом случае образуется аналог соединения, рассмотренного выше. Во втором двойная соль более светлого тона, получающаяся по уравнению реакции:

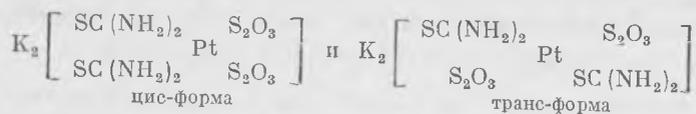


В случае если к исходному раствору предварительно добавить небольшое количество KCl и после тщательного взбалтывания прилить через некоторое время этилового спирта, то выделяется из раствора светло-желтый, порошкообразный продукт калийной формы, очень хорошо растворимый в воде. Перекристаллизованный несколько раз для очищения от возможных примесей хлоридов, высушенный до постоянного веса продукт этот при анализе содержал:

Найдено: Pt 30,26%; 30,19%; S 29,91%; 29,79%; K 12,31%.

Вычислено для $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$: Pt 30,04%; S 29,59%; K 12,03%.

Анион $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ и подобных ему соединений в согласии с теорией Вернера должен существовать в двух изомерных (цис- и транс-) формах:



Из сказанного выше с очевидностью вытекает, что выделенное соединение представляет транс-изомер. Были предприняты, пока оказавшиеся безуспешными, попытки получения этого соединения цис-конфигурации. Исследования в этом направлении продолжаются.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
23 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Собрание избранных работ, I, 7 (1938).
² И. И. Черняев, Изв. Института платины, вып. 5, 118 (1927).