

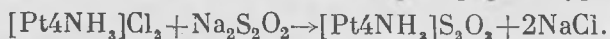
Д. И. РЯБЧИКОВ

**ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАМИН-ХЛОРИДОВ
ПЛАТИНЫ С ТИОСУЛЬФАТОМ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 14 III 1940)

Исключительная комплексообразующая способность тиосульфата с двухвалентной платиной может быть прослежена на примере взаимодействия этого заместителя с тетраминами платины. Известно, что реакция подобного рода с другими кислотными остатками проходит с большими трудностями. Обычно требуется большой избыток взаимодействующего с тетрамином платины продукта и сильное продолжительное нагревание. Наоборот, в связи с большой активностью группы $S_2O_3^{=}$ последняя очень энергично вытесняет внутрисферные амины уже при обычных условиях и эквивалентных концентрациях.

$[Pt4NH_3]S_2O_3$. При сливании на холоду насыщенных растворов $[Pt4NH_3]Cl_2$ и тиосульфата сразу же выделяется в осадок более трудно-растворимый продукт замещения атомов хлора внешней сферы на группу $S_2O_3^{=}$. В этом случае реакция протекает аналогично взаимодействию соли Рейзе I с кислотными остатками типа $SO_4^{=}$, $C_2O_4^{=}$ по уравнению:



Образующийся продукт представляет собой пластинки светлокремового цвета, очень плохо растворимые в воде. Анализ высушенного до постоянного веса при 105° соответствовал:

Найдено: Pt 52,13%; 52,09%; S 17,24%; 17,18%.
Вычислено для $[Pt4NH_3]S_2O_3$: Pt 51,99%; S 17,07%.

$[Pt3NH_3S_2O_3]$. Соединение этого состава получается, если слитые растворы первого основания Рейзе и тиосульфата, взятые точно в молекулярных соотношениях, нагреть до кипения. В этом случае бесцветный сначала раствор несколько желтеет, и от него чувствуется сильный запах аммиака. Реакция проходит по уравнению:



Происходит вытеснение аммиака остатком $S_2O_3^{=}$; образуется неэлектролит, который, будучи чрезвычайно трудно растворимым, выделяется в осадок уже при незначительном охлаждении раствора в виде блестящих светлокремовых чешуек. Хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса продукт соответствовал анализу:

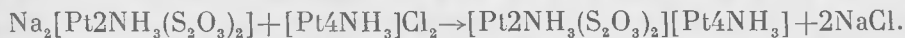
Найдено: Pt 54,28%; 54,51%; 54,44%; N 11,67; 11,55%.
Вычислено для $[Pt3NH_3S_2O_3]$: Pt 54,47%; N 11,72%.

$Me_2[Pt2NH_3(S_2O_3)]$ -транс. Это соединение является продуктом дальнейшего замещения внутрисферного аммиака в соли первого основания Рейзе группами $S_2O_3^{=}$. Оно может быть получено в аналогичных условиях

с двойным против предыдущего количеством тиосульфата. Нагревание в данном случае ведется до исчезновения запаха аммиака. Взаимодействие проходит по уравнению:



Образовавшийся желтоватый раствор содержит очень легко растворимую соль с комплексным анионом, который легко может быть осажден в виде двойной соли, если к раствору присыпать новую порцию соли Рейзе I. Уравнение реакции:



Соединение это является координационным полимером $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$.

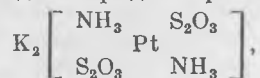
Прибавление смеси этилового спирта с эфиром к исходному раствору приводит к выделению желтоватой маслянистой жидкости. Из этой жидкости при медленном испарении над крепкой серной кислотой выделяется кристаллический продукт состава $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Если же перед высаживанием спиртом прилить небольшое количество насыщенного раствора KOH, в результате чего происходит замещение катионов внешней сферы, то выделяется осадок в виде снежинок. Отмытый спиртом и эфиром и просушенный до постоянного веса при 105° продукт был в виде порошка белого цвета, который при анализе дал:

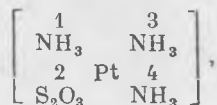
Найдено: Pt 36,63%; 36,48%; S 24,34%; 24,40%; N 5,72%.

Вычислено для $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$: Pt 36,72%; S 24,12%; N 5,27%.

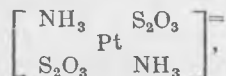
Этому соединению необходимо придать трансконфигурацию:



принимая и в этом случае сохранение закономерности Иергенсена. Последнее очень хорошо согласуется с транс-влиянием Черняева. В самом деле, если первая группа S_2O_3^- расположилась в положении (2)



то создается неравноценное положение для молекулы NH_3 в положении (3). Ослабленная транс-влиянием именно эта молекула аммиака замещается второй группой. Внедрение двух групп во внутреннюю сферу создает превышение в ней отрицательных зарядов, в силу чего образуется комплексный анион



трансформа которого может быть доказана иным путем, о чем будет сообщено в дальнейшем. Попытка применения тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова и в этом случае оказалась безуспешной. В действительности при действии на это соединение тиомочевинной реакция проходит по уравнению:



Происходит вытеснение только одной группы S_2O_3^- , которая, будучи ослабленной транс-влиянием диагонального партнера, замещается молекулой тиомочевины. Образующееся соединение—смешанный триамиптиосульфат,—будучи очень плохо растворимым, немедленно по мере образования выделяется из раствора в осадок, и тем самым прекращается дальнейший ход реакции.

В случае, если раствор соли Рейзе I продолжительно и сильно нагревать с большим избытком тиосульфата, то все четыре аммиака внутренней сферы могут быть замещены группами $S_2O_3^-$. Образующийся желтый раствор будет содержать ранее описанный продукт состава $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$.

$[Pt3C_5H_5NS_2O_3]$. Взаимодействие тиосульфата с тетрамином Иергенсена $[Pt4C_5H_5N]Cl_2$ имеет некоторую особенность, вызванную несколько меньшей прочностью связи молекулы пиридина с атомом двухвалентной платины против аммиака. В силу этого обстоятельства заместить атомы хлора внешней сферы на остаток $S_2O_3^-$ не удается. Реакция проходит глубже, т. е. тиосульфатный остаток проникает во внутреннюю сферу, вытесняя собой молекулу пиридина. Именно так обстоит дело уже при взаимодействии молекулярных соотношений. В минимальном количестве воды были отдельно растворены точные навески исходных продуктов $[Pt4C_5H_5N]Cl_2$ —0,3 г и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ —0,1278 г. После сливания растворов через короткое время при комнатной температуре начинается реакция, что легко обнаруживается по появлению сильного запаха пиридина, по изменению в желтоватый тон раствора. Указанное является следствием вступления группы $S_2O_3^-$ во внутреннюю сферу. Практически уже через несколько часов реакция доходит до конца. Уравнение реакции:



На дне раствора накапливается кристаллическое вещество в виде больших, ромбовидной формы кристаллов зеленовато-желтого цвета. Величина кристаллов и скорость их образования находятся в непосредственной зависимости от концентрации исходного раствора. Получающийся продукт кристаллизуется с одной молекулой воды $[Pt3C_5H_5NS_2O_3]H_2O$. Анализ этой соли, промытой и несколько просушенной над серной кислотой, соответствовал:

Найдено: Pt 34,63%; 35,05%; S 11,18%; 11,26%.

Вычислено для $[Pt3C_5H_5NS_2O_3]H_2O$: Pt 34,71%; S 11,40%.

Высушиванием над серной кислотой в вакууме кристаллизационная вода может быть удалена. Нагревание же свыше 60° приводит к дальнейшей потере пиридина, и порошкообразный желтого цвета продукт, получающийся в этом случае, соответствует составу $[Pt2C_5H_5NH_2OS_2O_3]$. Отщепляется молекула пиридина, находящаяся в транс-положении к тиосульфатному остатку.

$Me_2[Pt2C_5H_5N(S_2O_3)_2]$ -транс. Соединение этого состава получается при тех же условиях, как и его аммиачный аналог. Тиосульфата берется вдвое большее количество (0,2556 г), чем в предыдущем случае. Нагревание слитых растворов производится до прекращения резкого запаха пиридина, при этом образуется слегка желтоватый раствор. Взаимодействие взятых для реакции продуктов проходит по уравнению:

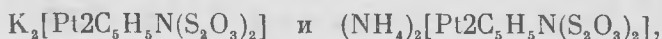


Из раствора смесь спирта с эфиром высаживает блестящие белые пластинки состава $Na_2[Pt2C_5H_5N(S_2O_3)_2]3H_2O$. Продукт этот очень хорошо растворяется в воде. Промытый спиртом и эфиром осадок, сначала высушенный над крепкой серной кислотой, а затем в сушильном шкафу при 105° до постоянного веса. Результат его анализа соответствовал:

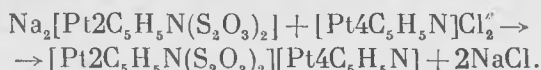
Найдено: Pt 31,06%; 30,98%; S 20,96%; 20,84%; N 4,57%; 4,62%.

Вычислено для $Na_2[Pt2C_5H_5N(S_2O_3)_2]$: Pt 31,30%; S 20,55%; N 4,49%.

Легко могут быть получены калийные и аммонийные соли соответствующего состава, если предварительно добавить перед высаживанием спиртом небольшое количество насыщенного раствора KCl или NH_4Cl . Соли эти легко из раствора выделяются спиртом и соответствуют по составу:



в воде они также прекрасно растворимы. Водный раствор этих солей с Рейзе I и $[Pt4C_5H_5N]Cl_2$ взаимодействует по уравнению:

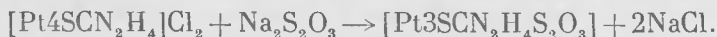


Образуется обильный осадок, состоящий из блестящих белых чешуек. Последний является димером описанной выше соли $[Pt3C_5H_5NS_2O_3]$. Анализ полученного продукта соответствовал:

Найдено: Pt 46,76%; 46,47%; 46,63%.

Вычислено для $[Pt2CHN(SO)] [Pt4CHN]$: Pt 46,43%.

$[Pt3SCN_2H_4S_2O_3]$. Вещество этого состава, как ранее было описано, может быть выделено при совместном действии тиосульфата и тиомочевины на хлороплатинит. Оно же может быть получено и другим способом. Молекулы тиомочевины, образующие внутреннюю сферу соединения $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$ в силу сильного транс-влияния атомов серы, посредством которых осуществляется связь с платиной, удерживаются менее прочно, чем, например, молекулы аммиака в соли $[Pt4NH_3]Cl_2$. В силу этого обстоятельства не удастся заместить наружные атомы хлора на группу $S_2O_3^{=}$. Уже при взаимодействии с одной молекулой тиосульфата реакция протекает с вытеснением тиомочевины из внутренней сферы по уравнению:



При сливании растворов исходных продуктов тотчас же выпадает желтоватый хлопьевидный осадок, который после продолжительного нахождения в маточном растворе закристаллизовывается в виде небольшого размера желтоватых призмочек. Анализ хорошо промытого, кристаллического осадка, высушенного до постоянного веса, соответствовал:

Найдено: Pt 36,60%; 36,37%; S 30,40%; 30,28%; N 15,23%; 15,42%.

Вычислено для $[Pt3SCN_2H_4S_2O_3]$: Pt 36,44%; S 29,92%; N 15,69%.

$Me_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2]$ -транс. Продукт этого состава также может быть выделен из $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$, если исходить из несколько большего количества тиосульфата (двойного против теоретического). При сливании исходных растворов в этом случае осадка не образуется вследствие того, что в результате реакции, протекающей по уравнению:

$[Pt4SCN_2H_4]Cl_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2] + 2SCN_2H_4 + 2NaCl$, образуется легко растворимый продукт замещения двух молекул тиомочевины на две группы $S_2O_3^{=}$. По соображениям, уже изложенным выше, вступающие группы $S_2O_3^{=}$ располагаются в транс-положение. Из полученного раствора спирт выделяет желтую маслянистую жидкость, которая при испарении над крепкой серной кислотой закристаллизовывается. Соль эта по составу соответствует $Na_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2] \cdot 6H_2O$. Предварительное добавление КОН приводит к выделению спиртом $K_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2]$.

Эти соединения с солями Рейзе I и $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$ образуют дивалентные соли соответствующего состава, очень трудно растворимые в воде.

Прозрачный раствор, образованный в результате сливания исходных веществ, через некоторое время начинает мутиться, и выпадает осадок, по составу соответствующий $[Pt3SCN_2H_4S_2O_3]$. Объясняется это явление сдвигом реакции в обратном направлении, поскольку это способствует образованию трудно растворимого соединения.

Большой избыток тиосульфата и в данном случае может привести к полному замещению молекул тиомочевины группами тиосульфата.

Институт общей и неорганической химии]
Академии Наук СССР

Поступило
23 III 1940