

Д. И. РЯБЧИКОВ

ТИОСУЛЬФАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Комплексные соединения платины с тиосульфатом до последнего времени почти не были известны. Из литературных данных следовало, что еще в 1866 г. Шоттлендер [1] первый осуществил синтез единственного представителя этого класса — $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]10\text{H}_2\text{O}$. В отношении других металлов платиновой группы, вообще, указания совершенно отсутствовали.

Более подробное изучение комплексных тиосульфатных соединений в последнее время вызывалось необходимостью уточнения строения молекулы самого тиосульфата. Кроме того, на примере тиосульфатных комплексных соединений с платиной требовалось проверить обширный экспериментальный материал, касающийся соединений тиосульфата с серебром, медью и некоторыми другими тяжелыми металлами [2]. Основной же причиной, побудившей предпринять исследование в данном направлении, явилась проверка обнаруженной мною чрезвычайно большой склонности иона тиосульфата к комплексообразованию с платиной [3].

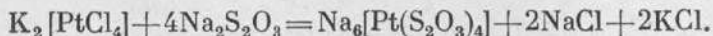
Мною было установлено, что в ряду исследованных координационных заместителей ион тиосульфата занимает крайнее место, превосходя, в смысле комплексообразующей способности, такие чрезвычайно активные заместители, как ионы иода, родана и тиомочевину.

Экспериментально это было подтверждено. Получено большое число разнообразных соединений платины с тиосульфатом и при их совместном сочетании с другими заместителями.

1. Продукты взаимодействия тиосульфата с хлороплатинитом калия

Как уже отмечалось, действие небольшого избытка тиосульфата натрия на раствор хлороплатинита калия при обычных условиях скоро приводит к резкому переходу окраски раствора от вишнево-красного тона к соломенно-желтому. С целью выделения продукта взаимодействия мною были взяты точные навески препаратов — 3 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и 7.17 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, — это как раз соответствует четырем тиосульфатным остаткам на каждый атом платины. Навеска растворялась в минимальном количестве дистиллированной воды и в плотно закрытой колбочке оставлялась на ночь при комнатной температуре.

Взаимодействие взятых продуктов проходит по следующей реакции:

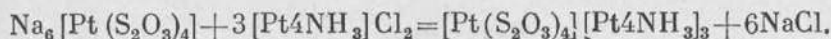


В результате получается желтый раствор, вследствие накопления в нем продукта сочетания платины с тиосульфатом. Образующаяся натриевая соль хорошо растворима в воде. Образование комплекса такого со-

става происходит в результате вытеснения внутрисферных атомов хлора более активными в координационном отношении тиосульфатными остатками, причем каждое координационное место, занятое атомами хлора, около платины соответственно замещается группами $S_2O_3^{=}$, каждая из которых, следовательно, занимает в этом соединении только одно координационное место.

Из желтого раствора, получавшегося от действия тиосульфата натрия на хлороплатинит калия, может быть выделен комплексный анион в виде трудно растворимых соединений. Так, если к этому раствору прилить раствор хлористого бария, то выделяется трудно растворимая бариевая соль состава $Ba_3[Pt(S_2O_3)_4]$. Она представляет собой порошкообразный продукт желтоватого цвета.

Добавление раствора соли хлорида I основания Рейзе приводит к немедленному выделению продукта реакции, протекающей по уравнению:



Образующийся осадок мелкокристаллический, светложелтого цвета и в воде практически нерастворим. Интересно, что если этот осадок перенести в раствор хлороплатинита калия, то он растворяется, в осадок выпадает зеленая соль Магнуса. Можно добиться такого состояния, когда в осадок перейдут все взятые в виде соответствующих солей ионы $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ и $[PtCl_4]^{=}$, которые образуют нерастворимую соль $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$, а в растворе желтого цвета снова окажутся ионы $[Pt(S_2O_3)_4]^{6-}$ в виде калийной соли.

Выделенный продукт был тщательно отмыт водой, спиртом и эфиром и высушен в эксикаторе над крепкой серной кислотой, и в таком состоянии анализировался.

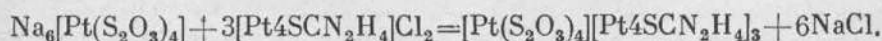
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Найдено %	Pt	54.54	54.50	54.52	—	—	—	—
	S	—	—	—	17.62	17.80	—	—
	N	—	—	—	—	—	11.51	12.24

Для $[Pt(S_2O_3)_4]$ $[Pt(NH_3)_4]_3$

Вычислено % . . . Pt 54.46 S 17.88 N 11.72.

Комплексный анион, находящийся в растворе соли, выделяется также, если к этому раствору добавить в растворенном состоянии тетратиомочевинной соли Курнакова $[Pt_4SCN_2H_4]Cl_2$.

Взаимодействие при этом проходит по реакции:



Осадок выделяется сразу в виде рыхлого образования, которое постепенно закристалливывается в виде небольших призматической формы желтых кристалликов. В воде осадок практически нерастворим.

Хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса осадок анализировался.

		I	II
Найдено %	Pt	36.01	36.24
	S	29.58	29.71

Для $[Pt(S_2O_3)_4]$ $[Pt_4SCN_2H_4]_3$

Вычислено % . . . Pt 36.44 S 29.20

Данные анализа не оставляют сомнения в составе аниона, входящего в эти сложные соединения.

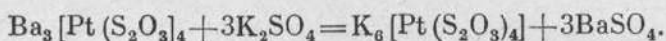
Содержащаяся в желтом растворе натриевая соль $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ может быть легко выделена из него добавлением двойного объема этилового спирта. Продукт при этом выделяется из раствора в виде маслянистой жидкости желтого цвета, а остальная часть раствора остается бесцветной.

При помощи делительной воронки маслянистая жидкость отделяется. На воздухе она закристалливывается в виде бурой мелкокристаллической массы. Будучи помещенной в эксикаторе над крепкой серной кислотой в атмосфере углекислоты, она выкристалливывается в виде водянистых, легко расплывающихся на воздухе кристалликов желтого цвета. По данным анализа этот продукт соответствует соли состава $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	I	II
Найдено % Pt	22.37	22.09
S	27.78	29.07
Для $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Вычислено % Pt	21.94	S 28.83

Весьма вероятно, что соль эта, находясь над серной кислотой, частично обезвоживается, так как выделенный Шоттлендером кристаллогидрат соответствует составу $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Была сделана попытка получения калийного аналога этой соли путем обменного разложения бариевой соли с сернокислым калием по реакции:



Осуществить эту реакцию, однако, не удалось, так как бариевая соль в воде практически нерастворима, и продолжительное нагревание не изменило положения.

$\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ — тетратиосульфатоплатинит

Эту соль удалось выделить таким способом. Точные навески взаимодействующих веществ, рассчитанные по реакции (1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и 2.39 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), были отдельно растворены в минимальном количестве дистиллированной воды и слиты вместе при тщательном перемешивании.

Раствор общим объемом в 25 мл нагревался при температуре 45°C в течение 30 минут, после чего стал интенсивно желтого цвета, отметив этим конец реакции. К полученному желтому раствору, содержащему натриевую соль тиосульфатного комплекса, было прибавлено небольшое количество насыщенного раствора едкого кали. Через час после этого был прилит этиловый спирт. При этом сразу же выделился обильный, хлопьевидный осадок желтого цвета. Раствор над осадком был слит, а в колбочку добавлена свежая порция спирта с эфиром.

В таком положении осадок оставался в закрытой колбочке в продолжение ночи. По истечении этого времени комкообразный осадок при взбалтывании рассыпался в однородный порошок, хорошо фильтрующийся через воронку Гирша. Тщательно промытый спиртом и эфиром порошок сушился в сушильном шкафу при 105°C и в таком состоянии анализировался. Добавление едкого кали производится с целью введения ионов калия для замещения им ионов Na^+ во внешней сфере комплекса. Для этой цели пригоден и хлористый калий, но последний менее желателен по тем соображениям что он способствует загрязнению получающегося продукта, так как может с ним одновременно выделиться при осаждении спиртом.

Приготовленная таким образом соль $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$ очень хорошо растворима в воде. Так же как и натриевый аналог с растворами солей $BaCl_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt_4SCN_2H_4]Cl_2$ выделяет соответствующие, трудно растворимые соединения.

Ниже приводятся данные анализа этой соли.

	I	II	III	IV	V
Найдено % . . Pt + K_2SO_4	81.45	81.62	—	—	—
Pt	—	—	22.10	21.97	—
S	—	—	—	—	28.95

Для $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$

Вычислено % . (Pt + K_2SO_4) 81.75 Pt 22.22 S 29.20

Состав воздушно-сухого вещества отвечает гидратной форме — $K_6[Pt(S_2O_3)_4]4H_2O$.

Анализ подобного рода продуктов имеет свои особенности. При прокаливании вещества в фарфоровом тигле в пламени газовой горелки сначала получается осадок черного цвета вследствие образования сульфида платины. Прямым прокаливанием разрушить эту форму не удается; поэтому в этом же остуженном тигле осадок при нагревании растворяется в небольшой порции царской водки, после чего упаривается досуха и снова прокаливается до постоянного веса. После такой обработки платина получается в виде губки, и от нее легко можно отмыть серноокислый калий.

Сера определялась после спекания навески вещества в смеси соды и селитры. После растворения содержимого тигля платина отфильтровывалась, а в фильтрате, нейтрализованном до слабо кислой реакции, сера, окислившаяся до иона $SO_4^{=}$, определялась в виде серноокислого бария.

В таких комплексных соединениях очень удобно прямое определение платины путем потенциометрического титрования раствором однохлористой меди по методу, разработанному мною совместно с С. В. Нерсесовой [4].

Точная навеска вещества растворяется в царской водке, и после ряда пропариваний с соляной кислотой и горячей водой в растворе получается смесь платината и серноокислой соли калия. В реакционном сосуде в атмосфере углекислоты производится титрование специальным раствором однохлористой меди с установленным титром. При резком скачке потенциала в эквивалентной точке происходит переход четырехвалентной платины в двухвалентную. Соответствующими пересчетами узнается содержание платины в навеске. При налаженной аппаратуре каждое определение не превышает 20—30 минут.

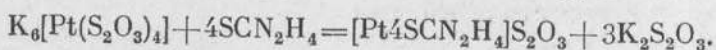
Характерной особенностью тиосульфатных комплексов платины является большая прочность неионногенно-связанных с центральным атомом групп $S_2O_3^{=}$. Комплекс сохраняется неизменным при продолжительном действии концентрированных кислот и даже при нагревании.

Общеизвестно действие разбавленных кислот на раствор тиосульфата, когда в осадок выделяется коллоидальная сера. В комплексе же уязвимое место тиосульфатного остатка — атомы двухвалентной серы прочно удерживаются платиной, и их от внешних воздействий хорошо защищает нерекционноспособный слой кислородных атомов, насытивших свое сродство с центральным атомом серы. Величина прочности связи групп $S_2O_3^{=}$ с двухвалентной платиной может характеризоваться еще и тем, что такой сильный координационный заместитель, как ион иода, с легкостью вытесняющий из внутренней сферы большинство кислотных остатков, в случае тиосульфата не оказывает подобного действия.

Своеобразным является взаимодействие полученного комплексного тиосульфатного соединения платины с тиомочевинной.

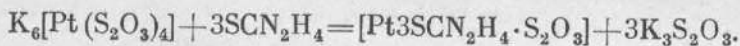
Так, если к раствору комплексной соли тиосульфата платины прилить раствор тиомочевины, то уже через несколько минут наступает помутнение, которое при нагревании усиливается. Очень скоро вся масса вещества выделяется в виде желтого, хлопьевидного осадка. Желтая окраска исходного раствора при этом почти совершенно исчезает. При продолжительном нахождении образовавшегося осадка в маточном растворе, последний превращается в мелкокристаллический яркожелтого цвета. Получившееся вещество совершенно не похоже на исходное; оно несомненно является продуктом внедрения молекул тиомочевины по месту тиосульфатных остатков во внутренней сфере. Можно предположить аналогию в действии тиомочевины на хлороплатинит калия и двойную роданистую соль Вектона $K_2[Pt(SCN)_4]$ с образованием тетратиомочевинных производных, как это было установлено Н. С. Курнаковым. В первом случае получается соединение состава $[Pt_4SCN_2H_4]Cl_2$, а во втором $[Pt_4SCN_2H_4](SCN)_2$.

Тогда для нашего случая реакция шла бы по уравнению:



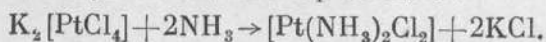
Продукт такого состава должен был бы вести себя при измерении электропроводности как бинарный электролит. Оказалось, однако, что даже при максимальных разведениях электропроводность близка к нулю, т. е. вещество это — не электролит.

Вещество такого типа могло получиться при неполном замещении тиосульфатных групп внутренней сферы молекулами тиомочевины по реакции:

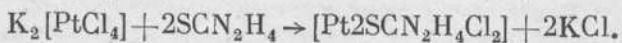


Путь этот более вероятен, так как он является промежуточным этапом при постепенной замене внутренней сферы. При взятом соотношении как раз создается во внутренней сфере компенсация зарядов с образованием неэлектролита. Последний, будучи практически в воде нерастворим, выпадает в осадок и тем самым выводится из сферы дальнейшего взаимодействия с тиомочевинной.

Реакция эта по своему характеру является промежуточной между такими двумя крайними случаями действия аминов на хлороплатиниты, когда при аммиаке получается цисизомер по схеме:



При действии тиомочевины, как это установил Н. С. Курнаков, получается трансизомер по схеме:



Это происходит потому, что кислотный остаток, в нашем случае занимая также одно координационное место, сам является двухзарядным и при том обладает сильным трансвлиянием. В отличие от диаминов $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и $[Pt_2SCN_2H_4Cl_2]$, растворяющихся в избытке аммиака или тиомочевины, наш триамин $[Pt_3SCN_2H_4S_2O_3]$ в них нерастворим. Опять причину этого нужно видеть в большой прочности связи этого кислотного остатка с платиной.

Справедливость сделанных допущений о характере взаимодействия $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$ с тиомочевинной подтверждают данные анализа полученного осадка, который для этого был высушен до постоянного веса при $105^\circ C$.

	I	II	III	IV
Найдено % Pt	36.42	36.70	—	—
	S —	—	31.16	31.35
Для $[Pt_3SCN_2H_4S_2O_3]$				
Вычислено % Pt	36.44	S 29.92	—	—

$K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ — дитиосульфатоплатинит

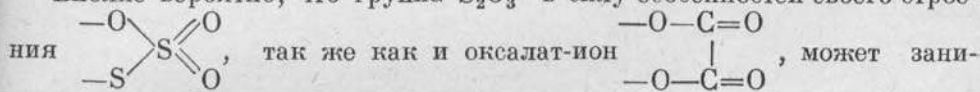
Было замечено, что при взаимодействии хлороплатинита калия с тиосульфатом натрия, в том случае, когда брался недостаток последнего, после нескольких часов нахождения этой смеси при комнатной температуре или значительно скорее при подогревании из раствора выделяется желтый порошкообразный осадок.

При этом не наблюдается резкого изменения платинитной окраски раствора, он становится красновато-оранжевым. Выделившийся осадок в воде сравнительно плохо растворим, но зато хорошо растворяется в растворе тиосульфата.

Совершенно исключалось предположение, что взятый в недостатке тиосульфат прореагировал только с частью имеющегося в растворе хлороплатинита по разобранный выше реакции, так как получается продукт, резко отличный по растворимости.

Из маточного раствора, после удаления осадка, этиловый спирт выделяет обильный хлопьевидный осадок светложелтого цвета. Этот осадок, в отличие от первого, наоборот, очень хорошо растворим в воде. Имелись основания предположить, что в данном случае получается новое вещество с меньшим содержанием тиосульфатных групп во внутренней сфере.

Вполне вероятно, что группа $S_2O_3^{2-}$ в силу особенностей своего строе-



мать два координационных места во внутренней сфере комплекса. В таком случае сила связи у тиосульфатного остатка с платиной по обоим концам цикла не будет равноценной. Она окажется очень сильной со стороны серы и, наоборот, сравнительно слабой со стороны активного атома кислорода. Детальное выяснение этого вопроса полностью подтвердило сделанные предположения.

Была поставлена серия опытов, в которых очень хорошо воспроизводились полученные результаты. В этих опытах соотношения взаимодействующих продуктов брались с таким расчетом, что на одну молекулу хлороплатинита калия приходились две молекулы тиосульфата натрия.

Точная навеска 1.5 г $K_2[PtCl_4]$ растворялась в 10 мл воды и сразу же к ней, при тщательном перемешивании, приливался отдельно приготовленный раствор 1.79 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 20 мл воды. Слитые растворы в плотно закрытой колбочке, наполненной углекислотой, оставлялись при комнатной температуре. Через 5 часов раствор делался заметно более светлым и из него начинал выпадать желтый порошкообразный осадок. В этот момент добавлялся этиловый спирт, который моментально высаживал из раствора обильный творожистый осадок светложелтого цвета. Маточный раствор над осадком становился бесцветным и сливался. В свежей порции спирта осадок оставался продолжительное время (10—15 часов), после чего хорошо отфильтровывался. Промытый спиртом и эфиром, он представлял собой светложелтый порошок.

Под микроскопом осадок имеет вид сфероидов. Выделенное вещество в воде растворимо очень хорошо. Все же остается в виде мути примесь трудно растворимой формы, которая удаляется фильтрованием.

Повторным переосаждением из спиртового раствора удавалось получить совершенно однородный в смысле растворимости продукт.

Ниже приводятся данные анализа разновремененно выделенных осадков растворимой формы, которые перед этим высушивались до постоянного веса в термостате при 105° С.

	I	II	III	IV	V	VI
Найдено % . . . (Pt + K ₂ SO ₄)	74.18	74.54	74.56	—	—	—
Pt	—	—	—	39.76	38.91	—
S	—	—	—	—	—	25.60
Для K ₂ [Pt (S ₂ O ₃) ₂]						
Вычислено % . . (Pt + K ₂ SO ₄)	74.24	Pt	39.23	S	25.77.	

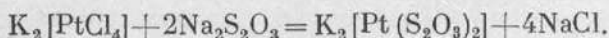
Если приготовленный в аналогичных условиях раствор оставить стоять на более продолжительное время (15—20 часов), то постепенно вся масса взятого платинита, прореагировав, выпадает в виде трудно растворимого осадка желтого цвета. Этот продукт, высушенный до постоянного веса при 105° С, также соответствует составу K₂[Pt(S₂O₃)₂]. При этом воздушно-сухое вещество при высушивании до постоянного веса теряет (табл.1):

Таблица 1

№ по пор.	Навеска		Потеря	
	воздушно-сухое вещество г	высушенное г	г	%
1	0.7736	0.7547	0.0189	2.44
2	0.6772	0.6606	0.0166	2.45

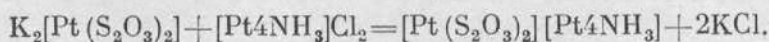
Потеря при высушивании близко подходит к весу двух молекул воды (2.74%); если это принять, то состав этой формы будет соответствовать K₂[Pt(S₂O₃)₂]·2H₂O.

Исходя из состава выделенных продуктов, можно допустить, что их образование происходило по следующей реакции:



В этом соединении обе тиосульфатные группы занимают по два координационных места каждая и также очень прочно удерживаются во внутренней сфере.

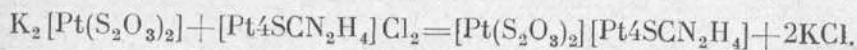
Добавление к исходному раствору хлористого бария в случае растворимой формы приводит к немедленному выделению бариевой соли Ba [Pt(S₂O₃)₂] в виде светложелтого порошка. С раствором соли I основания Рейзе выделяется осадок по реакции:



Этот мелкокристаллический продукт желтого цвета можно рассматривать как тиосульфатный аналог соли Магнуса.

Если к исходному раствору прилить раствор [Pt4SCN₂H₄]Cl₂, то моментально выделяется светложелтый хлопьевидный осадок, который при продолжительном нахождении в маточном растворе закристаллизовывается

в виде удлинённых призмочек по реакции, аналогичной рассмотренной выше:



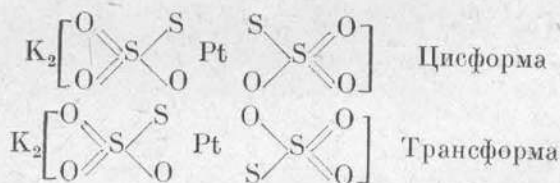
Было замечено, что со временем меняется показатель преломления кристаллов этого соединения; возможно, что происходит деполимеризация молекул $[Pt(S_2O_3)_2][Pt_4SCN_2H_4]$. Заметно накапливаются кристаллики веретенообразной формы, свойственной, как об этом будет указано ниже, соединению состава $[Pt_2SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$.

Данные анализа этой соли следующие:

	I	II
Найдено %	Pt 41.71	41.61
для $[Pt(S_2O_3)_2][Pt_4SCN_2H_4]$		
Вычислено %	Pt 41.66	

Была предпринята попытка получить соединение $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ в кристаллическом виде путем испарения насыщенного раствора в вакуум-экспикаторе над пятиокисью фосфора. Попытка эта оказалась безуспешной. В этом случае образуется гель, удерживающий воду, а при окончательном высушивании получаются прозрачные желтые пластинки, легко растворимые в воде.

В согласии с теорией Вернера, исходя из неравноценности энергии активных атомов тиосульфатной группы и стереохимических возможностей, для соединения состава $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ следует ожидать существования двух изомерных форм — цис- и трансконфигурации. Пространственное расположение образующих внутреннюю сферу частей может быть представлено следующим образом:



Как видно из схем, эти два соединения отличаются друг от друга различным расположением проявляющих родство атомов серы и кислорода. В первом случае размещение таких однородных атомов происходит по стороне квадрата, т. е. атомы серы и атомы кислорода друг относительно друга расположены в цисположении. Во втором — они размещаются по диагонали, т. е. в трансположении.

Такое положение неизбежно приводит к различию у обеих форм. Прежде всего они должны отличаться по растворимости. Цисформа должна быть более легко растворимой, так как гидратация этого соединения будет проходить очень легко по месту кислородной связи тиосульфатного остатка. Этому будет сильно способствовать то обстоятельство, что связь кислородных атомов сильно ослабляется находящимися в трансположении атомами серы. Для трансформы этот процесс гидратации является более затрудненным, так как атомы кислорода удерживаются более прочно. Сделанное допущение о существовании изомерных форм, как увидим ниже, хорошо согласуется с экспериментальным материалом.

Непосредственное определение конфигурации этих соединений представляет весьма трудную задачу. К сожалению, в этом случае оказывается

непригодным замечательный способ с тиомочевинной по реакции Н. С. Курнакова.

Взаимодействие растворов $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ и тиомочевинны приводит в конце концов к образованию такого же продукта $[Pt_3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$, как и в случае $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$, однако реакция проходит быстрее, что понятно, поскольку молекулам тиомочевинны приходится преодолевать только одну прочную связь через атом серы.

Представлял большой интерес вопрос об электропроводности различных тиосульфатных соединений. По моей просьбе эту работу, а также специальное исследование по гидратации изомерных форм провел М. М. Якшин [5]. Определением молекулярной электропроводности при 25° установлено, что, если трудно растворимый изомер дает цифры не очень возрастающие с разбавлением раствора, то легко растворимый изомер, наоборот, показывает очень значительное изменение электропроводности по мере разбавления. В табл. 2 приводятся данные молярной электропроводности $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ при 25°C.

Таблица 2

Изомер \ ν						
	1000	2000	4000	8000	16000	32000
Хорошо растворимый (цис-форма)	μ_v	246.5	281.2	348.2	344.0	368.0
	t мин.	15	40	75	95	120
Плохо растворимый (транс-форма)	μ_v	—	—	248.1	243.0	269.0
	t мин.	—	—	20	30	55

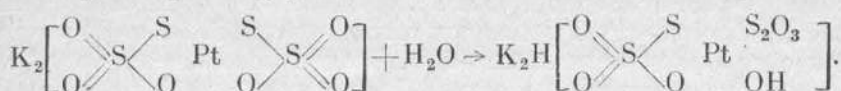
В рассмотренных случаях начальные значения электропроводности указывают на принадлежность обеих форм к типу тройных электролитов, что соответствует их составу.

Резкое увеличение электропроводности для легко растворимой формы не может быть объяснено только разбавлением раствора. Для выяснения этого вопроса было детально прослежено изменение молекулярной электропроводности по времени для обеих форм при разбавлении 1:4000 и $t = 25^\circ C$.

Полученные данные графически представляются следующим образом (фиг. 1, стр. 83).

Из чертежа видно, что для хорошо растворимой формы значение молекулярной электропроводности уже через 15 минут достигает 300.4 *mho*, в то время как для трудно растворимого изомера только через 25 минут после внесения соли в воду достигается значение 225.5 *mho*; в последующее время наблюдается возрастание молекулярной электропроводности. Из этих данных можно сделать вывод о скорости гидратации у обеих форм. Так, скорость гидратации легко растворимого изомера значительно больше скорости гидратации трудно растворимого изомера. Это хорошо согласуется с ранее сделанным допущением относительно различной растворимости изомерных форм. Интересно отметить, что характер хода кривых очень хорошо совпадает с данными по гидратации изомерных диаминоплатохлоридов, изучавшихся М. М. Якшиным [6].

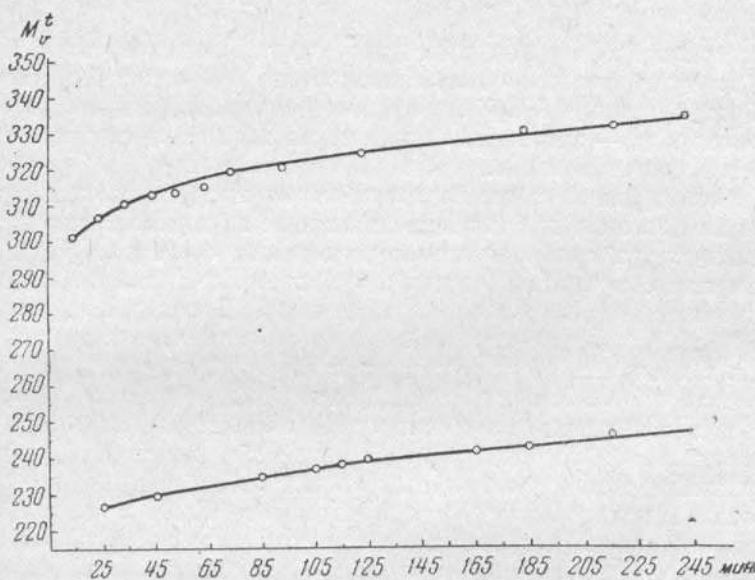
Наличие такого резкого расхождения в данных электропроводности для легко растворимой формы может быть показано на следующей схеме:



На первом этапе вступившая во внутреннюю сферу молекула воды, очутившись под влиянием сильного поля платины, диссоциирует, оставляя во внутренней сфере только гидроксил; за счет этого и происходит увеличение заряда комплекса, что в свою очередь ведет к увеличению электропроводности.

$\text{K}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ — тритиосульфатоплатинит

Из рассмотрения предыдущего материала следует, что тиосульфатный остаток $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ во внутренней сфере может занимать одно и два координационных места, например в соединениях $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.



Фиг. 1. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ при 25°C и $v = 4000 \text{ л/М}$.

Можно было допустить возможность существования и такого соединения, в котором бы одновременно ионы тиосульфата были присоединены к атому платины обоими возможными положениями.

Такое соединение оказалось бы промежуточным между рассмотренными и должно было иметь состав $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$. Его удавалось получить при соответствующей дозировке реагирующих продуктов, когда на одну молекулу хлороплатинита калия приходились три молекулы тиосульфата натрия.

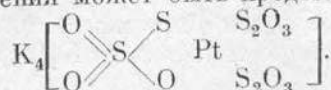
Точные навески 1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и 1.79 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворялись в небольшом объеме воды каждая, после чего их растворы были слиты. Смесь в закрытой колбочке оставлялась при комнатной температуре в течение 15—20 часов. По истечении этого времени раствор становился соломменно-желтым, что указывало на конец реакции, которая шла по следующему уравнению: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 2\text{KCl} + 2\text{NaCl}$.

К такому раствору, содержащему легко растворимую натриевую соль, так же, как и в предыдущих случаях, добавлялось небольшое количество насыщенного раствора едкого кали. Через 30 минут после этого к слегка помутневшему раствору приливался этиловый спирт. От этого сразу выделялся очень мелкокристаллический осадок лимонно-желтого цвета.

Промытый спиртом и эфиром осадок был высушен при 105° С до постоянного веса. Приводятся данные анализа такого продукта.

	I	II	III	IV	V
Найдено % . . . (Pt+2K ₂ SO ₄)	79.90	79.25	—	—	—
Pt	—	—	28.95	29.40	—
S	—	—	—	—	28.54
Для K ₄ [Pt (S ₂ O ₃) ₃]					
Вычислено % . (Pt+2K ₂ SO ₄)	79.04	Pt 29.22		S 28.80	

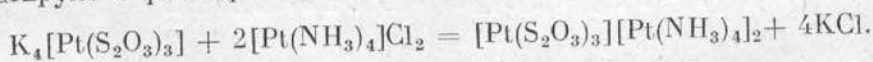
Строение этого соединения может быть представлено так:



Во внутренней сфере комплекса две тиосульфатные группы, присоединяясь к платине атомами серы, занимают по одному координационному месту. Третья группа S₂O₃²⁻ присоединяется одновременно через атомы серы и кислорода — замкнутым циклом, заполнив тем самым оставшиеся два координационных места.

При рассмотренной схеме взаимодействия хлороплатинита с тиосульфатом можно было ожидать вытеснения тремя группами трех внутрисферных атомов хлора с образованием соединения состава K₅[Pt(S₂O₃)₃Cl], в котором еще сохраняется один атом хлора. Все попытки выделить такое соединение оказались безрезультатными. Повидимому, это связано с большей лабильностью оставшегося атома хлора, так как последний находится в диагональном положении к атому серы, обладающему сильным трансвлиянием. Хлор в таких условиях не удерживается, а освободившееся место замещается кислородной связью, замыкая цикл у одной из трех вступивших во внутреннюю сферу тиосульфатных групп.

Был выделен также аммонийный аналог этого соединения. Он получается, если перед добавлением спирта вместо КОН прилить раствор хлористого аммония. Получающаяся соль является несколько загрязненной этим реагентом. Водные растворы соединений описанного состава реагируют с раствором соли I основания Рейзе по уравнению:



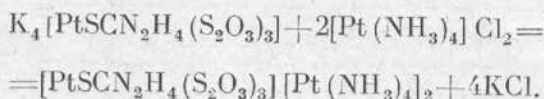
Образуется очень трудно растворимый мелкокристаллический осадок желтоватого цвета. Высушенный до постоянного веса при 105° С осадок при анализе показал следующее содержание металла:

	I	II
Найдено % Pt	55.30	55.35
Для [Pt(S ₂ O ₃) ₃] [Pt(NH ₃) ₄] ₂		
Вычислено % Pt	55.35	

Добавлением рассчитанного количества тиомочевины оказалось возможным разомкнуть цикл у третьей группы S₂O₃²⁻ по месту кислородной связи. Реакция в этом случае проходила по уравнению:



Был выделен продукт взаимодействия этого соединения с солью I основания Рейзе, который получался по реакции:

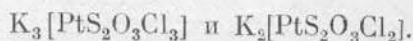


Осадок сушился осторожно над крышей серной кислотой, так как при повышенной температуре вещество начинает спекаться.

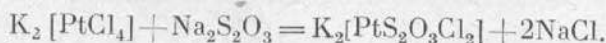
	I	II
Найдено % Pt	51.42	51.63
Для $[PtSCN_2H_4(S_2O_3)_3][Pt(NH_3)_4]$		
Вычислено % Pt	51.64	

$K_2[PtS_2O_3Cl_2]$ — дихлоромонотиосульфатоплатинит

Введение одной тиосульфатной группы во внутреннюю сферу хлороплатинита калия, вообще говоря, может привести к образованию двух теоретически возможных соединений:



В первом из них $S_2O_3^{--}$ занимает одно, а во втором два координационных места. Мне удалось выделить только второе соединение. Получается оно также при действии рассчитанного количества тиосульфата (1 мол.) на хлороплатинит калия (1 мол.), т. е. на 1 г $K_2[PtCl_4]$ бралось 0.5976 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Навески растворялись в небольшом объеме воды, их растворы сливались, и в таком состоянии, в закрытой колбочке, смесь была оставлена при комнатной температуре в течение 3 часов. После этого был добавлен раствор едкого кали, а через полчаса этиловый спирт. Тотчас же по прибавлении спирта выпал мелкокристаллический осадок розоватого цвета. Реакция проходит по уравнению:



Под микроскопом это однородный продукт в виде призмочек; в воде он очень хорошо растворим. Отмытый спиртом и эфиром осадок высушивался при $105^\circ C$ до постоянного веса и анализировался.

	I	II	III	IV	V	VI
Найдено % . . . (Pt + K_2SO_4)	81.01	81.35	—	—	—	—
Pt	—	—	42.83	42.61	—	—
S	—	—	—	—	14.10	14.23
Для $K_2[PtS_2O_3Cl_2]$						
Вычислено % (Pt + K_2SO_4)	80.94		Pt 42.77		S 14.04	

$K_2[PtS_2O_3Cl_2]$ с раствором соли I основания Рейзе выделяет слегка зеленоватый, трудно растворимый осадок, образующийся по уравнению



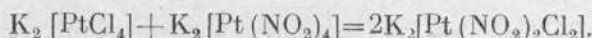
В осадке, просушенном до постоянного веса, содержится металла:

	I	II
Найдено %	Pt 60.52	60.64
Для $[\text{PtS}_2\text{O}_3\text{Cl}_2]$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$		
Вычислено %	Pt 60.86	

Этот осадок в растворе тиосульфата приобретает желтую окраску, тогда он соответствует составу $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$.

Делались попытки получить соединение состава $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$, в котором одноименные группы находятся в трансположении. Существование такого соединения вполне возможно, в нем исключается агрессивное влияние тиосульфатных групп на атомы хлора, как это было бы для соединения не цисконфигураций. Однако прямым синтезом выделить такое соединение не удалось.

Известно, что еще Везэ при получении ряда смешанных соединений хлоронитритов платины пользовался простым смешением эквивалентных количеств растворов крайних членов ряда. При этом шел процесс по уравнению:



По существу получался стереохимический аналог искомого мною соединения $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$.

По аналогии была произведена реакция двойного обмена смешением эквивалентных количеств $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ в растворенном состоянии. Слитые растворы не показали изменений, и даже после нагревания спирт высаживал желтый осадок, а раствор над ним имел платинитную окраску и с раствором соли I основания Рейзе давал зеленую соль Магнуса. Желтый осадок по составу соответствовал исходной соли $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$.

В данном случае осуществить взаимодействие между взятыми продуктами не удалось. Повидимому, препятствием к этому явилась очень сильная разница в прочности связи тиосульфатных групп и атомов хлора при их сочетании с двухвалентной платиной.

С целью уточнения данных о составе выделенных тиосульфатных комплексных соединений, как уже указывалось, была определена их электропроводность. Частично данные о ней приводились в табл. 2. Ниже приводятся данные об электропроводности (молекулярной) при 25° С для остальных соединений (табл. 3).

Таблица 3

Формула	Молекулярный вес	эл/м						
		500	1000	2000	4000	8000	16000	32000
$\text{K}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$. .	878.33	579.3	672.8	762.4	848.1	890.4	929.9	941.6
$\text{K}_4[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$. .	688.01	441.9	520.2	568.6	599.0	641.9	648.5	—
$\text{K}_2[\text{PtS}_2\text{O}_3\text{Cl}_2]$. .	456.48	420.99	453.7	467.8	468.8	466.0	—	492.7

Величина электропроводности первых двух соединений вполне соответствует их составу. Для семионного $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$ цифра 579 близка к нормальной; то же можно сказать о пятионном соединении $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$.

Что касается соединения $K_2[PtS_2O_3Cl_2]$, то порядок цифр очень высок для трехионного электролита. Нормально это значение для μ_{1000} находится близко к 270. Это показывает, что ион $[PtS_2O_3Cl_2]^-$ в воде не стоек и подвергается быстрому гидролитическому разложению.

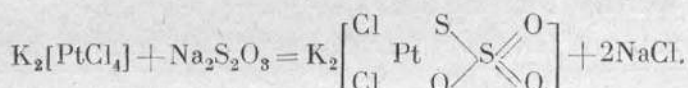
2. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОПЛАТНИТА КАЛИЯ С ТИОСУЛЬФАТОМ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

Пользуясь тем, что ион тиосульфата и молекула тиомочевинны с исключительной легкостью могут замещать внутрисферный атом хлора и двухвалентной платины, я попытался осуществить синтез продуктов с этими заместителями при различном их количественном соотношении во внутренней сфере.

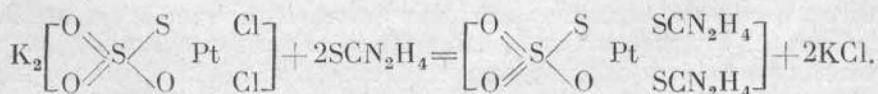
$[Pt_2SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ — дитиокарбамидтиосульфат платины

Для получения вещества такого состава брались исходные продукты в определенном соотношении. На каждую молекулу хлороплатинита калия приходились две молекулы тиомочевинны и одна молекула тиосульфата.

Точные навески — 1 г $K_2[PtCl_4]$ и 0.5976 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, отдельно растворенные в небольшом объеме воды, затем смешивались и в плотно закрытой колбочке оставлялись при комнатной температуре в продолжение трех часов. За это время начальная платинитная окраска раствора только несколько ослабела. Взятые продукты реагировали по уравнению:



По геометрическим соображениям, получившееся вещество должно иметь атомы хлора в дисположении. После того, как реакция на этой стадии окончилась, добавлялось 0.3664 г тиомочевинны, также растворенной в небольшом объеме воды. В течение 2—3 минут окраска раствора резко изменялась и становилась соломенно-желтой. Вслед за этим выделялся объемистый творожистый осадок такой же окраски, в результате замещения во внутренней сфере, где на место двух атомов хлора разместились две молекулы тиомочевинны, согласно следующему уравнению реакции:



Поскольку заряд внутренней сферы при таком сочетании заместителей равен нулю, это вещество является неэлектролитом. Измерением электропроводности это подтверждено.

Выпавший творожистый осадок после продолжительного нахождения в маточнике закристаллизовался в виде очень мелких кристалликов состава $[Pt_2SCN_2H_4 \cdot S_2O_3] \cdot 2H_2O$. Хорошо отмытое и высушенное в сушильном шкафу до постоянного веса при $105^\circ C$ вещество анализировалось.

		I	II	III	IV	V
Найдено %	Pt	42.38	42.68	42.46	—	—
	S	—	—	—	27.52	—
	N	—	—	—	—	11.81
Для $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$						
Вычислено %	Pt	42.48	S 27.90	N 12.19		

В воде это соединение практически нерастворимо.

$[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ — дитиокарбамидаквотиосульфат платины

Как видно из формулы, отношение $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ и SCN_2H_4 к платине в этом соединении сохраняется таким же, что и у $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$. Разница заключается в методе получения. В данном случае должна быть обратная последовательность добавления к хлороплатиниту реагирующих продуктов.

Отдельно растворенные в небольшом объеме воды точные навески 1 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и 0.3664 г SCN_2H_4 сливались, и почти вслед за этим платинитовая окраска раствора начинала меняться, и из раствора выделялся очень красивый кристаллический осадок красноватого цвета.

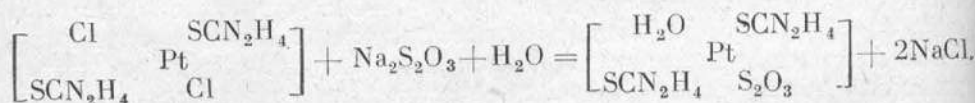
Реакция протекала по следующему уравнению:



Выделяющееся соединение было исследовано Н. С. Курнаковым [7], им же была доказана его трансконфигурация.

После того, как прекратилось выделение осадка, в реакционный стаканчик был добавлен раствор 0.5976 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды. Уже при комнатной температуре осадок начинал постепенно растворяться, раствор принял желтоватую окраску, и из него стал выделяться лимонно-желтый кристаллический осадок. Под микроскопом кристаллики имеют веретенообразную форму.

Растворение оранжевого осадка в тиосульфате происходит по реакции:



Тиосульфатный остаток становится на место одного из атомов хлора, это предопределяет участь другого атома хлора, оказавшегося теперь в трансположении к сильно трансвлияющей тиосульфатной группе. Второй атом хлора, будучи сильно ослабленным, замещается молекулой воды. Этим выравнивается заряд внутренней сферы, и образовавшийся неэлектролит немедленно из раствора выделяется в осадок.

Полученное соединение кристаллизуется с двумя молекулами воды $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для воздушно-сухого препарата найдено 38.20% Pt, для $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено 38.01% Pt.

При высушивании в вакуум-эксикаторе над крепкой серной кислотой упорно удерживается полмолекулы воды. Для такого продукта найдено 41.16% Pt. Для $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ вычислено 40.12% Pt.

Окончательно обезвоживается продукт при нагревании до 105°C. Данные анализа соединения, высушенного до постоянного веса, приводятся ниже:

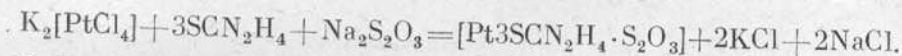
	I	II	III
Найдено % Pt	40.93	40.83	—
S	—	—	27.04
Для [Pt 2SCN ₂ H ₄ ·S ₂ O ₃ ·H ₂ O]			
Вычислено % Pt	40.88	S 26.85	

В воде и это соединение растворяется очень трудно.

При продолжительном нагревании на водяной бане в избытке тиомочевины удастся ввести во внутреннюю сферу еще одну молекулу тиомочевины, но группа S₂O₃²⁻ при всех обстоятельствах прочно удерживается.

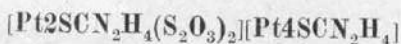
[Pt3SCN₂H₄·S₂O₃] — тритиокарбамидтиосульфат платины

Продукт этого состава, как было указано выше, получается при действии тиомочевины на плато-тиосульфаты. Соединение это было выделено и при непосредственном действии тиосульфата натрия и тиомочевины на хлороплатинит калия. При этом 1 г K₂[PtCl₄] и 0.5976 — Na₂S₂O₃·5H₂O, растворенные в небольшом количестве воды, были смешаны и около двух часов простояли при комнатной температуре. После этого к смеси был прилит раствор 0.55 г SCN₂H₄, в течение 1—2 минут. Тон исходного раствора постепенно менял окраску, но, не достигнув совершенно желтого цвета, помутнел и из раствора начал выпадать желтоватый творожистый осадок. Осадок этот, оставленный в маточном растворе, очень скоро закристаллизовался в призмочки, собранные в образования в виде плодов каштана. Получился продукт по реакции:



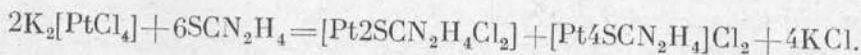
Отфильтрованный осадок хорошо отмывался водой, спиртом и просушивался при 105° С до постоянного веса. В анализе осадка:

Найдено % Pt	36.65	36.58	S 30.31	N 14.39
Для [Pt3SCN ₂ H ₄ ·S ₂ O ₃]				
Вычислено % Pt	36.44	S 29.92	N 15.69	



Вещество это можно рассматривать как димер [Pt3SCN₂H₄·S₂O₃]. Получается оно при действии на платинит калия тиосульфата и тиомочевины в отношении 1 : 1 : 3, только в данном случае их действие на платинит осуществляется в обратном порядке, чем при получении [Pt3SCN₂H₄·S₂O₃], являющегося мономером. К раствору хлороплатинита калия сначала прибавляется раствор тиомочевины. Сразу же выпадает красноватый осадок [Pt2SCN₂H₄Cl₂], но маточник остается желтого цвета за счет находящейся в растворимом состоянии соли [Pt4SCN₂H₄]Cl₂.

Оба эти соединения получились от взаимодействия хлороплатинита и тиомочевины по реакции:

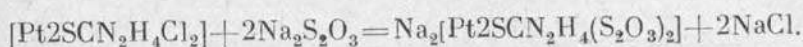


Это подтверждается данными анализа осадка и раствора. Просушенный до постоянного веса осадок был проанализирован. Содержание в нем платины соответствовало 46.58%. Вычислено для [Pt2SCN₂H₄·Cl₂] 46.6% Pt.

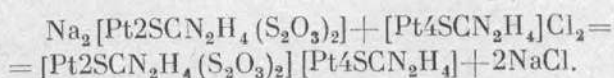
После упаривания маточного раствора выпал желтого цвета кристаллический продукт, который после высушивания также был проанализирован. Найдено 34.16% Pt; вычислено для $[\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ 34.21% Pt.

К продуктам взаимодействия хлороплатинита и тиомочевины прибавлялось рассчитанное количество тиосульфата, и в таком состоянии раствор оставлялся на водяной бане.

При взятой концентрации тиосульфата натрия, последний сможет взаимодействовать только по месту атомов хлора в соединении $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$. Этот осадок будет растворяться вследствие следующего процесса, идущего по уравнению:



Образующееся по этой реакции соединение является электролитом и немедленно реагирует с находящимся в растворе тетратиомочевинным производным по уравнению:



Получается мелкокристаллический продукт яркожелтого цвета. По мере протекания реакции маточный раствор почти совершенно обесцвечивается, так как обуславливающая его окраску форма $[\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ связывается в процессе реакции, а образующийся продукт очень трудно растворим в воде.

Отмытый последовательно водой, спиртом и эфиром осадок был высушен при 105°C до постоянного веса и проанализирован.

	I	II
Найдено %	Pt 36.26	36.20
Для $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]$		
Вычислено %	Pt 36.44	

Иногда получается несколько повышенный процент содержания платины, что, видимо, объясняется примесью соли $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, которая может получиться в процессе реакции.

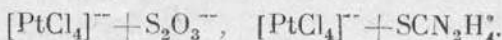
Продукт этого же состава получается и тогда, когда тиомочевина и тиосульфат прибавляются одновременно.

Процесс взаимодействия и в этом случае проходит через все отмеченные стадии, и первой присоединяется к платине тиомочевина, а затем уже тиосульфат.

Такая обязательная очередность в присоединении к платине тиомочевины, а затем уже тиосульфатного остатка обуславливается различной величиной эффекта Бьеррума в обоих случаях, что и было мною наблю-

дено. В отдельно поставленных опытах к раствору $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ добавлялись эквимолекулярные количества тиосульфата и тиомочевины. Можно было отчетливо наблюдать и сравнивать скорость протекающих реакций, поскольку исходные и конечные растворы ярко окрашены в различные цвета. Оказалось, что при этой комбинации скорость внедрения тиомочевины значительно больше, чем тиосульфата. Между тем, группа $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ и молекула SCN_2H_4 свою связь с двухвалентной платиной осуществляют через атомы серы, следовательно координационная цепкость у них должна быть примерно одинаковой.

Явление это, резко влияющее на кинетику реакции, становится понятным, если принять во внимание большой расталкивающий момент в случае иона тиосульфата, что видно из схем:

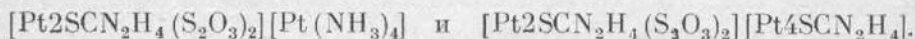


Как будет показано в дальнейшем, картина получается обратной, если координационные заместители — ион тиосульфата и молекула тиомочевины будут взаимодействовать с комплексным катионом.

$$\text{K}_2[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$$
 — транедитиокарбамидодитиосульфатоплатинит

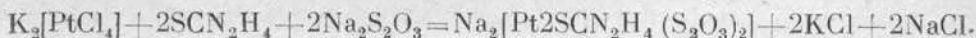
Соединение такого состава может быть выделено, если исходить из следующего соотношения реагирующих веществ.

К раствору 2 г хлороплатинита быстро приливается смесь солей — 2.38 г тиосульфата натрия и 0.734 г тиомочевины и тщательно перемешивается. При этом резко меняется исходная окраска раствора: он становится яркожелтым. Спирт осаждает из этого раствора светложелтую маслянистую жидкость, прекрасно растворимую в воде. Полученный исходный раствор при взаимодействии с растворами солей — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ соответственно выделяет продукты их сочетания состава:



Прибавление же к исходному раствору избытка тиомочевины приводит к замещению одной группы тиосульфата с образованием выделенного раньше соединения состава $[\text{Pt}3\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$.

Все это показывает, что находящийся в исходном растворе продукт в своем составе содержит анион $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, образовавшийся по реакции:



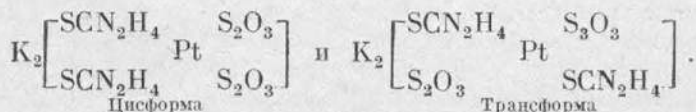
Маслянистая жидкость, выделенная спиртом, будучи поставлена над крепкой серной кислотой, закристалливается в желтую однородную массу, расплывающуюся на воздухе. Продукт этот очень близко подходит по данным анализа к кристаллогидрату состава $\text{Na}_2[\text{PtSCN}_2\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Калиевый аналог этой соли получается, если к исходному раствору предварительно прилить небольшое количество раствора едкого кали; через некоторое время этиловый спирт высаживает светложелтый порошок, хорошо растворимый в воде, состава $K_2[Pt_2SCN_2H_4(S_2O_3)_3]$.

Данные анализа этой соли, высушенной до постоянного веса, следующие:

Найдено %	Pt 30.26, 30.19,	S 29.91, 29.79,	K 12.31
Для $K_2 [Pt_2SCN_2H_4 (S_2O_3)_2]$			
Вычислено %	Pt 30.04	S 29.59	K 12.03

Для аниона $[\text{Pt}2\text{SCN}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ и подобных ему соединений в соответствии с теорией Вернера можно допустить существование в двух изомерных формах:



Есть основание утверждать, что в рассмотренном случае образуется изомер трансконфигурации. Несколько раньше рассматривался вопрос о причинах большой скорости внедрения тиомочевины против тиосульфата, при их взаимодействии с хлороплатинитом. Именно это обстоятельство создает на первом этапе реакции трансформу у соединения состава $[Pt_2SCN_2H_4Cl_2]$, которое и определяет конфигурацию получающегося смешанного тиосульфато-тиомочевинного соединения, т. е. оно также должно иметь трансформу.

Были предприняты попытки, пока оказавшиеся безуспешными, получения соответствующего аналога цисформы. Предполагалось, что можно будет поместить еще одну группу $S_2O_3^{--}$ в соединение



по месту кислородной связи. Однако в силу чрезвычайной малой растворимости этого исходного продукта, не удалось провести реакции с рассчитанным количеством тиосульфата. Даже четырехкратное количество последнего было недостаточно, чтобы растворить осадок. И только в большом избытке тиосульфата и при продолжительном нагревании на водяной бане происходит растворение $[Pt_2SCN_2H_4S_2O_3]$, но в таком случае тиосульфатные остатки вытесняют из внутренней сферы обе молекулы тиомочевины. В конце концов при этих условиях получается соединение состава $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$, что было подтверждено анализом осадка, получающегося при действии на раствор соли I основания Рейзе.

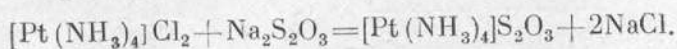
3. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ТЕТРАМИНОВ С ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Исключительная комплексообразующая способность иона тиосульфата с двухвалентной платиной может быть прослежена и 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 реагента, взаимодействия с тетрамином платины, 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.

$[Pt(NH_3)_4]S_2O_3$ — платотетраминтиосульфат

При сливании охлажденных в ледяной воде насыщенных растворов соли I основания Рейзе и тиосульфата натрия сразу же выделяется более трудно растворимый продукт замещения атомов хлора внешней сферы комплекса на тиосульфатный остаток. Наблюдается аналогия с тем, как это имеет место при взаимодействии тетраминхлорида с ионами SO_4^{--} и $C_2O_4^{--}$.

Уравнение реакции:



Выделяющийся осадок представляет собой пластинчатые кристаллы светлоремового цвета, очень плохо растворимые в воде.

Вещество, хорошо промытое последовательно водой, спиртом и эфиром, было высушено над крепкой серной кислотой в вакуумэксикаторе до постоянного веса и проанализировано.

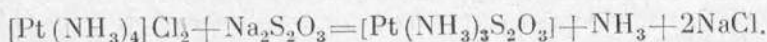
	I	II	III
Найдено % Pt	52.13	52.09	—
	S —	—	17.24
Для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_3$			
Вычислено % Pt	51.99	S 17.03	

При нагревании вещество это нестойко и выделяет аммиак. Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_3$ образовано двучосными, положительными кристаллами. Оптические константы такие: $N_g=1.789$, $N_m=1.714$, $N_p=1.706$.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{S}_2\text{O}_3]$ — платотриамминтиосульфат

Соединение такого состава получается, если к раствору соли I основания Рейзе добавить тиосульфат натрия из расчета молекулярных соотношений. Для этой цели при проведении отдельных опытов брались 0.3 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и 0.2228 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворенные в 15 мл воды. Смесь нагревалась до кипения. Бесцветный сначала раствор по мере нагревания постепенно желтел и от него сильно пахло аммиаком.

Реакция проходит по следующему уравнению:



При этих условиях тиосульфатный остаток вытесняет одну молекулу аммиака из внутренней сферы, а сам становится на его место. Получающееся вещество по мере охлаждения раствора, вследствие очень плохой растворимости в воде, выделяется в виде объемистого осадка, состоящего из блестящих светлокремовых чешуек.

Продукт такого же состава получается и без нагревания, если исходить из увеличенного количества тиосульфата, например, в 3—4 раза большего против теории. Выделение осадка наступает в этом случае не сразу, а постепенно, при продолжительном стоянии раствора.

По первому способу, как правило, почти 100% всей взятой платины выделяется в осадок в виде $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{S}_2\text{O}_3]$, по второму значительно меньше, так как в этом случае реакция частично проходит с образованием растворимых продуктов.

Выделенное вещество, хорошо отмытое водой, спиртом и эфиром, высушивалось в сушильном шкафу при 105°C и было проанализировано

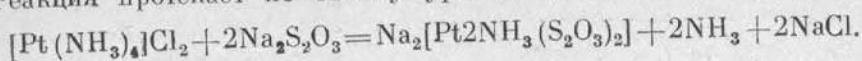
	I	II	III	IV
Найдено % Pt	54.28	54.51	54.44	—
	N —	—	—	11.670
Для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{S}_2\text{O}_3]$				
Вычислено % Pt	54.47		N 11.72	

$\text{Me}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ — трансдиамминодитиосульфатоплатинит

Выше отмечалось, что продолжительное нахождение раствора соли I основания Рейзе с избытком тиосульфата натрия приводит к образованию соединения, растворимого в воде, образовавшегося вследствие дальнейшего вытеснения молекул аммиака из внутренней сферы. Реакция эта может быть проведена количественно, если исходить из точных навесок взаимодействующих продуктов.

Тиосульфат брался в количестве вдвое большем, чем в предыдущем случае; на 0.3 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ бралось 0.4456 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании смеси до кипения раствор желтел и еще сильнее ощущался запах аммиака. Нагревание же велось до прекращения запаха аммиака.

Реакция протекает по такому уравнению:



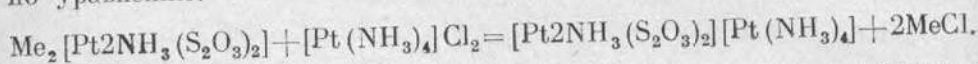
Происходит вытеснение двух молекул аммиака из внутренней сферы двумя взятыми группами $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ на каждую молекулу соли I основания Рейзе.

Образующееся соединение — электролит с анионом $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{--}$, который дает в этом отношении все характерные реакции. Продукт находится в растворенном состоянии, спирт выделяет желтоватую, маслянистую жидкость, которая, будучи собрана отдельно и оставлена в вакуумэксикаторе над крепкой серной кислотой, закристаллизовывается. Продукт, который получается по данным анализа очень близко подходит по составу к $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Если же к такому исходному, слегка желтоватому раствору добавить небольшое количество насыщенного раствора поташа или едкого кали, то этиловый спирт осаждает мелкокристаллический осадок почти белого цвета. Вещество это также очень хорошо растворяется в воде и является калийным аналогом состава $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Отмытый спиртом и эфиром продукт высушивался до постоянного веса при 105° , после чего он превращался в белый порошок.

При получении соответствующего димера к растворам, содержащим анион $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{--}$ соль I основания Рейзе добавлялась в кристаллическом состоянии. Это приводит к выделению в осадок кристаллического вещества белого цвета, в воде почти нерастворимого. Реакция шла по уравнению:



Соединение это является димером ранее описанного продукта $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{S}_2\text{O}_3]$. Для этого вещества, так же как и в остальных случаях, оптические константы были любезно определены М. Н. Ляшенко в кристаллографической лаборатории ИОНХ.

Соединение $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ трансфигурации образовано одноосными, положительными кристаллами. Под микроскопом кристаллы — с яркой интерференционной окраской. Удалось определить только такие константы: $N_g - 1.764$ и $N_m - 1.710$.

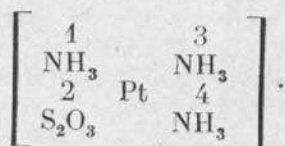
Аналогичная реакция происходит, если на исходный раствор вместо соли I основания Рейзе подействовать растворами $[\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{Cl}_2$; образующиеся кристаллические осадки имеют такой состав: $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]$ и $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$.

Для анализа осадок хорошо отмывался водой, спиртом и эфиром и высушивался до постоянного веса.

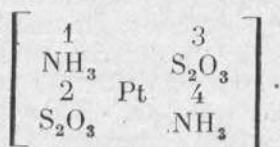
	I	II	III	IV
Найдено %	Pt 54.36	54.46	54.36	—
	N —	—	—	11.61
Для $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$				
Вычислено %	Pt 54.47	N 11.72		

Можно утверждать, что соединение состава $\text{Me}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ имеет трансконфигурацию. В рассмотренной выше реакции взаимодействия тиосульфата натрия с платотетраммином мы имеем случай наблюдать сохранение закономерности Иергенсена, требующей в аналогичных случаях образования соединения трансформы; и на нашем примере это положение очень хорошо объясняется правилом трансвлияния, открытым И. И. Черняевым [8]. Рассмотрим это несколько подробнее.

Внедрение первой группы $S_2O_3^{--}$ во внутреннюю сферу соли I основания Рейзе по месту любой молекулы аммиака, например (2), приводит к образованию в системе неравновесного по прочности связи аммиака (3). Эта молекула аммиака (3), находясь в трансположении к группе $S_2O_3^{--}$ с сильно поляризованным атомом серы, ослабляет свою связь с центральным атомом, и поэтому вторая группа $S_2O_3^{--}$ присоединяется к платине именно по этому месту (3).

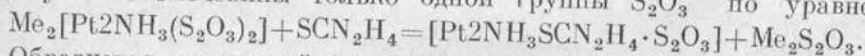


Внедрение во внутреннюю сферу второй группы $S_2O_3^{--}$ вдвое повышает отрицательный заряд координированных заместителей против центрального атома комплекса Pt^{++} ; в силу этого образуется комплексный двухзарядный анион, продукт же в целом является электролитом.



Трансконфигурация этого соединения может быть подтверждена еще и тем положением, что оно является полным аналогом другого продукта, трансформации которого вытекает из состава исходного вещества. Об этом будет указано ниже.

Многу в данном случае была сделана попытка воспользоваться реакцией Н. С. Курнакова для определения конфигурации этого соединения. Однако не удалось выделить смешанный тетрамин состава $[Pt_2NH_3_2SCN_2H_4]Cl_2$, который обычно получается при действии тиомочевина на соединения трансконфигурации. Фактически, при не слишком большом количестве взятой для реакции тиомочевина, происходит замещение молекулой тиомочевина только одной группы $S_2O_3^{--}$ по уравнению:



Образуется смешанный триаммин, в воде это соединение очень плохо растворяется. Видимо вследствие этого обстоятельства вторая группа $S_2O_3^{--}$ не может быть удалена из внутренней сферы комплекса. Здесь наблюдается та же картина, что отмечалась раньше, т. е., что одна группа $S_2O_3^{--}$ упорно удерживается в комплексе.

При взаимодействии соли I основания Рейзе с большим избытком тиосульфата и при продолжительном нагревании на кипящей водяной бане оказывается возможным из внутренней сферы комплекса вытеснить все молекулы аммиака с заменой их группами S_2O_3 .

Образовавшийся в таком случае желтый раствор содержит в растворенном состоянии соединение $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$. Оно может быть из раствора легко выделено по одному из раньше описанных способов.

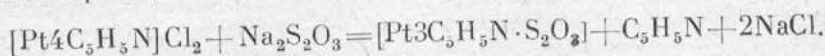
$[Pt_3C_5H_5N \cdot S_2O_3]$ — платотрипиридинтиосульфат

Реакция между тиосульфатом и тетраминном Иергенсена $[Pt_4C_5H_5N]Cl_2$ имеет некоторую особенность, вызванную несколько меньшей прочностью связи молекулы пиридина с атомом двухвалентной платины по сравнению с молекулой 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 комплекса, вытесняя собой молекулу пиридина. Именно так обстоит дело уже при взаимодействии молекулярных растворов.

В минимальном количестве дистиллированной воды были отдельно растворены точные навески исходных продуктов: 0.3 г $[Pt_4C_5H_5N]Cl_2$ и 0.1278 г — $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. После сливания растворов, уже при комнатной температуре, через короткий промежуток времени начинается реакция, что легко обнаруживается по появлению сильного запаха пиридина и по изменению в желтоватый тон начального раствора. Указанное является следствием вступления группы $S_2O_3^{--}$ во внутреннюю сферу комплекса и вытеснения молекулы пиридина.

Практически уже через несколько часов реакция доходит до конца. Уравнение реакции:



На дне колбочки накапливается кристаллическое вещество в виде больших, ромбовидной формы, кристаллов зеленовато-желтого цвета. Величина кристаллов и скорость их образования находится в непосредственной зависимости от концентрации исходного раствора.

Получающийся кристаллический продукт соответствует водной форме следующего состава: $[Pt_3C_5H_5N \cdot S_2O_3] \cdot H_2O$.

Анализ этой соли, промытой спиртом и эфиром, приводится:

	I	II	III
Найдено % Pt	34.63	35.05	—
	S —	—	11.18
Для $[Pt_3C_5H_5N \cdot S_2O_3] \cdot H_2O$			
Вычислено % Pt	34.71	S 11.40	

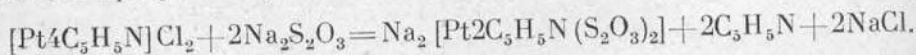
Высушивание в сушильном шкафу уже при $75^\circ C$ приводит к потере воды. Вещество при этом превращается в желтый порошок. Дальнейшее нагревание приводит к разложению продукта, так как соль издает сильный запах пиридина.

Полученный кристаллический продукт состава $[Pt_3C_5H_5N \cdot S_2O_3] \cdot H_2O$ при кипячении в воде растворяется, но при этом также ощущается запах пиридина. По охлаждению из раствора выпадают бесцветные, призматические кристаллики, соответствующие составу $[Pt_3C_5H_5N \cdot S_2O_3]$.

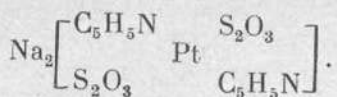
$Me_2[Pt_2C_5H_5N(S_2O_3)_2]$ — трансдипиридиндитиосульфатоплатинит

Соединение этого состава получается при тех же условиях, как и его аммиачный аналог. Тиосульфата натрия берется вдвое большее количество, чем в предыдущем случае, т. е. на 0.3 г $[Pt_4C_5H_5N]Cl_2$ берется 0.2556 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Навески отдельно растворяются в небольшом объеме воды и затем сливаются.

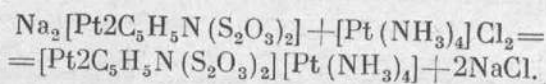
При продолжительном стоянии или нагревании слитых растворов начинается реакция, что также отмечается по запаху пиридина. Нагревание ведется до прекращения выделения пиридина, и окраска раствора к этому времени становится желтоватой. Взаимодействие взятых для реакции продуктов проходит по уравнению:



Образующееся соединение по тем же соображениям, как и его аммиачный аналог, должно иметь трансстроение, т. е.



Соль эта может быть выделена из раствора в виде труднорастворимых соединений. Так, при добавлении к раствору соли Рейзе I немедленно выпадает обильный осадок в виде блестящих белых чешуек по реакции:



По аналогичной реакции происходит взаимодействие и с $[\text{Pt}4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{Cl}_2$, причем в этом случае образуется продукт следующего состава: $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$. Последняя соль является димером раньше описанного соединения $[\text{Pt}3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$. Осадок этот образуется тоже в виде чешуек. Хорошо отмытый водой, спиртом и эфиром осадок был высушен до постоянного веса в сушильном шкафу, и в нем определена платина:

	I	II	III
Найдено % Pt	46.76	46.22	46.43
Для $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}_54\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$			
Вычислено % Pt	46.43		

Из исходного раствора смесь спирта с эфиром выделяет прекрасные белые, блестящие пластинки состава $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученное вещество очень хорошо растворимо в воде. Это единственный случай, когда натриевая соль из раствора выделяется не в виде маслянистой жидкости, как обычно, а в виде кристаллического осадка.

Соль, промытая спиртом и эфиром, сначала сушилась над серной кислотой в вакуумэкситаторе, а под конец в сушильном шкафу при 105°C . При этой операции она превратилась в белый порошок и в таком виде анализировалась.

	I	II	III	IV
Найдено % Pt	31.06	30.68	—	—
S	—	—	20.96	—
N	—	—	—	4.57
Для $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$				
Вычислено % Pt	31.30	S 20.55	N 4.49	

Легко также могут быть получены калийные и аммонийные соли соответствующего состава, если предварительно перед осаждением спиртом добавить небольшое количество насыщенного раствора хлористого калия или хлористого аммония. Через некоторое время смесь спирта с эфиром выделяет кристаллические соли, которые соответствуют составу $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. В воде эти соли также прекрасно растворимы.

$[\text{Pt}3\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$ — платотрикарбамидтиосульфат

Продукт состава $[\text{Pt}3\text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$, как было отмечено раньше, получается разными способами: он образуется при действии тиомочевины на платотиосульфаты, а также при совместном действии рассчитанного количества тиосульфата и тиомочевины на хлороплатинит калия.