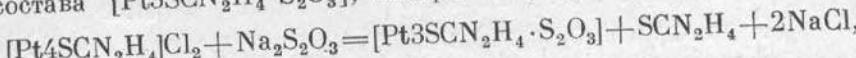


Сильное трансвлияние атомов серы молекул тиомочевины, образующих внутреннюю сферу  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$ , создает заметное ослабление прочности связи этих заместителей с центральным атомом комплекса.

При таком положении не удается произвести замещение атомов хлора внешней сферы такой энергетически сильной группы, как  $S_2O_3^{2-}$ . Происходит внедрение тиосульфатного остатка на место молекулы тиомочевины.

В этом отношении наблюдается внешне полная аналогия с взаимодействием тиосульфата на  $[Pt4C_5H_5N]Cl_2$ . Там тоже тиосульфатный остаток сразу проникает во внутреннюю сферу комплекса. Однако причины, вызывающие такое положение в обоих случаях, несколько различны. В пиридиновом соединении это связано с меньшей прочностью связи молекулы пиридина с центральным атомом комплекса по сравнению с тиосульфатным остатком. Этого нельзя сказать о рассматриваемой комбинации, где конкурирующие тиогруппы примерно равнозначны в смысле прочности их связи с ядром комплекса. Объяснение этому явлению также дает явление трансвлияния. Взаимодействие раствора  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$  с тиосульфатом, взятым в количестве 1—2 молекул на каждую молекулу исходного продукта, приводит к образованию трудно растворимого осадка состава  $[Pt3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ , который образуется по уравнению:



причем тотчас же по сливании растворов взятых для реакции исходных веществ выпадает хлопьевидный осадок желтого цвета. Осадок этот, после продолжительного нахождения в маточном растворе, закристаллизовывается в виде небольшого размера призмочек.

Образующийся продукт является неэлектролитом, в воде почти не растворяется, вследствие чего остается неизменным при многих химических воздействиях.

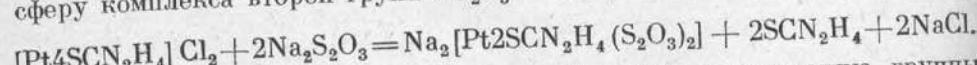
Осадок, хорошо промытый последовательно водой, спиртом и эфиrom, был просушен при  $105^{\circ}C$  до постоянного веса и проанализирован.

	I	II	III	IV	V
Найдено % . . . . .	Pt 36.60	36.37	—	—	—
	S —	—	30.40	—	—
	N —	—	—	15.03	15.39

Для  $[Pt3SCN_2H_4(S_2O_3)]$   
Вычислено % . . . . . Pt 36.44 S 29.92 N 15.69

### $Me_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2]$ — трансдитиокарбамидодитиосульфатплатинит

Если при реакции между  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$  и тиосульфатом натрия исходить из двойного количества тиосульфата, по сравнению с предыдущим случаем, то при сливании взятых растворов осадка не образуется. В растворе накапливается электролит, вследствие вступления во внутреннюю сферу комплекса второй группы  $S_2O_3^{2-}$  — по реакции:



Если принять во внимание несколько большую поляризацию группы  $S_2O_3^{2-}$  по сравнению с тиомочевиной, то, повидимому, происходит вытеснение второй молекулы тиомочевины, находящейся в трансположении к группе  $S_2O_3^{2-}$ . Из раствора спирт выделяет желтоватую, маслянистую жидкость, которая при осторожном испарении в вакуумэкскаваторе над крепкой серной кислотой кристаллизовывается. Соединение это соответствует составу  $Na_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2 \cdot 6H_2O]$ .

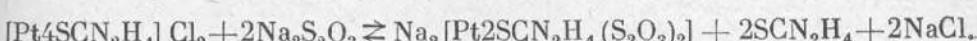
Как и в предыдущих случаях, предварительное добавление насыщенного раствора едкого кали в небольшом количестве и последующее добавление этилового спирта приводит к выделению более трудно растворимой калийной формы состава  $K_2[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2]$ .

На основании уже рассмотренных выше соображений выделенные соединения имеют трансконфигурацию.

Из раствора этих солей от добавления соли I основания Рейзе выделяется очень трудно растворимый осадок желтого цвета состава  $[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2][Pt(NH_3)_4]$ .

Если оставить прозрачный раствор некоторое время постоять, то он начинает постепенно мутнеть, и из раствора выделяется желтый осадок, который соответствует составу  $[Pt3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ .

Это явление может быть объяснено сдвигом равновесия в обратную сторону. Накопившаяся в растворе в результате реакции тиомочевина начинает производить обратное действие согласно уравнению:



При этом реакция обратного направления обусловливается еще и тем, что в этом случае образуется трудно растворимый продукт, каким является  $[Pt3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ .

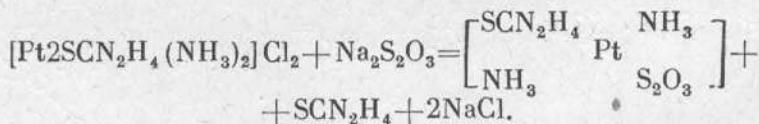
В действительности, при данном положении, наряду с  $[Pt3SCN_2H_4S_2O_3]$  в осадок может выпасть и димер состава  $[Pt2SCN_2H_4(S_2O_3)_2][Pt4SCN_2H_4]$ , химический состав которого идентичен с мономером.

При большом избытке тиосульфата возможно нацело заместить молекулы тиомочевины внутренней сферы.

### $[Pt2NH_3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ — платодиамминотиокарбамиidotиосульфат

Исходным продуктом для выделения соединения такого состава служила соль состава  $[Pt2SCN_2H_4(NH_3)_2]Cl_2$ , получающаяся по реакции Н. С. Курнакова при взаимодействии тиомочевины на трансдиаммины платины.

К 0.3 г этой соли, растворенной в небольшом количестве воды, добавлялось 0.1645 г тиосульфата натрия. Тщательно перемешанная смесь оставалась при комнатной температуре в течение нескольких часов, в результате образовался белый кристаллический осадок, очень трудно растворимый в воде. Реакция проходит по уравнению:

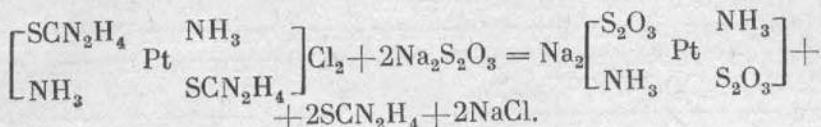


Отсутствие запаха аммиака указывает, что тиосульфатный остаток из внутренней сферы комплекса вытесняет молекулу тиомочевины, а не аммиака. Причина этого явления скрывается в ослаблении связи с атомом платины у молекул тиомочевины вследствие их взаимного трансвлияния.

Отсутствие этого эффекта расталкивания у молекул аммиака и обуславливает их преимущественное положение против молекул тиомочевины в данной реакции. Получившийся продукт — смешанный тиодиамминотиосульфат, тщательно отмытый и высушенный, был проанализирован на содержание в нем платины.

	I	II
Найдено % . . . . .	Pt 46.44	46.92
Для $[PtSCN_2H_4(NH_3)_2 \cdot S_2O_3]$		
Вычислено % . . . . .	Pt 46.76	

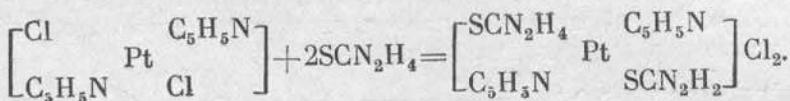
Если при реакции исходить из двойного количества тиосульфата (0.3290 г), то при этих же условиях осадка не образуется. Происходит процесс дальнейшего вытеснения тиомочевины. Реакция проходит именно в этом направлении, и в растворе накапливается электролит, образовавшийся по реакции



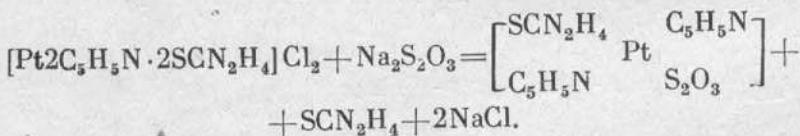
Продукт реакции аналогичен тому, который получается при действии тиосульфата на соль I основания Рейзе. Из такого раствора легко может быть выделена калийная соль состава  $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , а при действии  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  выделяется кристаллический осадок — аналог соли Магнуса состава  $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ .

### $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$ — платодипиридиотиокарбамиотиосульфат

При получении этого продукта исходили из транс- $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{Cl}_2]$ : 0.3 г этой соли в небольшом количестве воды нагревали с 0.1077 г тиомочевины (соответствует двум молекулам) до растворения. При этом шла реакция по уравнению:



К еще горячему раствору, содержащему полученный продукт в растворенном состоянии, добавлялся тиосульфат натрия 1) 0.1743 г (одна молекула) и 2) 0.3486 г (две молекулы); по мере их растворения в обоих случаях сразу же выпадал из раствора мелкокристаллический осадок белого цвета, очень трудно растворимый в воде. Однако запаха пиридина от раствора не было обнаружено. Это указывает, что в процессе реакции внутрисферные молекулы пиридина остались без изменения. Тиосульфатный остаток вытесняет одну молекулу тиомочевины по реакции:



В отмытом и высушеннем до постоянного веса продукте было определено содержание платины.

	I	II
Найдено % . . . . .	Pt 35.93	36.05
Для $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3]$		
Вычислено % . . . . .	Pt 36.05	

Любопытно отметить, что взаимодействие тиосульфата происходит не по месту молекулы пиридина, как можно было бы предположить. Молекула пиридина в смысле комплексообразующей способности, как это было мною определено, сильно уступает молекуле тиомочевины. Однако и в этом случае оказывается трансвлияние. Ослабленные им молекулы тиомочевины оказываются

зываются более уязвимыми, чем молекулы пиридина, и поэтому одна из них легко замещается тиосульфатным остатком.

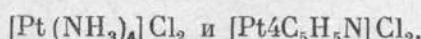
Попытка вытеснить вторую молекулу тиомочевины из смешанного тетраммина —  $[Pt2C_5H_5N2SCN_2H_4]Cl_2$  — не увенчалась успехом.

Двойной и тройной избыток тиосульфата при тех же условиях приводит также к образованию смешанного триаминтиосульфата.

### $[Pt2NH_3 \cdot C_5H_5N \cdot S_2O_3]$ — платодиамминпиридинтиосульфат

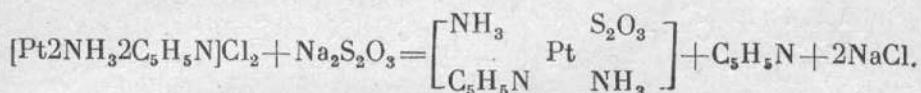
В качестве исходного продукта при получении этого соединения был взят смешанный пиридиново-аммиачный тетраммин состава  $[Pt2NH_3 \cdot 2C_5H_5N]Cl_2$ , которого для реакции бралось по 0.3 г на 0.1625 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (одна молекула).

Наблюдается очень резкая разница в скорости реакции у смешанного тетраммина в отличие от однородных его аналогов



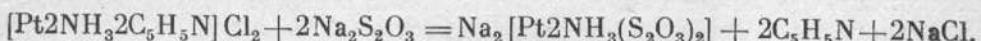
Реакция проходит в очень замедленном темпе. Продукт реакции в виде осадка выделяется после очень длительного стояния раствора при комнатной температуре (несколько суток).

Из испарившегося больше чем вдвое раствора выделяются слегка желтоватые призмочки, очень трудно растворимые в воде. Реакция проходит по уравнению:



Наблюдается вполне закономерное явление, что ион тиосульфата вытесняет молекулу пиридина, несколько слабее связанную с платиной, чем молекулы аммиака.

С двойным количеством тиосульфата натрия при нагревании или длительном стоянии раствора реакция проходит с полным вытеснением пиридина из внутренней сферы комплекса по уравнению:



Из раствора продукт реакции может быть легко выделен описанным уже раньше способом, в частности солью I основания Рейзе в виде кристаллического осадка состава  $[Pt2NH_3(S_2O_3)_2][Pt(NH_3)_4]$ .

### $[PtC_5H_5N \cdot NH_3 \cdot S_2O_3]$ — платопиридинамминтиосульфат

Получалось это соединение из смешанного трансдиамминхлорида  $[PtC_5H_5N \cdot NH_3Cl_2]$ , который был выделен по Иергенсену путем расщепления смешанного пиридиновоаммиачного тетраммина цисконфигурации  $[Pt2C_5H_5N \cdot 2NH_3]Cl_2$  действием крепкой соляной кислоты при кипении в токе углекислоты.

Длинные иглы желтого цвета по данным анализа точно соответствовали указанному составу.

Точная навеска смешанного диамминхлорида 0.3 г растворяется в небольшом объеме воды при кипении. К горячему раствору приливается тиосульфат натрия (0.2056 г в 5 мл). После слияния раствором по мере остывания смеси образуется порошкообразный осадок светло-желтого цвета. Осадок в воде почти не растворяется.

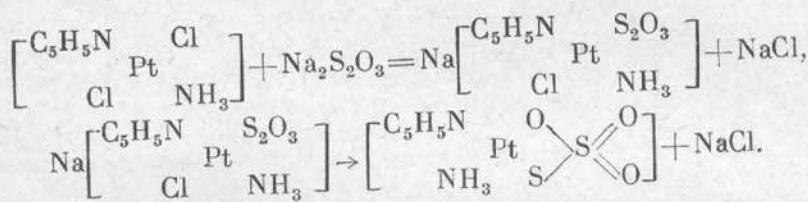
Промытый водой, спиртом и эфиром осадок был высушен над крепкой серной кислотой до постоянного веса и проанализирован.

	I	II	III
Найдено % . . . . .	Pt 48.37	48.21	48.41
Для $[PtC_5H_5N \cdot NH_3 \cdot S_2O_3]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 48.40		

Явилось неожиданностью, что взаимодействие одной молекулы тиосульфата натрия с одной молекулой смешанного трансхлорида приводит к образованию безводной формы  $[PtC_5H_5N \cdot NH_3 \cdot S_2O_3]$ . Можно было предположить, исходя из аналогии реакции соли II основания Рейзе с тиосульфатом, о чем будет указано ниже, что при взятых соотношениях продуктов реакции должна была бы образоваться форма с внутрисферной молекулой воды состава  $\left[ \begin{array}{c} C_5H_5N & S_2O_3 \\ | & | \\ Pt & NH_3 \\ | & | \\ H_2O & NH_3 \end{array} \right]$  (теория — 46.33%).

Полученное же соединение с тремя координированными группами могло образоваться только в результате внутримолекулярной группировки. Возможно, что такое положение вызывается внедрением группы  $S_2O_3^{2-}$  во внутреннюю сферу комплекса. Причина этого явления пока еще не понята.

Схематически же процесс взаимодействия тиосульфата со смешанным трансхлоридом можно представить следующим образом:



Происходит миграция молекулы аммиака, которая после этого располагается в цисположение к молекуле пиридина. Тиосульфатный остаток в этом случае займет два координационных места, образуя около центрального атома платины замкнутый цикл.

### $[PtC_5H_5N \cdot SCN_2H_4 \cdot NH_3 \cdot S_2O_3]$ — платопиридинтиокарбамидамминотиосульфат

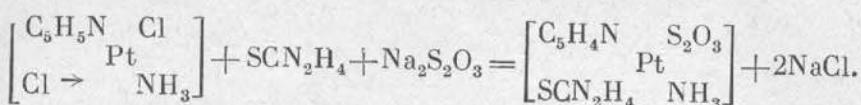
В рассмотренных выше случаях смешанные триаммин-тиосульфаты платины были образованы парами однородных аминов, находящихся друг относительно друга в трансположении.

Действие тиосульфата натрия на смешанный аммиачно-пиридиновый хлорид было предпринято с целью получения соединения, внутренняя сфера которого была бы образована отличными друг от друга заместителями. В этом случае в трансположении оказались бы разные амины.

С целью предотвратить циклообразование у группы  $S_2O_3^{2-}$ , как это имело место в предыдущем случае, я на  $[PtC_5H_5N \cdot NH_3Cl_2]$  одновременно действовал смесью тиосульфата натрия (0.2056 г) и тиомочевины (0.0630 г). Сливание растворов производилось в горячем состоянии.

По мере остывания из раствора выделяется белый хлопьевидный осадок, постепенно превращающийся в порошок, в воде очень плохо растворимый.

Реакция между взятыми веществами проходила по уравнению:



Обращает на себя внимание факт постепенного выпадения осадка. В ранее рассмотренных случаях, обычно при образовании неэлектролита, последний немедленно выделяется из раствора.

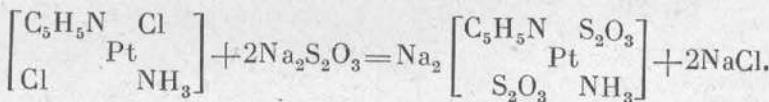
Данные анализа полученной соли следующие:

	I	II	III
Найдено %	Pt 40.91	40.81	40.78
N	12.10	11.88	
Для $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SCN}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_3\cdot\text{S}_2\text{O}_3]$			
Вычислено %	Pt 40.74	N 11.68	

### $\text{Me}_2[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ — трансмонопиридинамминодитиосульфат-платинит

Проведение реакции с вдвое большим количеством тиосульфата приводит к полному вытеснению внутрисферных атомов хлора у смешанного диамминхлорида. Практически я поступал следующим образом: 0.9 г  $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3\text{Cl}_2]$  при кипении растворял в 25 мл воды и к горячему раствору присыпал 1.2336 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Желтый цвет исходного раствора в результате реакции почти исчез. По охлаждении осадок из раствора не выделялся. Спирт осаждал маслянистую жидкость, которая при испарении в вакуумэксикаторе превратилась в прозрачную, желатинообразную корочку желтоватого цвета, хорошо растворимую в воде. Уравнение реакции:



Наличие в растворе этой соли легко обнаруживается. Так, если к нему прилить раствор соли  $[\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ , то сразу выделяется трудно растворимый осадок, образованный в виде прекрасных иголочек золотистого цвета. По данным анализа осадок соответствует составу  $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$   $[\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]$ .

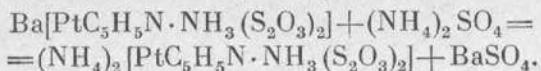
Прибавление к исходному раствору хлористого бария также не привело к образованию осадка, что явилось неожиданностью. Зато смесь спирта с эфиром сразу выделяет кристаллический продукт в виде почти белых иголочек, очень хорошо растворимых в воде.

Для получения совершенно чистого продукта, осадок, осажденный спиртом, перекристаллизовывался. Эта операция необходима, так как неизбежно очень небольшое количество тиосульфата остается в растворе в неизмененном виде и с  $\text{BaCl}_2$  дает трудно растворимый осадок  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , который и удаляется фильтрованием при перекристаллизации.

Образующаяся комплексная бариевая соль кристаллизуется с одной молекулой воды, ее состав, согласно данных анализов, таков:  $\text{Ba}[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ .

Как уже отмечалось выше, бариевая соль в воде очень хорошо растворима. Прибавление к ее раствору какой-либо сернокислой соли немедленно приводит к реакции двойного обмена. При этом в осадок нацело выпадает барий в виде сернокислого бария. Была, в частности, проведена

реакция с сернокислым аммонием, которая прошла по уравнению:

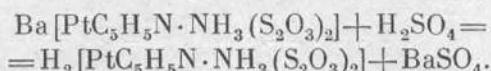


Осадок  $\text{BaSO}_4$  был отфильтрован, и осаждением спиртом из раствора была выделена аммонийная соль  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Реакция велась при строго рассчитанных соотношениях взаимодействующих продуктов. Это оказалось очень удобным способом получения этой комплексной соли с различными катионами.

Кроме указанных бариевой и аммонийной, была еще получена калийная соль.

Особенный интерес представляет продукт взаимодействия бариевой соли с серной кислотой, получающийся по реакции:



После удаления сернокислого бария в растворе остается комплексная кислота состава  $\text{H}_2[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . Чтобы получить такой раствор, по возможности без какой бы то ни было примеси, к раствору 0.1 г бариевой соли добавлялось из бюретки 3.0 мл 0.1  $N\text{H}_2\text{SO}_4$  (теоретически надо было взять 3.06 мл).

Полученный раствор титровался при обыкновенной температуре с индикатором метиловым красным титрованным раствором едкой щелочи (0.1  $N\text{NaOH}$ ). Для трех опытов расход щелочи составил: 1) 3.10; 2) 3.15; 3) 3.10 мл, что точно соответствует теоретическому содержанию кислоты (принимая во внимание поправку титра щелочи). Обнаруживается отчетливый переход окраски индикатора в эквивалентной точке.

Легко осуществляется обратный переход от кислоты к соли. Достаточно добавить небольшое количество 10% раствора хлористого бария и прилить к смеси спирта с эфиром, как выделится снова соль  $\text{Ba}[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

С тетратиомочевинною солью Курнакова образуются золотистые иголочки состава  $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]$ .

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

Соединение состава  $\text{Me}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  может быть получено различными способами. Раньше уже указывалось, что при действии на тетраммины  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{Cl}_2$  рассчитанным количеством тиосульфата натрия можно получить растворимые натриевые и калиевые соли такого состава:  $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  и  $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Несколько ниже будет разобран случай получения такого же соединения, исходя из соли II основания Рейзе.

Полученный одним из указанных способов маточный раствор содержит в растворенном состоянии натриевую соль  $\text{Na}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . Оказалось возможным выделить из такого раствора и бариевую соль. После добавления 10% хлористого бария, осажденная спиртом и перекристаллизованная соль оказалась также в виде белого кристаллического осадка, очень хорошо растворимого в воде. Обменной реакцией раствора этой соли с сернокислыми солями калия и аммония были выделены соответствующие соединения:  $\text{K}_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . Получен был также и раствор ее кислоты по реакции:



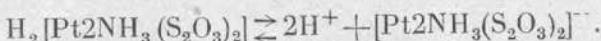
При этом я исходил из строго рассчитанных количественных соотношений. На каждую 0.1 г бариевой соли я брал 3.3 мл 0.1  $NH_2SO_4$  ( $T = 0.0049$ ), по теории было бы необходимо брать 3.38 мл 0.1  $NH_2SO_4$ . Осадок сернокислого бария после охлаждения раствора отфильтровывался. Совершенно прозрачный раствор титровался из микробюretки 0.1 $N$  раствором NaOH.

С различными индикаторами были получены следующие результаты:

Индикатор — метиловый красный	3.33 см <sup>3</sup>	0.1 $N$ NaOH
»      нейтральный красный	3.33 см <sup>3</sup>	0.1 $N$ NaOH
»      фенолфталеин	3.20 см <sup>3</sup>	0.1 $N$ NaOH

Во всех случаях титрование проходило при отчетливом переходе окраски индикатора, и наблюдалась прекрасная сходимость результатов титрования.

Кислотность раствора обусловлена реакцией:



Представлялось интересным ее характеризовать по величине pH.

С этой целью были приготовлены буферные смеси с соблюдением всех необходимых в данном случае правил. Особенное внимание было обращено на приготовление воды, которая для этих целей продолжительно кипятилась в кварцевой колбе и хранилась под колонкой с натронной известностью.

Употреблявшиеся при измерениях пробирки были специально подобраны, хранились в закрытом состоянии, будучи наполнены воздухом, лишенным углекислоты. Были приготовлены два буферных ряда: 1) по М. Илвен из 0.1 мол. лимонной кислоты с 0.2 мол. вторичным фосфатом натрия, 2) смесь Кларка и Лебса из 1/5 мол. HCl и 1/5 мол. KCl. Пропись приготовления буферных смесей заимствована у Кольтгофа [9].

Для обоих рядов была составлена шкала, для которой на всем интервале были определены значения pH электрометрическим методом. Соответствующие значения pH при измерениях брались с учетом внесенных поправок.

Испытуемые растворы  $H_2[PtC_5H_5N \cdot NH_3(S_2O_3)_2]$  и  $H_2[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$  исходной концентрации  $M/100$  были приготовлены из соответствующих бариевых солей путем обменного разложения с точно рассчитанным количеством серной кислоты, взятой в количестве на 5% меньше против теории. После прогревания и последующего охлаждения выпавший осадок сернокислого бария удалялся фильтрованием.

Совершенно прозрачный раствор был прокипячен для удаления растворенной  $CO_2$ , охлаждался и хранился под колонкой с натронной известностью.

Все разбавления были приготовлены путем сливания этого раствора концентрации  $M/100$  с заготовленной для этой цели водой.

Ниже в табл. 4, приводятся значения pH в зависимости от разбавления при  $t = 20^\circ C$ .

Значения pH вычислены без поправки на водородные ионы воды, так как последняя была близка к нейтральному состоянию и с индикатором бромтиломоловый синий pH такой воды находился в интервале 6.8—7.0.

Обе кислоты относятся к разряду «сильных», хотя между ними наблюдается небольшая разница. Так  $H_2[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$  немного сильнее, чем  $H_2[PtC_5H_5N \cdot NH_3(S_2O_3)_2]$ .

Некоторое объяснение этому явлению может быть дано, если принять, что для первого случая играет несколько большую роль внутрисферная диссоциация ионов водорода по схеме:

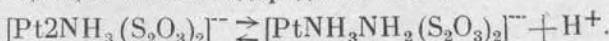


Таблица 4

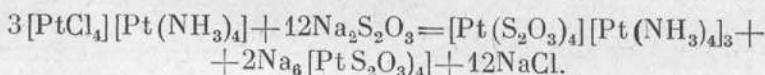
Концентрация $H_2[Pt(C_5H_5N \cdot NH_3(S_2O_3)_2)]$	pH	$[H^+]$
$M/200$	2.10	$7.95 \cdot 10^{-3}$
$M/400$	2.40	$3.99 \cdot 10^{-3}$
$M/800$	2.75	$1.78 \cdot 10^{-3}$
$M/1600$	3.30	$0.50 \cdot 10^{-3}$
Концентрация $H_2[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2]$		
$M/200$	2.00	$10 \cdot 10^{-3}$
$M/400$	2.35	$4.47 \cdot 10^{-3}$
$M/800$	2.70	$2.0 \cdot 10^{-3}$
$M/1600$	3.25	$0.56 \cdot 10^{-3}$

Поскольку кислоты эти являются сильными, для них нельзя вычислить выражение константы диссоциации.

#### 4. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОСУЛЬФАТА С ДВОЙНЫМИ СОЛЯМИ ТИПА МАГНУСА

Координационные полимеры являются очень прочными образованиями. В большинстве они очень плохо растворимы в воде, и с ними вообще затруднены реакции обмена. Интересно было проследить, в какой мере это справедливо для тиосульфатного остатка. Для этого зеленая соль Магнуса  $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$  присыпалась небольшими порциями к нагретому почти до кипения раствору тиосульфата натрия. При этом наблюдалось растворение соли, раствор приобретал желтый цвет, и из него выделялся кристаллический осадок ярко-желтой окраски.

При этой реакции в анионе соли происходило замещение атомов хлора на тиосульфатные остатки. Реакция проходила по уравнению:



В осадок выделялась трудно растворимая многоядерная соль. Осадок, хорошо промытый и высушенный до постоянного веса, был проанализирован на содержание в нем платины.

	I	II	III
Найдено %	Pt 54.54	54.57	54.24
Для $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3$			
Вычислено %	Pt 54.46		

Фильтрат из-под осадка желтого цвета содержит в растворенном состоянии соль, аналогичную той, которая мною была раньше получена при действии тиосульфата на платинит. Из раствора она может быть легко выделена добавлением соли I основания Рейзе. Осадок получается точно такого же состава, только в этом случае он порошкообразен.

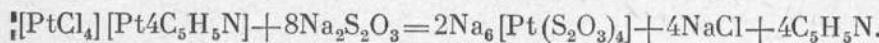
При очень большом избытке тиосульфата и продолжительном нагревании и этот осадок  $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3$  может раствориться. На этот раз тиосульфатные группы оказывают действие на катион соли. Координированные молекулы аммиака нацело замещаются группами

$S_2O_3^{2-}$ . Раствор издает сильный запах аммиака и приобретает коричневую окраску. Вся платина в таком растворе содержится в форме натриевой соли  $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$ , что легко доказывается соответствующими реакциями.

Подобная же картина наблюдается, если взять соль состава  $[Pt(C_2O_4)_2][Pt(NH_3)_4]$ . Вытеснение оксалатионов группами тиосульфата происходит уже при небольшом нагревании. В осадок также выделяется желтая соль  $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3$ , а в растворе остается растворенная натриевая соль  $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$ .

Несколько отлично проходит процесс взаимодействия избытка тиосульфата с солью, в катионе которой амины менее прочно связаны, чем аммиак.

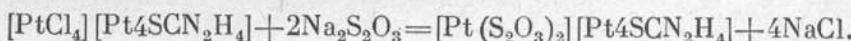
Так, если при нагревании действовать даже небольшим избытком тиосульфата натрия на соль состава  $[PtCl_4][Pt_4C_5H_5N]$ , то никакого осадка не образуется, а от раствора чувствуется сильный запах пиридина, что указывает на одновременное замещение внутренней сферы комплекса в анионе и катионе этой соли. Процесс идет по уравнению:



В соломенно-желтом растворе накапливается все та же натриевая соль, которую я выделял и анализировал в виде комплекса  $[Pt(S_2O_3)_4][Pt(NH_3)_4]_3$ .

Интересно отметить, что соль  $[PtCl_4][Pt_4SCN_2H_4]$  в этом отношении ведет себя совершенно так же, как и ее пиридиновый аналог. При температуре около  $75^{\circ}C$  осадок растворяется, и образуется желтый раствор, содержащий натриевую соль  $Na_6[Pt(S_2O_3)_4]$ . Это указывает на то, что и в этом случае произошло полное замещение на группы  $S_2O_3^{2-}$  даже и молекул тиомочевины в катионе комплекса.

При недостатке тиосульфата замещение происходит только в анионе, причем группы  $S_2O_3^{2-}$  занимают по два координационных места. Уравнение реакции:



При этом выделяется хлопьевидный продукт желтоватого цвета, который при продолжительном стоянии в маточном растворе закристаллизовывается в виде призмочек.

Осадок, хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса над крепкой серной кислотой, анализировался на содержание в нем платины.

	I	II
Найдено % . . . . .	Pt 41.74	41.61
Для $[Pt(S_2O_3)_2][Pt_4SCN_2H_4]$		
Вычислено % . . . . .	Pt 41.66	

## 5. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИОСУЛЬФАТА С ИЗОМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Выше были рассмотрены реакции взаимодействия тиосульфата натрия с комплексными соединениями платины с электролитами: хлороплатинитом калия  $K_2[PtCl_4]$  и солями типа I основания Рейзе.

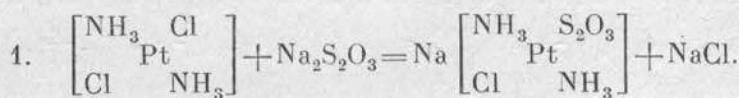
Самостоятельный интерес представляет рассмотрение механизма взаимодействия тиосульфата с изомерными формами — соединениями типа соли II основания Рейзе:  $[Pt_2NH_3Cl_2]$ -транс и соли Пейроне  $[Pt_2NH_3Cl_2]$ -цис. Именно на соединениях этого типа академик Н. С. Курнаков открыл различие в действии тиомочевины на изомерные формы.

Поскольку тиосульфат, так же как и тиомочевина, свою связь с платиной осуществляет посредством атома серы, можно было предложить соблюдение аналогии в механизме взаимодействия тиосульфата с этими же изомерными формами.

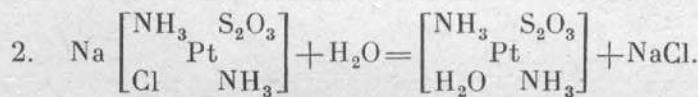
$[Pt2NH_3 \cdot S_2O_3 \cdot H_2O]$  — платодиаммиоаквотиосульфат

Соединение такого состава может быть выделено из солей типа  $[Pt2NH_3 X_2]$ -транс, где  $X = CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , при действии на них строго рассчитанным количеством тиосульфата натрия. Практически я исходил из соли II основания Рейзе. Навеска 0.3 г  $[Pt2NH_3Cl_2]$  растворялась при нагревании в небольшом объеме воды (40—50 мл), и к несколько охлажденному раствору добавлялся растворенный отдельно тиосульфат натрия в количестве 0.2480 г. Будучи еще горячей, смесь начинает мутиться, и из нее по мере охлаждения выделяется порошкообразный осадок белого цвета, очень трудно растворимый в воде.

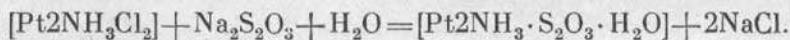
Взаимодействие взятых продуктов протекает в две фазы:



Образовавшаяся промежуточная форма не может быть прочным соединением, так как оставшийся атом хлора находится в трансположении к группе  $S_2O_3^{2-}$ , сильно ослабляющей связь атома хлора с платиной. В таком положении хлор легко замещается другими молекулами. Здесь происходит электролитическая диссоциация из внутренней сферы. Вступившая на место атома хлора молекула воды нивелирует заряд внутренней сферы комплекса, и образовавшийся неэлектролит выделяется в осадок:



Суммарно реакция проходит по уравнению:



Внутрисферная молекула воды удерживается оченьочно и сохраняется при высушивании до  $110^\circ C$ .

Хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса осадок анализировался.

	I	II	III
Найдено % . . . . .	Pt 54.18	54.56	—
S —	—	—	17.77

Для  $[Pt2NH_3 \cdot S_2O_3 \cdot H_2O]$

Вычислено % . . . . . Pt 54.32 S 17.84

Совершенно аналогичная картина наблюдается при взаимодействии тиосульфата натрия с транснитратом состава  $[Pt2NH_3(NO_3)_2]$ . Выпадение осадка происходит мгновенно по прибавлении раствора тиосульфата (0.2108 г). Однако выход продукта несколько меньше, чем в предыдущем случае. Объясняется это тем, что тиосульфат с частью взятой соли взаимодействует с вытеснением обеих групп  $NO_3^-$ .

Выход продукта резко увеличивается, если перед добавлением тиосульфата к раствору транснитрата прилиты этилового спирта.

### $K_2[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2]$ — трансдиамминодитиосульфатоплатинит

Это соединение одинаково хорошо получается из  $[Pt_2NH_3Cl_2]$  и  $[Pt_2NH_3(NO_3)_2]$  трансформы при действии тиосульфата, взятого с расчетом заместить оба внутрисферных кислотных остатка на группы  $S_2O_3^{2-}$ , т. е. когда на 0.3 г  $[Pt_2NH_3Cl_2]$  бралось 0.4960 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

Уже в обычных условиях после слияния растворов образуется осадок соли состава  $[Pt_2NH_3 \cdot S_2O_3 \cdot H_2O]$ , но очень скоро он начинает растворяться, что связано с вхождением второй группы  $S_2O_3^{2-}$  во внутреннюю сферу комплекса по уравнению:



Характер реакции не изменялся и от добавления большего против теории количества тиосульфата натрия. В целой серии опытов, поставленных с целью установления предельного количества тиосульфата, влияющего на ход реакции, было установлено, что даже четырехкратное количество не меняет положения. Замещаются только кислые остатки. Молекулы же амиака сохраняются на своих местах и тиосульфатом не вытесняются.

Накапливающийся в растворе продукт реакции является хорошо растворимым. Этиловый спирт выделяет светло-желтую маслянистую жидкость, которая в экскаторе над серной кислотой закристаллизовывается в соль состава  $Na_2[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2] \cdot 6H_2O$ .

Прибавление к раствору соли I основания Рейзе в сухом виде приводит к выделению светлокремовых чешуек, очень плохо растворимых в воде. Анализ этого осадка дал следующие результаты:

	I	II	III	IV
Найдено % . . . . .	Pt 54.26	54.58	—	—
N —	—	—	12.08	
S —	—	—	—	17.61
Для $[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2][Pt(NH_3)_4]$				
Вычислено % . . . . .	Pt 54.46	S 17.88	N 11.72	

Если к полученному таким способом раствору прилиты небольшое количество насыщенного раствора едкого кали и через час добавить этиловый спирт, то из раствора выделяется снежно-белый осадок, состоящий из тоненьких иголочек, собранных в шары.

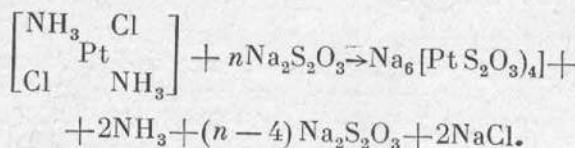
Осадок очень хорошо растворяется в воде и снова осаждается спиртом; таким образом он легко может быть перекристаллизован. Воздушно-сухой продукт соответствует кристаллогидрату с 6 молекулами воды  $K_2[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2] \cdot 6H_2O$ .

Была определена молекулярная электропроводность этой соли при 25° С. Получены следующие результаты:

v 500	1000	2000	4000
$\mu$ 307.2	317.3	324.4	331

Полученные цифры несколько больше, чем это дается рядом Вернера-Миолатти для электролитов, распадающихся на три иона. Это показывает, что полученный продукт в воде подвергается в некоторой степени гидролитическому разложению.

При большом избытке тиосульфата замещаются не только атомы хлора, но и молекулы аммиака. Внешним признаком этого является усиливающийся желтый тон раствора и сильный запах аммиака. Реакция эта усиливается с температурой и, как правило, доходит до конца по схеме:



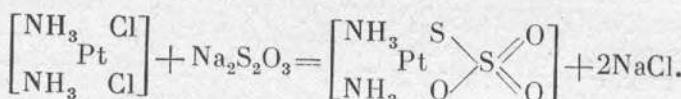
Конечным продуктом является все та же натриевая соль тетратиосульфата платины.

### [Pt2NH<sub>3</sub>·S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] — платодиамминотиосульфат

Продукт такого состава может быть получен при тех же условиях в том случае, если тиосульфатом действовать на соответствующий цисизомер типа соли Пейроне [Pt2NH<sub>3</sub>X<sub>2</sub>], где X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>.

К навеске 0.3 г [Pt2NH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>], растворенной при нагревании в возможно меньшем объеме воды (15—20 мл), добавлялся раствор 0.248 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O в 5 мл, взятый в количестве одной молекулы на каждый атом платины. После тщательного перемешивания раствор несколько желтеет, оставаясь некоторое время совершенно прозрачным, затем постепенно мутнеет, и из раствора выделяется слегка желтоватый порошкообразный осадок.

Реакция протекает по уравнению

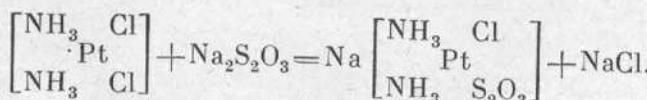


Этот же продукт получается, если брать нитрат Пейроне [Pt2NH<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], только в процессе реакции наблюдается некоторая разница: после прибавления тиосульфата сразу же образуется осадок [Pt2NH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса осадок был проанализирован на содержание в нем платины.

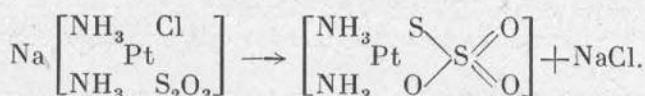
	I	II	III	IV
Найдено % . . . . .	Pt 57.44	57.21	57.12	57.33
Для [Pt2NH <sub>3</sub> ·S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]				
Вычислено % . . . . .	Pt 57.18			

Как было указано выше, при взаимодействии хлорида II основания Рейзе с одной молекулой тиосульфата, образующийся нерастворимый продукт из раствора выделяется сразу, тогда как в случае с солью Пейроне осадок выпадает через небольшой промежуток времени. В этот момент в растворе накапливается промежуточная форма, образовавшаяся по реакции.



Наблюдающееся пожелтение раствора связано со вступлением группы S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> вместо одного атома хлора во внутреннюю сферу комплекса. Положение другого атома хлора существенно отличается от такого же парт-

нера в реакции с солью Рейзе II. Здесь второй атом хлора находится в цисположении к тиосульфатному остатку и поэтому болееочно удерживается, однако все же близость  $S_2O_3^{2-}$  сказывается, так как существует тенденция циклизации у этой группы, что в конечном счете приводит к вытеснению и оставшегося атома хлора по схеме:



По месту второго атома хлора располагается активный атом кислорода циклически замкнувшейся группы  $S_2O_3^{2-}$ .

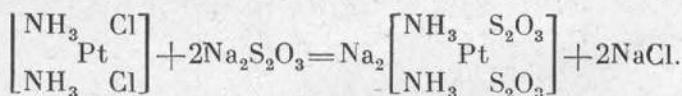
Промежуточный продукт  $\text{Na}[\text{Pt}_2\text{NH}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}]$ , хотя и не является сравнительно прочным соединением, все же, при соблюдении мер предосторожности, может быть выделен из раствора действием соли I основания Рейзе. Состав осадка соответствует  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}]_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ .

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

Учитывая большое трансвлияние тиосульфатных остатков, прочными соединениями оказываются только трансизомеры. Непременным условием для существования тиосульфатного соединения цисконфигурации должно быть наличие амина, прочно связанного с платиной. Оказалось, что в комбинации тиосульфата с аммиаком такое соединение может быть получено.

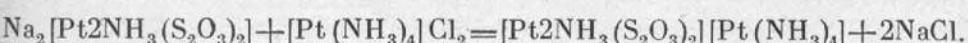
Точная навеска соли Пейроне 0.3 г, растворенная при нагревании в небольшом объеме воды, по охлаждении раствора смешивалась с раствором тиосульфата натрия. Последний был взят в количестве 0.496 г из расчета замещения обоих атомов хлора.

Прибавление половинного количества тиосульфата, как и в случае соли II основания Рейзе, приводит к выделению осадка состава  $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{S}_2\text{O}_3]$ , который при добавлении второй половины раствора тиосульфата нацело растворяется. Уравнение реакции:



Обе тиосульфатные группы в этом соединении располагаются в цисположение друг относительно друга.

Образавшийся продукт из раствора может быть легко выделен в виде трудно растворимой соли при воздействии раствором I основания Рейзе по уравнению:



Осадок представляет собой светожелтый порошок, очень трудно растворимый в воде. Промытый водой, спиртом и эфиrom он высушивался до постоянного веса и анализировался.

	I	II	III	IV
Найдено % . . . . .	Pt 54.44	54.38	—	—
	N —	—	11.34	—
	S —	—	—	17.51
Для $[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$				
Вычислено % . . . . .	Pt 54.46	N 11.72	S 17.89	

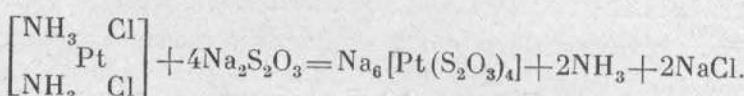
Прибавление к исходному раствору небольшого количества насыщенного раствора едкого калия приводит к реакции двойного обмена. Образующаяся калийная соль состава  $K_2[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$ -цис из раствора выделяется этиловым спиртом в виде желтоватого порошка, очень хорошо растворимого в воде.

Взаимодействие соли Пейроне с большим количеством тиосульфата приводит к резко отличным результатам по сравнению с солью II основания Рейзе.

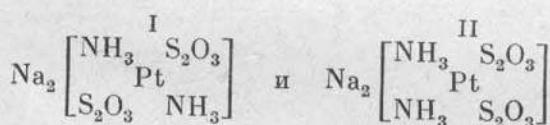
Прибавление вдвое большего против теории количества тиосульфата, необходимого для замещения двух атомов хлора (на 0.3 г Пейроне + 0.992 г тиосульфата), и при небольшом нагревании приводит к заметному выделению аммиака. Нагревание усиливает выделение последнего. Если же тиосульфата взять четырехкратное количество против теории, то выделение аммиака наблюдается и без нагревания.

Опыты многократно проводились при одних и тех же условиях с обеими изомерными формами «нитратов» и «хлоридов» и во всех случаях наблюдалось, что у цисизомера происходит замещение наряду с кислотными остатками и молекул аммиака, в то время как у трансизомера замещаются только атомы хлора, а молекулы аммиака остаются нетронутыми.

Для цисизомера заметно легче протекает реакция по уравнению:



Происходит полная замена внутренней сферы комплексного соединения. Явление это для цисизомера легко объяснимо, если принять во внимание положение молекул аммиака, оказавшихся в трансположении к группам  $S_2O_3^{2-}$ . В этих условиях они оказываются сильно ослабленными (II)



по сравнению с положением (I) у трансизомера. Это и приводит в конце концов к вытеснению их ионами тиосульфата, даже при небольшом избытке последних в растворе.

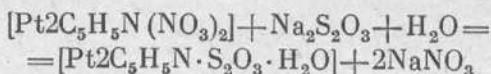
Реакция эта и внешне очень отлична, так как ощущается сильный запах аммиака. Раствор становится интенсивно желтым, как это имеет место в случае взаимодействия тиосульфата с хлороплатинитом калия. Этиловый спирт выделяет желтую маслянистую жидкость. С раствором  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$  сразу образуется желтый хлопьевидный осадок, который закристаллизовывается. Анализ высущенного до постоянного веса осадка показывает, что он образуется только при наличии аниона  $[Pt(S_2O_3)_4]^{6-}$  в растворе.

	I	II	III	IV
Найдено % . . . . .	Pt 36.69	36.41	36.43	—
	S —	—	—	30.24
Для $[Pt(S_2O_3)_4][Pt4SCN_2H_4]$				
Вычислено % . . . . .	Pt 36.44	S 29.92		

$[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$  — платодиширидинаквотиосульфат

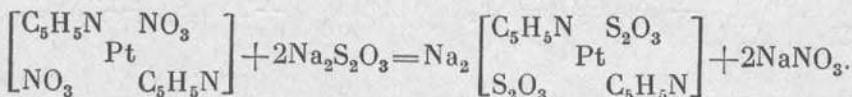
Действие тиосульфата на изомерные формы пиридиновых соединений в основном совпадает с картиной, наблюдаемой на аммиачных цис- и трансхлоридах. Так как платозопиридинхлорид  $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Cl}_2]$  в воде плохо растворяется, то при исследовании я исходил из соответствующего нитратного производного  $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_3)_2]$ , полученного мной путем взаимодействия хлорида с азотнокислым серебром.

Добавление к раствору нитратного соединения тиосульфата, взятого из расчета одной молекулы на каждый атом платины, приводит согласно реакции



к выделению порошкообразного осадка желтого цвета, плохо растворимого в воде.

С двойным количеством тиосульфата реакция идет дальше с замещением обеих групп  $\text{NO}_3^-$  на тиосульфатные остатки по уравнению:



Образующийся в растворе электролит может быть выделен растворами солей  $[\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  в виде соединений  $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}4\text{SCN}_2\text{H}_4]$  и  $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ . Последняя соль получается в виде мелких блестящих чешуек. В воде обе они почти не растворимы.

Анализ этой пиридиново-аммиачной соли следующий.

	I	II	III
Найдено % . . . . .	$\text{Pt}$ 46.35	46.50	—
N. —	—	—	6.52
Для $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 46.43	N 6.66	

Существенная разница наблюдается между нитратными производными соли II основания Рейзе и ее пиридинового аналога при действии избытка тиосульфата. Как отмечалось, молекулы аммиака у соли Рейзе II основания сохраняются при 4—6-кратном против теории количестве взаимодействующего тиосульфата, тогда как при пиридиновом производном  $[\text{Pt}2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_3)_2]$  уже двойное против теории количество тиосульфата при комнатной температуре приводит к вытеснению пиридина, что легко обнаруживается по запаху пиридина. Нагревание может привести к полной замене внутренней сферы на тиосульфатные остатки.

## 6. ОБ АНАЛОГИИ ДЕЙСТВИЯ ТИОСУЛЬФАТА И ТИОМОЧЕВИНЫ НА ИЗОМЕРНЫЕ ФОРМЫ

Взаимодействие солей типа Пейроне с большим количеством тиосульфата приводит к резко отличным результатам по сравнению с солью II основания Рейзе. Двойного, против теории, количества тиосульфата и небольшого нагревания достаточно для полного замещения молекул аммиака у соли Пейроне тиосульфатными остатками.

Более легкая возможность замещения аммиака в случае цисизомеров объясняется тем, что последние находятся в трансположении к группам

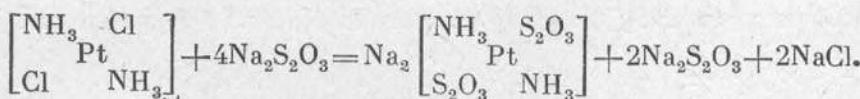
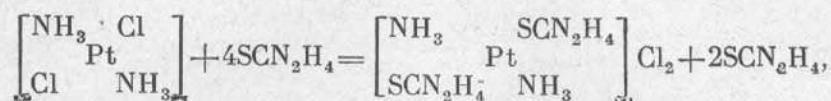
$S_2O_3^{2-}$  и в силу этого являются ослабленными в своей связи с платиной. У трансизомера этого нет.

Именно этим объясняется неравноценность в прочности связи молекул аммиака у изомерных диаммино-дитиосульфатов платины.

Любопытно отметить, что в механизме взаимодействия тиосульфата с изомерными соединениями платины наблюдается полная аналогия с тиомочевиной. Прекрасная тиомочевинная реакция Н. С. Курнакова является и в настоящее время основным средством доказательства изомерии у соединений платины.

Аналогия действия тиомочевины и тиосульфата лучше всего видна из сопоставления их реакций с изомерными формами — солями II основания Рейзе и Пейроне.

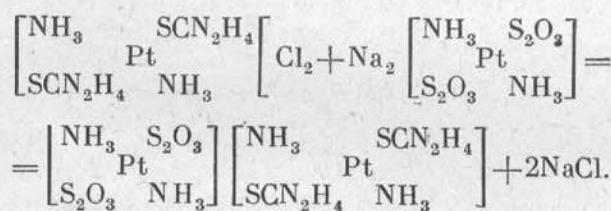
Уравнения реакций для трансизомера:



В случае трансизомера происходит замещение только внутрисферных атомов хлора на тиогруппы. По первой реакции получается смешанный тетрамминхлорид с комплексным катионом.

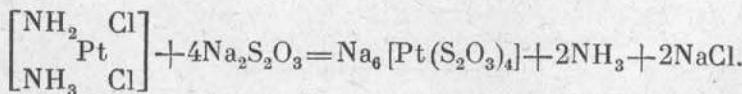
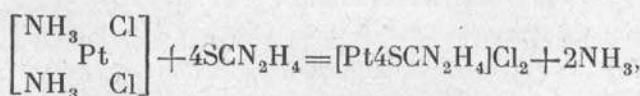
По второй получается натриевая соль диаммино-дитиосульфата с комплексным анионом.

В силу этого обстоятельства продукты реакций могут взаимодействовать между собой по уравнению:



Получается соль смешанного состава. Мономер ее  $\left[ \begin{matrix} NH_3 & S_2O_3 \\ Pt & NH_3 \\ SCN_2H_4 & NH_3 \end{matrix} \right]$  может быть получен одновременным действием тиомочевины и тиосульфата на соль II основания Рейзе, о чем было указано раньше. Получающаяся соль представляет кристаллический продукт желтоватого цвета. В воде она чрезвычайно плохо растворяется.

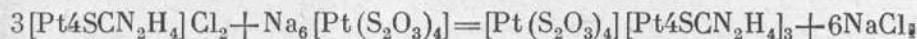
Уравнения реакций для цисизомера:



В этом случае тиогруппы (тиомочевина и  $S_2O_3$ ) нацело замещают внутреннюю сферу комплекса.

Реакции проходят в две стадии: сначала замещаются атомы хлора на тиогруппы, и как только реакция в этой части закончится, молекулы амиака, оказавшиеся в трансположении к тиогруппам и ослабленные этим, также начинают замещаться.

Образовавшиеся продукты реакций могут также между собою взаимодействовать по следующему уравнению:



Получившийся полимер тоже очень трудно растворим в воде.

Соответствующий мономер состава  $[Pt3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$  получается при действии избытка тиомочевины на тиосульфатные соединения платины.

Найденная аналогия в действии тиосульфата и тиомочевины объясняется общностью связи этих заместителей с центральным атомом комплекса — платиной, через атом серы.

Различный характер продуктов, получающихся при действии тиосульфата на изомерные формы, я с успехом использовал для определения характера изомерии у целого ряда соединений.

Хороший результат получается при действии на изомерные формы рассчитанным количеством тиосульфата натрия, взятом в соотношении к платине 1 : 1. В случае амиачного производного получаются два продукта, которые резко отличаются по содержанию в них платины: для цисизомера в этом случае получается соединение состава  $[Pt2NH_3S_2O_3]$ , в нем Pt = 57.18%, для трансизомера  $[Pt2NH_3 \cdot S_2O_3 \cdot H_2O]$  содержание платины много меньше: Pt = 54.32%.

При определении характера изомерии по второму методу я придерживался такой методики. Около 0.1—0.2 г испытуемого вещества насыпал на дно пробирки. Одновременно добавлял примерно тройное по объему количество тиосульфата натрия и около 1—2 мл воды. В пламени газовой горелки при осторожном нагревании осадок растворялся. К горячему еще раствору присыпал небольшое количество поташа для обменной реакции во внешней сфере комплекса, так как калийная форма дает более характерные продукты. Через 5—10 минут к охлажденному раствору приливал  $\frac{3}{4}$  пробирки этилового спирта и тщательно встряхивал. В результате этих операций из растворов выделяются образовавшиеся по рассмотренным выше реакциям продукты.

В случае цисизомера выделяется продукт полного замещения состава  $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$  в виде маслянистой жидкости светлокоричневой окраски, которая постепенно затвердевает.

В случае трансизомера образуется продукт частичного замещения состава  $K_2[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$ . Он выделяется в виде белого кристаллического осадка.

Так же отличаются между собой по форме и цвету кристаллические осадки, образующиеся при взаимодействии продуктов реакции с растворами  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  и  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$ .

По характеру осадка легко решался вопрос о конфигурации испытуемого соединения.

## 7. ПРОДУКТЫ ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ НА ТИОСУЛЬФАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Для установления механизма взаимодействия некоторых аминов (пиридина, амиака, этилендиамина и тиомочевины) на тиосульфатные

производные платины мною были взяты из ранее полученных два соединения следующего состава:  $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$  и  $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$ .

Заранее напрашивалась некоторая аналогия в поведении тиосульфатных соединений с хлороплатинитами при действии на них пиридина и аммиака, т. е. возможность сохранения закономерности Пейроне. Основанием к тому служили те же причины трансвлияния диагональных партнеров. Однако при этом необходимо было установить также влияние координационного заместителя ( $S_2O_3$ ) на выполнение указанной схемы Пейроне, имея в виду сильное трансвлияние иона тиосульфата по сравнению с ионом хлора. В числе выбранных для исследования аминов находятся представители, резко отличающиеся по прочности связи с платиной, а среди них тиомочевина, обладающая также сильным трансвлиянием.

В этой связи можно было ожидать различных комбинаций, осложняющих механизм реакции в случае тиосульфатплатоатов в отличие от хлороплатинитов. Это соображение тем более справедливо, что даже при платинатах действие тиомочевины не укладывается в схему Пейроне, а две внедряющиеся молекулы тиомочевины располагаются относительно друг друга в трансположение.

### Действие пиридина

Растворы солей  $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$  и  $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$  с избытком пиридина длительное время нагревались на водяной бане; при этом исходный желтый цвет раствора остался почти без изменения.

После удаления пиридина в результате испарения из охлажденного раствора добавлением этилового спирта был осажден желтый осадок. Затем он был промыт спиртом и эфиром, высущен до постоянного веса над крепкой серной кислотой в вакуум-экскаторе и проанализирован.

Найдено % . . . . . Pt 39.68; 39.53 S — 25.69; 25.50

Для  $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$

Вычислено % . . . . . Pt 39.23 S 25.77

В отдельно поставленных опытах брался раствор после обработки пиридином и к нему добавлялся раствор  $[Pt_4SCN_2H_4]Cl_2$ . Тотчас же после этого выделялся желтый кристаллический продукт, который анализировался.

Найдено % . . . . . Pt 42.19; 42.44 N — 11.76

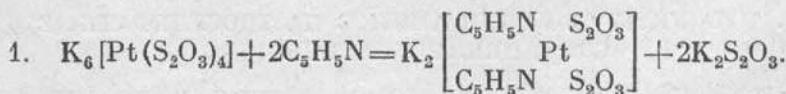
Для  $[Pt(S_2O_3)_2][Pt_4SCN_2H_4]$

Вычислено % . . . . . Pt 42.48 N 12.19

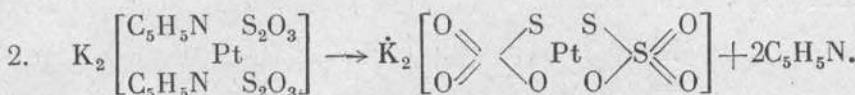
Этим доказывается, что форма с анионом  $[Pt(S_2O_3)_2]^-$  образуется еще в растворе до момента ее выделения в твердом состоянии, причем подобное превращение совершенно одинаково для обоих взятых соединений.

Такое положение могло получиться в результате следующих, протекающих один за другим, процессов.

В первый момент при большом избытке пиридина неизбежно имеет место замещение молекулами пиридина тиосульфатных групп внутренней сферы, расположенных в цисположении, по следующему уравнению:



Образовавшаяся смешанная пиридиново-тиосульфатная форма очень неустойчива, так как молекулы пиридина находятся в трансположении к тиосульфатным остаткам и вследствие этого их связь с платиной сильно ослабляется. Одновременно с этим в комплексной молекуле имеется стремление к замыканию цикла у тиосульфатных групп через кислородные атомы. В результате этих причин при уменьшении избытка пиридина вследствие испарения происходит обратное вытеснение молекул пиридина из внутренней сферы согласно схеме:



Получается тиосульфатплатинит цисконфигурации.

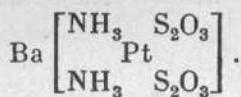
Таким образом выделить соответствующее пиридиново-тиосульфатное соединение цисконфигурации мне не удалось. Наоборот, химический аналог этого соединения трансконфигурации, как это было показано раньше, легко может быть получен.

Такая существенная разница у этих изомерных форм объясняется положением координированных молекул пиридина относительно тиосульфатных остатков.

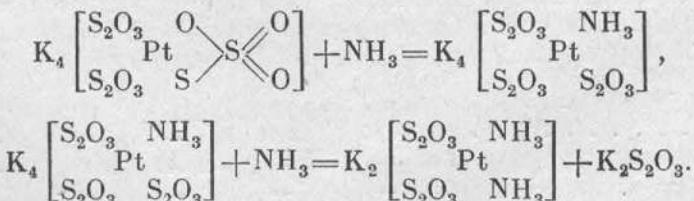
### Действие аммиака

Молекулы аммиака, как более прочно координационно связанные с платиной, могут при некоторых условиях удерживаться во внутренней сфере тиосульфатного комплекса, находясь по отношению друг к другу в дисположении.

Мне удалось выделить такое соединение в виде бариевой соли состава

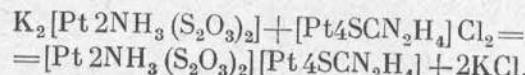


Получается это соединение, если нагревать растворы тех же продуктов:  $K_4[Pt(S_2O_3)_4]$  и  $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$  с насыщенным раствором аммиака на водяной бане. При этом интенсивно желтая окраска исходного раствора несколько ослабевает, раствор остается все время прозрачным. Реакция проходит последовательно:



Механизм действия аммиака аналогичен тому, как это наблюдается на первой стадии с пиридином. Только при взаимодействии  $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$  первая молекула аммиака становится по месту менее прочной кислородной связи. Вторая молекула аммиака, как и в предыдущем случае, становится по месту одной из боковых групп  $S_2O_3$ , расположенных по стороне квадрата, поскольку они в одинаковой степени себя ослабляют.

В результате обработки аммиаком исходного тиосульфатного комплекса в растворе накапляются получившееся аммиачнотиосульфатное соединение и тиосульфат калия. Выделить  $K_2[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$  цисконфигурации в чистом виде путем осаждения спиртом из раствора нельзя, так как одновременно с этим продуктом в осадок в виде маслянистой жидкости выделяется и  $K_2S_2O_3$ ; отделить их друг от друга не представляется возможным. Приходится применять обходный путь. Прежде всего, из такого аммиачного раствора анион этого комплексного соединения может быть выделен в виде аналога соли Магнуса действием соли I основания Рейзе или  $[Pt4SCN_2H_4]Cl_2$  по реакции:



В соли этой, высушеннной до постоянного веса,

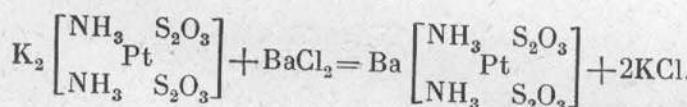
Найдено % . . . . .	Pt	40.86;	40.72;	40.09
Для $[Pt2NH_3(S_2O_3)_2][Pt4SCN_2H_4]$				
Вычислено % . . . . .	Pt	40.96		

Продукт этот кристаллический, светлокремового цвета, в воде трудно растворим, но растворяется в избытке тиосульфата при нагревании.

Получение бариевой соли несколько более хлопотно. Первоначальный раствор с избытком аммиака после охлаждения осаждается хлористым барием. Последний берется в рассчитанном количестве, растворенном в небольшом объеме воды. Небольшими порциями этот раствор добавляется до полного осаждения  $BaS_2O_3$ , который выделяется в виде кристаллического осадка.

Таким образом, из раствора выводится весь свободный тиосульфат, образовавшийся из вытесненных аммиаком внутрисферных тиосульфатных остатков.

Одновременно с этим, введенные ионы бария замещают калий во внешней сфере по уравнению:



Бариевая соль этого состава несколько менее растворима, чем калиевая. После того, как осадок отстоится, почти бесцветный раствор фильтруется, а аммиачный фильтрат, лишенный свободного тиосульфата, обрабатывается большим избытком этилового спирта.

При продолжительном стоянии из раствора выделяются желтоватые пластинки бариевой соли. Отфильтрованный и осторожно высушенный над крепкой серной кислотой осадок при анализе соответствовал:

I	II	III	IV	V	VI
Найдено % . . . . .	Pt 33.27	33.10	—	—	—
Ba	—	—	23.41	23.34	—
N	—	—	—	—	4.42 4.30

Для  $Ba[Pt2NH_3(S_2O_3)_2]$   
Вычислено % . . . . . Pt 33.04 Ba 23.24 N 4.73

Молекулы аммиака и у этого соединения находятся в трансположении к тиосульфатным остаткам и ими ослабляются, поэтому приходится все время создавать избыток аммиака в растворе.

Несоблюдение этих условий может привести к циклизации тиосульфатных групп с вытеснением аммиака из внутренней сферы, как это наблюдалось в случае с пиридином.

По этой же причине нельзя подвергать этот продукт сильному нагреванию.

Все попытки дальнейшего замещения внутрисферных тиосульфатных групп у  $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$  и  $K_4[Pt(S_2O_3)_3]$  на молекулы аммиака успехом не увенчались. Можно было ожидать вытеснения еще одной тиосульфатной группы с образованием трудно растворимого, ранее описанного продукта состава  $[Pt_3NH_3S_2O_3]$ , но ни длительное нахождение в растворе, ни продолжительное нагревание не помогли молекулам аммиака разрушить исключительно прочную связь центрального атома комплекса с атомом серы.

Интересно сопоставить данные электропроводности, полученной бариевой соли цисформы  $Ba[Pt_2NH_3(S_2O_3)_2]$  с ранее выделенным изомером. В приводимой табл. 5 показано изменение молярной электропроводности обеих изомерных форм в зависимости от разбавления, при  $t = 25^\circ C$ .

Таблица 5

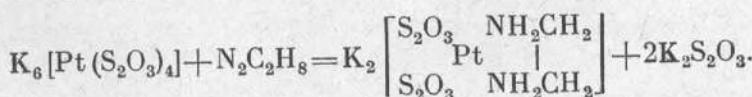
$v$	Ba $\left[ \begin{array}{cc} NH_3 & S_2O_3 \\ & Pt \\ S_2O_3 & NH_3 \end{array} \right]_\mu$	Ba $\left[ \begin{array}{cc} NH_3 & S_2O_3 \\ & Pt \\ NH_3 & S_2O_3 \end{array} \right]_\mu$
500	186.65	—
1000	197.70	—
1500	—	298.59
2000	205.70	309.35
3000	—	323.60
4000	218.47	340.53
6000	—	359.77
8000	229.39	369.15

Из данных таблицы видно, что электропроводность цисизомера сильно отличается от электропроводности трансизомера. Объясняется это тем, что цисизомер является менее устойчивым соединением и постепенно гидролизуется.

### Действие этилендиамина

Как и следовало ожидать, этилендиамин, осуществляющий свою координативную связь посредством двух атомов азота, образует соответствующие производные с платиной еще большей прочности, чем аммиак.

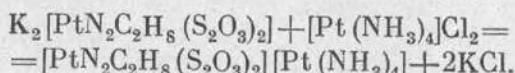
При выполнении опытов с этим реагентом методика сохранилась прежней. И в этом случае раствор, содержащий продукты взаимодействия этилендиамина на тиосульфатные комплексы, имеет менее желтую окраску. Реакция протекает по следующему уравнению:



Молекула этилендиамина присоединяется к атому платины замкнутым циклом, по месту двух тиосульфатных групп. Сам факт замещения рядом стоящих тиосульфатных групп на молекулу этилендиамина является доказательством того, что образующиеся при действии аминов на тиосульфаты платины соединения имеют цисстроение.

Из исходного раствора, после охлаждения, спирт осаждает маслянистую жидкость, которая состоит из смеси тиосульфата калия и частично из образовавшегося продукта. Из спиртового маточника после продолжительного стояния выделяется объемистый осадок, состоящий из бесцветных длинных волокон, очень хорошо растворимых в воде. Осадок, отсогсанный через воронку Гирша, промытый спиртом и эфиром и просушенный над крепкой серной кислотой, имеет кремовую окраску и по данному анализа соответствует  $K_2[PtN_2C_2H_8(S_2O_3)_2]$ .

Водный раствор этого продукта с солью I основания Рейзе образует мелкокристаллический осадок почти белого цвета, очень трудно растворимый в воде. Образование этого осадка идет по реакции:



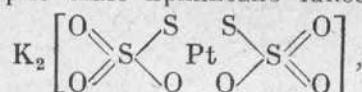
Анализ продукта следующий:

		I	II	III	IV
Найдено %	Pt	52.44	52.68	—	—
	N	—	—	10.92	11.08

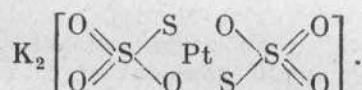
Для  $[PtN_2C_2H_8(S_2O_3)_2][Pt(NH_3)_4]$

Вычислено % Pt: 52.55 N: 11.31

Очень интересным оказывается механизм действия этилендиамина на соединения с двумя тиосульфатными группами состава  $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ . Как было раньше указано, соединения этого состава существуют в двух формах, заметно отличающихся между собой по растворимости, причем более растворимой форме было приписано такое строение:

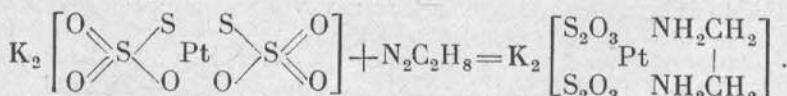


а менее растворимой:



При взаимодействии этилендиамина с хорошо растворимой формой при нагревании раствор остается совершенно прозрачным, и по охлаждении от прибавленного раствора соли  $[Pt_4SCN_2H_4]Cl_2$  сразу выпадает желтый хлопьевидный осадок. При стоянии он превращается в порошок, соответствующий составу  $[PtN_2C_2H_8(S_2O_3)_2][Pt_4SCN_2H_4]$ .

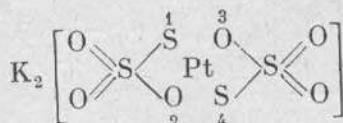
Из этого можно заключить, что анион этого соединения  $[PtN_2C_2H_8 \cdot (S_2O_3)_2]^-$ , где молекула этилендиамина разместилась в крайнем положении, мог получиться по реакции:



Молекула этилендиамина, нарушая слабую кислородную связь, становится по месту атомов кислорода, находящихся в цисположении или в трансположении к атомам серы тиосульфатных групп. При этом, заполняются два координационных места молекулой этилендиамина, а тиосульфатные группы размыкают циклы. Во всех опытах анализировался осадок, полученный от действия тетратиомочевинной соли.

	I	II	III
Найдено % . . . . .	Pt 39.81	40.00	39.69
Для $[PtN_2C_2H_8(S_2O_3)]_2 [PtSCN_2H_4]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 39.87		

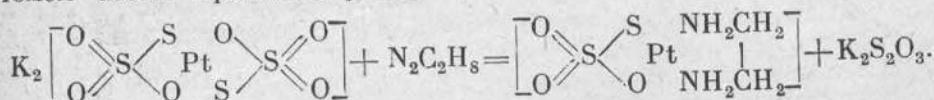
Совершенно отлично действует этилендиамин на трудно растворимую форму. При сливании горячих растворов взаимодействующих продуктов сразу выделяется обильный светло-желтый порошкообразный осадок, который не растворяется и при длительном кипячении. По анализу он очень близко подходит к соединению состава  $[PtN_2C_2H_8 \cdot S_2O_3]$ , которое, повидимому, образуется из соединения состава



путем внутримолекулярной перегруппировки.

Сначала молекула этилендиамина одним концом — атомом азота — становится на место одного из кислородных атомов (например, 3).

Атом серы (4) у тиосульфатной группы теперь с разомкнутым циклом, будучи ослабленным своим транспартнером, отрывается от центрального атома под влиянием циклозамыкания молекулы этилендиамина. Последняя закрепляется во внутренней сфере своим вторым концом — другим атомом азота. Уравнение реакции:



Получается неэлектролит состава  $[PtN_2C_2H_8 \cdot S_2O_3]$ .

Наблюденные явления лишний раз убеждают, что соединение состава  $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$  может существовать в двух изомерных формах.

### Действие тиомочевины

Во всех рассмотренных выше случаях взаимодействующий амин свою связь с центральным атомом комплекса осуществлял через атом азота. При такой связи в молекуле комплекса не возникало каких-либо аномальных явлений (имеется в виду эффект И. И. Черняева).

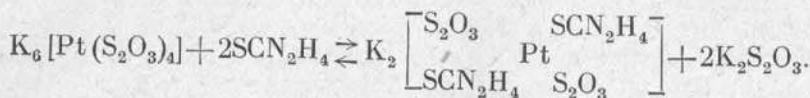
Тиомочевина, наоборот, так же как и тиосульфатные остатки, содержащие атомы серы, проявляет трансвлияние в максимальной степени.

В то время, как амины первого типа  $NH_3$ ,  $C_5H_5N$ ,  $N_2C_2H_8$ , оказавшиеся во внутренней сфере комплекса, способствуют закреплению оставшихся тиосульфатных остатков, тиомочевина положения не меняет.

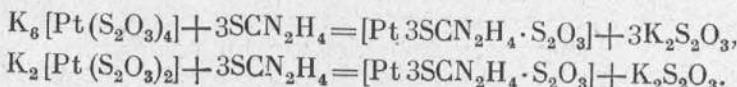
Практически прибавление тиомочевины к раствору любого тиосульфатного комплекса приводит очень быстро сначала к помутнению раствора, а вслед за этим очень скоро из раствора выделяется творожистый осадок, который при продолжительном нахождении в маточнике (несколько суток) закристаллизовывается в длинные призмы желтого цвета. Осадок этот в воде нерастворим. Его состав соответствовал  $[Pt_3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$ .

	I	II	III	IV
Найдено % . . . . .	Pt 36.22	36.28	—	—
S —	—	—	30.41	30.28
Для $[Pt_3SCN_2H_4 \cdot S_2O_3]$			S 29.92	
Вычислено % . . . . .	Pt 36.44			

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: осадок этого состава образуется при любых количественных соотношениях прибавляемой тиомочевины. Сказывается это только на количестве образующегося продукта. Объяснению этого явления поможет рассмотрение равновесного процесса, который протекает при слиянии растворов взаимодействующих продуктов по реакции:



Равновесие озото неустойчиво, поскольку продукт правой части уравнения с одинаковой возможностью может прореагировать как с тиосульфатом, так и с тиомочевиной. В последнем случае вступление третьей нейтральной молекулы во внутреннюю сферу приведет к образованию ненеэлектролита  $[Pt_3SCN_2H_4S_2O_3]$ , а он, будучи нерастворимым, выделится в осадок. Пока в растворе будет сохраняться тиомочевина, реакция будет идти в сторону образования этого осадка. В общем виде осадок образуется по уравнениям:



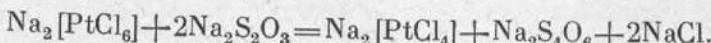
Даже большой избыток тиомочевины и продолжительное нагревание недостаточны, чтобы вытеснить из внутренней сферы последнюю группу тиосульфата.

Из изложенного выше следует, что правило Пейроне применимо также и к тиосульфатным соединениям, с некоторыми отступлениями для координационно менееочно связанных аминов типа пиридина. Тиомочевина же и в данном случае составляет исключение.

## 8. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИОСУЛЬФАТА С СОЛЯМИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Добавление насыщенного раствора тиосульфата натрия к оранжево-желтому раствору соли  $Na_2[PtCl_6]$  почти сразу вызывает изменение исходной окраски, и она становится розоватой.

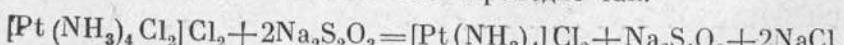
Из такого раствора соль I основания Рейзе немедленно выделяет трудно растворимый осадок зеленой соли Магнуса, что указывает на наличие в растворе иона двухвалентной платины  $[PtCl_4]^-$ . Последний мог образоваться в результате восстановления исходной соли четырехвалентной платины тиосульфатом по реакции:



Тиосульфат натрия в результате этой реакции окисляется до тетратионата.

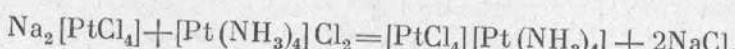
Была взята другая соль четырехвалентной платины — соль Гро  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ . В растворе тиосульфата натрия она очень скоро растворилась, но раствор распространял сильный запах аммиака. Последнее обстоятельство указывает на то, что вслед за вытеснением внутрисферных атомов хлора группами  $S_2O_3$ , в силу изменившейся координационной емкости при восстановлении, начинается вытеснение и молекул аммиака.

Реакция восстановления этой соли проходит так:



Наличие в растворе иона  $[Pt(NH_3)_4]^{+}$  легко обнаруживается, так как от добавления раствора хлороплатинита калия выпадает тот же зеленый осадок соли Магнуса.

Если слить растворы, образовавшиеся при действии тиосульфата на хлороплатинат натрия и соль Гро, то между продуктами их восстановления будет происходить взаимодействие с выделением соли Магнуса по уравнению:



Эти опыты показывают, что получение тиосульфатных соединений с четырехвалентной платиной невозможно.

Реакцию между хлороплатинатом натрия и тиосульфатом я пытался проследить с помощью потенциометра.

Для этой цели 0.1 мол. раствор  $Na_2[PtCl_6]$  титровался 0.2 мол. раствором  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . При комнатной температуре добавление 0.2 мл раствора тиосульфата (из требуемых для восстановления 3 мл) приводит к резкому снижению начального потенциала с 650mV до 250mV. Это значение потенциала так и сохраняется почти без изменения. При добавлении всего количества тиосульфата, требующегося по расчету для полного восстановления платины, потенциал снизился до 190mV.

Нагревание до 75—80° С несколько изменяет картину. Вслед за падением потенциала после добавления свежей порции восстановителя (тиосульфата) наблюдается его постепенный подъем, что указывает на медленный ход процесса восстановления. В эквивалентной точке никакого «скачка» потенциала не обнаруживается.

Реакция заметно усиливается при увеличении действующей массы тиосульфата.

Наблюдаемая картина с изменением потенциала в опытах с нагреванием может быть объяснена следующим: прибавление раствора тиосульфата с более низким потенциалом резко снижает общий потенциал системы, но по мере взаимодействия с четырехвалентной платиной восстановитель расходуется, в силу чего происходит обратное выравнивание потенциала системы. Исходного значения все же при этом не достигается, так как образующаяся при восстановлении соль двухвалентной платины имеет более низкий потенциал.

Как только группа  $S_2O_3^{2-}$  расположится во внутренней сфере комплекса, центральный атом платины осуществляет свою связь с этой группой путем образования совместных электронных пар с атомом серы. Это приводит к резкому смещению электронного облака к центральному атому, что в свою очередь делает возможным переход электронной пары в единичное обладание металлом, т. е. происходит процесс восстановления атома платины.

Потерявшие по одному электрону тиосульфатные остатки взаимно между собой связываются за счет гомеополярной связи между двумя атомами серы в ион тетратионовой кислоты, который во внутренней сфере не удерживается.

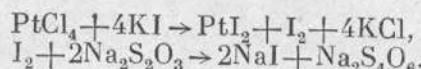
Новая порция тиосульфата не обязательно пойдет на восстановление имеющихся в растворе ионов четырехвалентной платины. Наоборот, скорее всего будет происходить процесс внедрения тиосульфатных остатков во внутреннюю сферу уже восстановленных молекул.

Это предположение основывается на сравнении скорости внедрения групп  $S_2O_3^{2-}$  у  $[PtCl_6]^{4-}$  и  $[PtCl_4]^{2-}$ . В первом случае, о чем можно судить по выравниванию величины потенциала, происходит более медленное взаимодействие, чем во втором. В последнем случае о скорости реакции можно судить по изменению окраски раствора.

Учитывая все указанное выше, реакцию восстановления платины тиосульфатом для количественных определений применить нельзя.

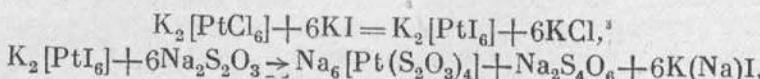
Попытка применения титрованного раствора тиосульфата для объемного метода определения платины была предпринята Петерсоном [10] еще в 1899 г. Значительно позднее ее повторили А. А. Гринберг и Б. В. Птицын [11], однако в обоих случаях, как того и следовало ожидать, результаты оказались отрицательными. Указанные авторы предварительно еще добавляли в исследуемый раствор иодистый калий.

Петерсон титровал без крахмала до появления лимонно-желтого оттенка и принимал, что реакция проходит по уравнению:



Однако исследования Гринберга и Птицына показали, что в этих условиях в растворе свободного иода не обнаруживается.

Скорее всего процесс шел по таким уравнениям:



потому что лимонно-желтая окраска раствора, до которой производилось это титрование в указанных работах, могла получиться только в результате образования иона  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ .

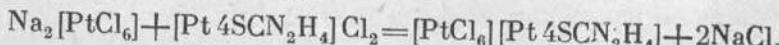
Для сравнения была изучена реакция взаимодействия хлороплатината натрия с тиомочевиной. К насыщенному раствору последней приливался раствор соли  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ . Немедленно из раствора выделяется осадок кирпично-красного цвета, трудно растворимый в воде.

Под микроскопом игольчатые кристаллики собраны в виде веточек или и по внешнему виду очень похожи на соль состава  $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$ . В избытке тиомочевины осадок растворяется, а из раствора по выпариванию выделяются призмочки желтого цвета, которые точно соответствуют составу  $[\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ .

Кирпично-красный осадок, хорошо отмытый и высушенный до постоянного веса, анализировался.

	I	II	III
Найдено % . . . . .	Pt 43.55	43.31	—
N —	—	—	12.7
Для $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 46.66	N 13.39	
Для $[\text{Pt}_2\text{SCN}_2\text{H}_4\text{Cl}_4]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 39.90	N 11.45	
Средний % . . . . .	Pt 43.24	N 12.42	
Для $[\text{PtCl}_6][\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]$			
Вычислено % . . . . .	Pt 43.28	N 12.42	

По составу этот продукт ближе всего подходит к соединению состава  $[\text{PtCl}_6][\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]$ . Образование такого комплекса вполне возможно. Первая половина прибавленного к раствору тиомочевины платината восстанавливается, а атомы хлора внутренней сферы замещаются на молекулы тиомочевины; в результате образуется тетратиомочевинное соединение платины состава  $[\text{Pt}_4\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ , которое и реагирует с новой порцией платината по уравнению:



Последнее соединение, будучи очень трудно растворимым, немедленно выделяется в осадок.

В этом соединении платина находится в обоих видах валентности: в катионе восстановленная — двухвалентная, а в анионе — четырехвалентная.

Из приведенных данных исследования можно с полной уверенностью сказать, что комплексные соединения с тиосульфатом и тиомочевиной может образовывать только двухвалентная платина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schottländer P. An. Chim., 139—140, 200 (1866).
2. Рябчиков Д. И. — Диссертация (1942 г.).
3. Рябчиков Д. И. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР (в печати).
4. Рябчиков Д. И. и Нересовас С. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 100 (1945).
5. Якшин М. М. ДАН СССР, т. XXVIII, № 4 (1940).
6. Черняев И. И. и Якшин М. М. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 17, 29—54 (1944).
7. Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. 1, 69 (1938).
8. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, 5, 118 (1927).
9. Колтгоф И. Применение цветных индикаторов (1928).
10. Peterson H. Z. anorg. Chem., 19, 61 (1899).
11. Гринберг А. А. и Птицын В. В. Изв. Инст. по изучению платины, 12, 119 (1935).

Институт Общей и Неорганической химии АН СССР  
и Кафедра химии Московского Областного  
Педагогического Института.