

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и З. М. НОВОЖЕНЮК

СУЛЬФИТОАММИАЧНЫЕ И СУЛЬФИТОПИРИДИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

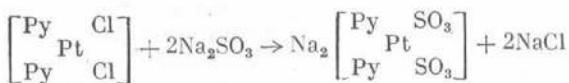
Сообщение III

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНОВЫМИ И АММИАЧНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ**

1. Действие щелочных сульфитов на изомерные диамины платины состава $[PtPy_2Cl_2]$

Исследование реакций взаимодействия сульфитов с пиридиновыми и аммиачными соединениями платины имеет цель установить величину трансвсвязи сульфитогруппы по сравнению с другими заместителями, как, например, хлором и др.

Мы предполагали, что при действии рассчитанного количества сульфита натрия при нагревании на цис-изомер $[PtPy_2Cl_2]$ реакция пойдет следующим образом:

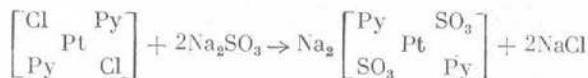


Однако оказалось, что реакция так не идет или если идет, то в очень незначительной степени. Главным же продуктом этой реакции оказался тетрасульфит $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, что говорит о том, что связь платины с пиридином, обычно являющаяся мало прочной, в данном случае оказывается еще более ослабленной вследствие наличия сульфитогруппы, находящихся в транс-положении к молекулам пиридина. Выделение промежуточного продукта цис-дисульфитопиридинплатины оказалось невозможным вследствие наличия указанных выше причин.

М. М. Гурик [1], изучая действие сульфита натрия на изомерные аммиачные соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, также наблюдал образование гомогенного сульфита состава $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$. Кроме того, этот же автор без особого труда получил и цис-диамминдисульфитоплатоат натрия $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$. Повидимому, здесь играет роль различная прочность связи аммиака и пиридина с центральным атомом. Так как прочность

связи аммиака с центральным атомом больше, чем пиридина, то и вытеснение его сульфитогруппой происходит труднее последнего. В связи с этим возможность получения солей типа $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{Am})_2(\text{SO}_3)_2]$ более вероятна для аммиачных изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, чем для пиридиновых $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$.

В случае транс- $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ наблюдается другая картина. В транс-изомере как молекулы пиридина, так и внутрисферные хлоры находятся в одинаковом положении. Нам казалось небезинтересным проследить ход этой реакции на практике. Оказалось, что при действии двух грамм-молекул сульфита натрия на одну грамм-молекулу транс- $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ при нагревании происходит образование соли $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$, имеющей, согласно закономерности трансвлияния, транс-конфигурацию:



Однако при избытке сульфита и длительном нагревании реакция идет дальше, и замещению подвергаются также обе молекулы пиридина, в результате чего получается тетрасульфитоплатоат $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

В только что рассмотренных реакциях наблюдается аналогия в поведении пиридиновых изомеров $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ с аммиачными изомерами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ по отношению к сульфиту натрия [1, 2].

Аналогичные реакции наблюдались Д. И. Рябчиковым [3] при изучении им действия тиосульфата на изомерные аммиачные диаммины платины.

Конфигурация соли $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ была нами установлена при помощи реакции Курнакова, в результате которой мы получили соль $[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]$.

Изучая свойства полученного нами соединения $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ транс-конфигурации, мы установили, что ни ионы калия ни ионы цезия, рубидия и платотетраммина не дают осадка; только ионы серебра и бария образуют малорастворимые соединения с нашим транс-дипиридиндисульфито-ионом. Нам удалось наблюдать также образование свободной кислоты $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$, получающейся в результате обработки транс-дисульфита $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ хлорной кислотой. Образование комплексной кислоты происходит, повидимому, по схеме:



Полученная нами кислота $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ титруется щелочью. На основании проведенных опытов по титрованию этой кислоты и получению ее серебряной и баривой солей нам удалось подтвердить, что она действительно является двухосновной.

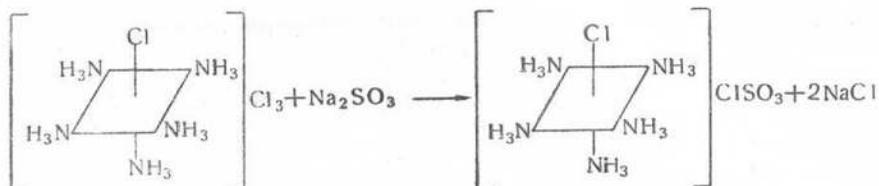
Реакция с тиомочевиной доказывает транс-конфигурацию кислоты $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$, поскольку при этом из подкисленного разбавленной соляной кислотой раствора образуется соль состава $[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$.

Измерение молекулярной электропроводности полученной кислоты $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ дало повышенные результаты, что объясняется большой подвижностью ионов водорода.

2. Действие сульфита натрия на пентаммин Чугаева $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

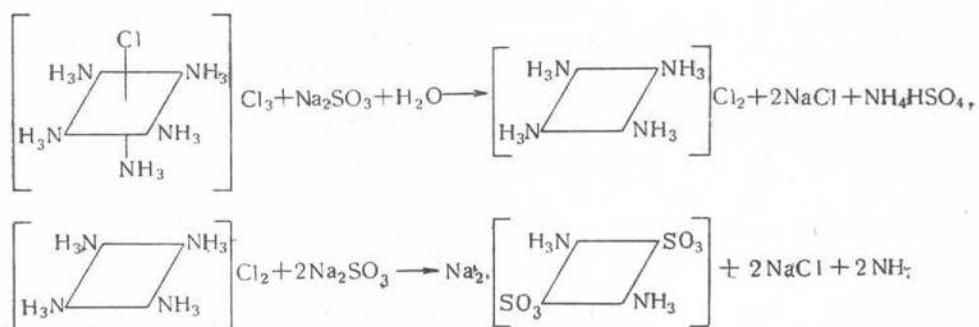
При изучении действия сульфита натрия на пентаммин Чугаева, наблюдалась следующие реакции:

1) Реакция обмена между двумя внешними ионами хлора пентаммина Чугаева и сульфитогруппой с образованием смешанного хлоросульфита:

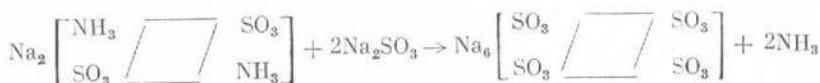


Малорастворимый хлоросульфит быстро выпадает в осадок.

2) Реакция восстановления четырехвалентной платины до двухвалентной, которая проходит, повидимому, с образованием промежуточного продукта — тетрамминплатохлорида $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Последний же при взаимодействии дальше с сульфитом натрия переходит в транс-диамминдисульфитоплатину:



3) Реакция, связанная с дальнейшим вытеснением молекул аммиака из внутренней сферы и образованием соединения $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$:



Различный ход этих реакций находится в большой зависимости от количества взятого сульфита натрия, а также от условий проведения опыта (см. экспериментальную часть).

Рассматривая две последние реакции с точки зрения закономерности трансвлияния, легко понять, что после восстановления четырехвалентной платины до двухвалентной и образования соответствующего тетраммина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ внедрение даже одной сульфитогруппы на место одного из аммиаков уже сопровождается значительным «расшатыванием» второго аммиака, находящегося в транс-положении к вступившей сульфитогруппе, и замещением его на вторую сульфитогруппу с образованием транс-диамминдисульфитоплатоата $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$. При избытке сульфита натрия происходит вытеснение и последних молекул аммиака, в результате чего образуется тетрасульфитоплатоат $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

Транс-конфигурация соединения $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$ была доказана нами реакцией с тиомочевиной. Диамминдисульфитоплатоат натрия был охарактеризован в виде платотетрамминового производного $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие сульфита натрия на транс-дициридинихлороплатину $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$

Предполагая, что реакция пойдет с образованием дисульфитодициридинплатоата $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$, мы брали количество сульфита, равное 2 г-мол на 1 г-мол соединения $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$. Для этого к 1,5 г соли $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ и 15 мл воды прибавлялся избыток насыщенного раствора сульфита натрия в указанном выше количестве. Однако при длительном стоянии на холода и даже при перемешивании смеси при помощи механического встряхивания сосуда с реакционной смесью в течение нескольких часов не наблюдалось каких-либо изменений. При слабом нагревании смеси на водяной бане происходит образование небольшого белого осадка, примешанного к исходной соли. При этом наблюдается запах выделяющегося пиридина. Образующийся осадок представляет собой бесцветные иглы, нерастворимые в воде. По этим признакам он напоминает собой обычный тетрасульфит $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

Если же на 1 г-мол $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ взять 4 г-мол и больше сульфита натрия, то при нагревании реакционной смеси дициридинихлорид полностью переходит в $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$. Это подтверждают данные анализа полученного вещества:

0,1164 г вещества	дали	0,0342 г Pt
0,1327 г	»	0,0385 г Pt
0,1164 г	»	0,1628 г BaSO_4
0,1327 г	»	0,4832 г BaSO_4
0,1039 г	»	0,0665 г Na_2SO_4

Найдено: Pt — 29,38; 29,01%; S — 19,21; 18,98%; Na — 20,73%
Вычислено для $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Pt — 29,09%; S — 19,09%; Na — 20,55%

Данные по измерению молекулярной электропроводности, полученные В. М. Езучевской, подтверждают формулу $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, поскольку полученные цифры соответствуют семионному электролиту:

$t = 25^\circ$

v	1000	2000	4000 л/моль
μ	685,14	742,88	797,76 $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$

2. Действие сульфита натрия на транс-дициридинихлороплатину $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$

4 г транс-[PtPy_2Cl_2] помещались в коническую колбочку; прибавлялось 15 мл насыщенного раствора свежеприготовленного сульфита натрия и 40 мл воды. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане около 2 час., при этом часть исходной соли растворялась. Затем было прибавлено еще 15 мл насыщенного раствора сульфита натрия и смесь снова нагревалась на водяной бане до полного растворения взятой соли. Во время реакции образовывалось незначительное количество кристаллов $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, которые отфильтровывались, а к полученному раствору постепенно прибавлялся при помешивании этиловый спирт до полного осаждения образовавшейся соли. При этом выпадает обильный белый осадок,

состоящий из длинных игл, легко растворимых в воде. После трехкратного переосаждения и промывания осадка декантацией спиртом удается получить соль в достаточно чистом состоянии. Выход ее составляет примерно 40—50% взятого $[PtPy_2Cl_2]$. Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0,0995 г вещества дали 0,0252 г Pt
0,0865 г » » 0,0218 г Pt
0,1234 г » » 0,0307 г Pt
0,1424 г » » 0,0360 г Pt
0,1294 г » » 0,0329 г Pt
0,1200 г » » 0,0300 г Pt
0,1392 г » » 0,0357 г Pt
0,0968 г » » 0,0613 г $BaSO_4$
0,0891 г » » 0,0559 г $BaSO_4$
0,1443 г » » 0,0909 г $BaSO_4$
0,1429 г » » 0,0925 г $BaSO_4$
0,1392 г » » 0,0868 г $BaSO_4$
0,0995 г » » 0,1173 г Na_2SO_4
0,0865 г » » 0,0163 г Na_2SO_4
0,1234 г » » 0,0224 г Na_2SO_4
0,1294 г » » 0,0249 г Na_2SO_4
0,1200 г » » 0,0228 г Na_2SO_4
0,0844 г » » 0,0213 г Na_2SO_4
0,3736 г » потеряли 0,1012 г H_2O при 100°
0,006958 г » дали 0,21 мл N_2 при $p = 751$ мм и $t = 20^\circ$
0,008075 г » » 0,225 мл N_2 при $p = 756$ мм и $t = 20^\circ$

Найдено: Pt — 25,33; 25,21; 24,88; 25,28; 25,47; 25,00; 25,60%; S — 8,69; 8,66; 8,62; 8,92; 8,56%; Na — 5,64; 6,06; 5,88; 6,23; 6,05; 5,91%; H_2O — 27,06; 27,10% (результаты анализа, проведенного Л. Г. Елициуром); N — 3,35; 3,12%

Pt : S : Na = 1 : 2,08 : 2,03

Вычислено для $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$: Pt — 25,18%; S — 8,27%; Na — 5,93%; H_2O — 27,88%; N — 3,61%

Данные по измерению молекулярной электропроводности соединения $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$, полученные В. М. Езучевской, оказались следующими:

$t = 25^\circ$

v	500	1000	2000	4000 л/моль
μ	214,6	224,2	228,8	$234,0 \text{ om}^{-1} \text{ см}^2$

Эти цифры вполне соответствуют данным для электропроводности трехионного электролита. Температура разложения $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$ равна 250° . Соединение $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$ охарактеризовано нами также в виде серебряной соли $Ag_2[PtPy_2(SO_3)_2]$, которая представляет собой белый порошок, труднорастворимый в воде. Его анализ дал следующие результаты:

0,0514 г вещества дали 0,0139 г Pt
0,0694 г » » 0,0187 г Pt
0,0606 г » » 0,0382 г $BaSO_4$
0,006768 г » » 0,28 мл N_2 при $p = 733$ мм и $t = 19^\circ$

Найдено: Pt — 27,04; 26,92%; S — 8,62%; N — 4,19%

Вычислено для $Ag_2[PtPy_2(SO_3)_2]$: Pt — 26,74%; S — 8,78%; N — 3,84%

Дипиридиндисульфитоплатоат $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$ дает с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $CsCl$, KCl и $RbCl$ настолько легкорастворимые соли, что выделить их из раствора в чистом состоянии не представляется возможным.

Для определения конфигурации соли $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$ нами была проведена реакция Курнакова.

Анализ полученного хлорида $[PtPy_2(Thio)_2]Cl_2$ дал следующие результаты:

0,0825 г вещества дали 0,0282 г Pt
0,1077 г » » 0,0869 г $BaSO_4$
0,006793 г » » 0,87 мл N_2 при $p = 756$ мм и $t = 19^\circ$

Найдено: Pt — 34,48%; S — 11,08%; N — 14,41%

Вычислено для $[PtPy_2(Thio)_2]Cl_2$: Pt — 33,86%; S — 11,12%; N — 14,58%

Если к раствору $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2]$, даже самому разбавленному, прибавить на холода хлорной кислоты, то тотчас выпадает красивый шелковистый осадок белого цвета, под микроскопом представляющий собой разветвленные большие иглы.

Наши опыты показали, что не обязательно действовать хлорной кислотой на раствор уже выделенной чистой соли $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 12H_2O$, но можно действовать хлорной кислотой прямо на раствор, полученный после растворения транс-дициридинихлороплатины $[PtPy_2Cl_2]$ в сульфите натрия. Хотя этот раствор и содержит примеси Na_2SO_3 и $NaCl$, однако оказывается, что и из такого раствора осаждается также достаточно чистое соединение, сравнительно мало растворимое в холодной воде, представляющее собой комплексную дисульфитодициридинплатиновую кислоту состава $H_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$. Эта же кислота может быть получена также и действием соляной кислоты на $Na_2[PtPy_2(SO_3)_2]$, однако в этом случае получающийся продукт оказывается менее чистым. Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0,0968 г вещества дали 0,0344 г Pt
0,0850 г » » 0,0301 г Pt
0,1404 г » » 0,0490 г Pt
0,1013 г » » 0,0368 г Pt
0,0929 г » » 0,0333 г Pt
0,1209 г » » 0,0430 г Pt
0,0949 г » » 0,0337 г Pt
0,0911 г » » 0,0769 г $BaSO_4$
0,0892 г » » 0,0767 г $BaSO_4$
0,1209 г » » 0,1053 г $BaSO_4$
0,005724 г » » 0,29 мл N_2 при $p = 795$ мм и $t = 20^\circ$
0,008873 г » » 0,43 мл N_2 при $p = 753$ мм и $t = 20^\circ$

Найдено: Pt — 35,23; 35,48; 34,97; 35,67; 35,84; 35,51; 35,50%; S — 11,60; 11,81; 61,92%; N — 5,57; 5,44%; H_2O — 7,05; 7,44; 6,98% (найдено по методу Елицера)

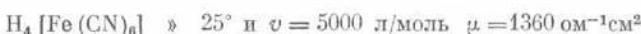
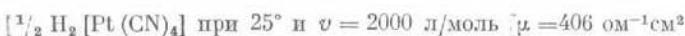
Вычислено для $H_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$: Pt — 35,27%; S — 11,58%; N — 5,06%; H_2O — 6,51%
Pt : S : N = 1 : 2,00 : 2,10

При определении кристаллизационной воды в $H_2[PtPy_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$ встретились трудности, а именно: при сушении вещества до постоянного веса в сушильном шкафу при 100—110° оно убывает в весе примерно на 16%, а двум молекулам воды соответствует 6,51%. Повидимому, это можно объяснить началом разложения вещества, хотя температура полного разложения этой кислоты довольно высокая — она достигает 250°. В связи с этим навеска вещества сушилась над серной кислотой в вакуум-экскаторе до постоянного веса, для чего понадобилось 17 дней, и все же это не дало хороших результатов, что видно из следующих цифр: 0,1508 г вещества потеряли в весе 0,0079 г H_2O , что составляет 5,24% вместо 6,51%, вычисленных по теории для двух молекул воды. При определении воды по методу А. Г. Елицера получаются несколько завышенные результаты, что видно из приведенных выше данных.

Измерение (В. М. Езучевской) молекулярной электропроводности дало следующие результаты:

	$t = 25^\circ$		
v	1000	2000	4000 л/моль
μ	719,6	731,2	$734,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

Как видно из этих величин, их нельзя сравнивать с данными электропроводности обычного трехионного комплексного электролита. В данном случае электропроводность нашей комплексной кислоты превышает примерно в три раза электропроводность трехионного электролита при тех же разведениях. Большую величину электропроводности полученной комплексной кислоты можно объяснить большой подвижностью ионов водорода. Примерно такой же электропроводностью обладают и такие комплексные кислоты, как, например [4]:



Для определения конфигурации $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ была проведена реакция Курнакова. В этом случае так же, как и в случае соли $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$, получается соединение $[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$, что указывает на транс-строение комплексной кислоты. Анализ полученного тиомочевинопиридинового хлорида дал такие результаты:

0,0816 г вещества дали 0,0277 г Pt			
0,0816 г	»	»	0,0659 г BaSO_4
0,008143 г	»	»	1,00 мл N_2 при $p = 756 \text{ мм}$ и $t = 23^\circ$

Найдено: Pt — 33,94%; S — 11,09%; N — 13,56%

Вычислено для $[\text{PtPy}_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$: Pt — 33,86%; S — 11,12%; N — 14,58%

С азотнокислым серебром, а также с хлористым барием $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ дает белые мелкокристаллические осадки, трудно растворимые в воде. Соединение $\text{Ag}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ образуется путем полного обмена водородов комплексной кислоты на ионы серебра. Свежеприготовленная серебряная соль белого цвета, но со временем принимает сиреневый оттенок, что указывает, повидимому, на некоторую светочувствительность этой соли.

Анализ $\text{Ag}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ дал следующие результаты:

0,0945 г вещества дали 0,0257 г Pt			
0,0945 г	»	»	0,0583 г BaSO_4
0,006996 г	»	»	0,23 мл N_2 при $p = 759 \text{ мм}$ и $t = 21^\circ$

Найдено: Pt — 26,20%; S — 8,47%; N — 3,68%

Вычислено для $\text{Ag}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$: Pt — 26,74%; S — 8,78%; N — 3,84%

Анализ соли, полученной обменным разложением нашей комплексной кислоты с хлористым барием, дал следующие результаты:

0,1084 г вещества дали 0,081 г BaSO_4			
0,1013 г	»	»	0,0293 г Pt
0,008593 г	»	»	0,33 мл при $p = 753 \text{ мм}$ и $t = 21^\circ$

Найдено: Pt — 28,94%; S — 10,29%; N — 4,27%

Вычислено для $\text{Ba}[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$: Pt — 30,00%; S — 9,85%; N — 4,30%

Процент платины получается несколько заниженным, повидимому, вследствие сложности выполнения анализа, который проводился по методу П. Т. Клеве [5].

3. Действие сульфита натрия на пентаммин Чугаева [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃

В отличие от всех предыдущих поставленных нами опытов, в которых изучалось взаимодействие соединений двухвалентной платины с теми или иными сульфитами, в этом разделе мы даем описание исследования процесса взаимодействия соли четырехвалентной платины (пентаммина Чугаева) с сульфитом натрия.

К 1 г хлоропентамминплатехлорида, растворенного в 10 мл воды, прибавлялся свежеприготовленный сульфит натрия в количестве 1 г-мол на 1 г-мол исходной платиновой соли для замещения только одного внутрисферного хлора на сульфитогруппу. Уже на холода выпадает обильный, чуть желтоватый порошкообразный осадок, плохо растворимый в воде. Анализ воздушно-сухого, полученного таким образом вещества дал следующие результаты:

0,0895 г вещества	дали	0,0400 г Pt
0,1034 г	»	0,0465 г Pt
0,1425 г	»	0,0647 г Pt
0,1425 г	»	0,0770 г BaSO ₄
0,0915 г	»	0,0491 г BaSO ₄
0,004545 г	»	0,67 мл N ₂ при p = 747 мм и t = 19°
0,007719 г	»	1,12 мл N ₂ при p = 750 мм и t = 21°

Найдено: Pt — 44,70; 44,98; 45,39%; S — 7,42; 7,37%; N — 16,36; 16,06%
Вычислено для [Pt(NH₃)₅Cl]ClSO₃: Pt — 45,26%; S — 7,41%; N — 16,32%

Если брать некоторый избыток сульфита натрия, то вначале, на холода, реакция идет так же, как и в только что рассмотренном случае. Однако после подогревания реакционной смеси происходит растворение образовавшегося вещества [Pt(NH₃)₅Cl]ClSO₃ и постепенное образование другого осадка Na₆[Pt(SO₃)₄] в виде тонких, белых длинных игл, плохо растворимых в воде.

Когда соль [Pt(NH₃)₅Cl]ClSO₃ растворилась, раствор после охлаждения был отфильтрован от небольшого количества образовавшегося тетрасульфитоплатоата натрия Na₆[Pt(SO₃)₄] и оставлен до следующего дня. На другой день из раствора выпали белоснежные кристаллы в виде табличек со срезанными углами, легко растворимые в воде.

Данные анализа полученного таким образом вещества, а также платотетрамминового его производного дают нам право высказать предположение, что в данном случае происходит восстановление платины до двухвалентного состояния и образование соли Na₂[Pt(NH₃)₂(SO₃)₂] · 6H₂O.

Проведенный анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0,0914 г вещества	дали	0,0324 г Pt
0,0763 г	»	0,0273 г Pt
0,0875 г	»	0,0318 г Pt
0,0889 г	»	0,0784 г BaSO ₄
0,0693 г	»	0,0584 г BaSO ₄
0,0914 г	»	0,0242 г Na ₂ SO ₄
0,0896 г	»	0,0250 г Na ₂ SO ₄
0,1009 г	»	потеряли 0,0190 г H ₂ O при 100—105°

Найдено: Pt — 35,34; 35,79; 36,34%; S — 12,12; 11,56%; Na — 8,57; 8,63%; H₂O — 19,63%

Вычислено для Na₂[Pt(NH₃)₂(SO₃)₂] · 6H₂O: Pt — 35,92%; S — 11,80%; Na — 8,46%; H₂O — 19,87%

Выход соли составляет около 65% теории.

Такое же соединение было синтезировано М. М. Гуриным [6] обработкой сульфитом натрия цис-диамминихлороплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. При помощи реакции Курнакова мы доказали, что полученное нами соединение $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет транс-конфигурацию. Анализ образовавшегося при этом соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$ дал следующие результаты:

0,0760 г вещества дали 0,0332 г Pt
0,00714 г » » 1,61 мл N_2 при $p = 759$ мм и $t = 20^\circ$

Найдено: Pt — 43,65%; N — 18,25%
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$: Pt — 43,15%; N — 18,58%

Чтобы убедиться в том, что полученная нами из пентаммина Чугаева соль $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тождественна с солью, полученной М. М. Гуриным, мы воспроизвели его опыты. Внешний вид получаемой соли, кристаллическое строение, а также анализ как самой натриевой соли, так и ее тетрамминового производного, полностью подтверждают состав комплексного иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$. Анализ натриевой соли дал следующие результаты:

0,1010 г вещества дали 0,0357 г Pt
0,1065 г » » 0,0377 г Pt
0,1010 г » » 0,0261 г Na_2SO_4
0,1065 г » » 0,0278 г Na_2SO_4

Найдено: Pt — 35,32; 35,39%; Na — 8,86; 8,45%
Вычислено для $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Pt — 35,92%; Na — 8,46%

Анализ платотетрамминового производного дал следующие результаты:

0,0714 г вещества дали 0,0403 г Pt
0,1048 г » » 0,0597 г Pt
0,0681 г » » 0,0383 г Pt
0,0817 г » » 0,0564 г BaSO_4
0,0946 г » » 0,0644 г BaSO_4

Найдено: Pt — 56,44; 56,98; 56,39; S — 9,56%; 9,35%
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Pt — 56,69%; S — 9,30%

При действии избытка сульфита натрия на пентаммин Чугаева и при достаточно длительном нагревании получается тетрасульфитоплатоат натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, что также было подтверждено как данными анализа, которые мы здесь для краткости не приводим, так и внешним видом кристаллов натриевого тетрасульфита.

ВЫВОДЫ

1. Исследование взаимодействия сульфита натрия с цис- и транс-изомерами $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ и с пентаммином Чугаева еще раз подтвердило, что сульфитогруппа обладает большим трансвлиянием.

2. Показано, что при действии сульфита натрия на цис-изомер $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ получается главным образом тетрасульфитоплатоат натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, а при действии того же сульфита на транс-изомер образуется соединение $\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2]$ транс-конфигурации.

3. Показано таким образом, что сульфитогруппа по отношению к изомерным диаминам двухвалентной платины ведет себя так же, как обладающие сильным трансвлиянием тиомочевина и тиосульфатная группа.

4. Показано, что при действии хлорной кислоты на полученный авторами настоящего исследования транс-дипиридиндисульфитоплатоат

$\text{Na}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образуется кислота состава $\text{H}_2[\text{PtPy}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющая транс-конфигурацию.

5. Изучено действие сульфита натрия на пентаммин Чугаева $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$. Показано, что при действии сульфита натрия на пентаммин Чугаева на холода происходит реакция обмена между двумя внешнесферными хлорами пентаммина с одной сульфитогруппой с образованием хлорсульфита состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{ClSO}_3$. При действии же избытка сульфита натрия на пентаммин Чугаева, при нагревании, происходит восстановление четырехвалентной платины до двухвалентного состояния с последующим образованием соли $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющей транс-конфигурацию.

6. Показано, что при дальнейшем действии избытка сульфита натрия на пентаммин Чугаева и при достаточно длительном нагревании происходит вытеснение всех молекул аммиака из внутренней сферы и образование тетрасульфитоплатоата натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

Поступило в редакцию

1 декабря 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гурии. ДАН СССР, 1945, 50, 201.
2. М. М. Гурии. ДАН СССР, 1945, 50, 205.
3. Д. И. Рябчиков. ДАН СССР, 1940, 28, № 3, 231.
4. Мелиог. A comprehensive treat. inorg. theor. chem., 1930, X, 320.
5. П. Т. Клеве. Перевод с английского И. И. Черняева. Изв. Ин-та платины, АН СССР, 1931, 8, 174.
6. М. М. Гурии. ДАН СССР, 1945, 50, 209.