

В. В. ЛЕВЕДИНСКИЙ и З. М. НОВОЖЕНЮК

О КОМПЛЕКСНЫХ СУЛЬФИТОСОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Первые работы по изучению комплексных сульфитных соединений платины были опубликованы около 100 лет назад. Сюда можно отнести главным образом исследования Бирбаума [1—3] по получению смешанных комплексных сульфитохлоридов и гомогенных сульфитосолей платины, а также работу Литтона и Шнейдермана [4], впервые описавших тетрасульфитоплатоат натрия и аммония. Сульфитоаммиачные соединения изучались несколько позже, главным образом П. Т. Клеве [5]. Надо отметить, что как работы Клеве, так и работы указанных выше авторов по изучению комплексных сульфитов платины имеют в основном чисто препаративный характер.

Только работы русских ученых, выполненные главным образом в последние десятилетия, являются более углубленными исследованиями этого интересного класса комплексных соединений. К ним следует отнести прежде всего работу Л. А. Чугаева и С. Е. Красикова [6]. Эти авторы изучали возможность расщепления тетраммина двухвалентной платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ сернистой кислотой. В результате исследований ими были получены два ряда сульфитоаммиачных солей: $Me_2[Pt(NH_3)_2ClSO_3]_2$ и $Me_2[Pt(NH_3)_2(SO_3)_2]$.

В 1911 г. И. И. Остромысленский и А. Г. Бергман [7] синтезировали очень интересное соединение, содержащее во внутренней сфере четыре различных заместителя $[(CIPy)(HSO_3NH_3)Pt]$, а С. А. Борисов-Потопкий [8] в 1939 г. получил единственное до сих пор известное сульфитное соединение четырехвалентной платины $[Pt4NH_3(SO_3)_2]$. Наиболее подробными исследованиями, посвященными сульфитоаммиачным соединениям платины, являются работы М. М. Гурина [9], опубликованные в 1945 г.

В 1950 г. была опубликована работа Д. И. Рябчикова и Н. Б. Любимовой [10], в которой указанные авторы изучали взаимодействие различных сульфитов с комплексными соединениями двухвалентной платины и получили некоторые новые сульфитные соединения. По их мнению, сульфитогруппа занимает преимущественно одно координационное место.

Однако во всех указанных работах вопрос о характере и относительной прочности связи сульфитогруппы с центральным атомом платины, а также о силе ее трансвлияния не получил достаточно полного освещения.

Из литературных данных по сульфитным соединениям платины известно, что сульфитогруппа может занимать как одно, так и два координационных места во внутренней сфере комплексного соединения. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая [11] при изучении сульфитных

соединений родия показали, что во внутренней сфере может находиться также и группа SO_3Me , в частности SO_3Na . Мало того, в литературе имеется пример [7], когда во внутренней сфере сульфитосолей может находиться также и занимающая одно координационное место группа SO_3H . Наши исследования подтвердили это наблюдение. Такое разнообразие типов сульфитных остатков и группы в комплексных соединениях платины уже само по себе представляет большой научный интерес.

В настоящей работе мы поставили целью проследить относительную прочность связи этих типов сульфитных остатков с центральным атомом платины и исследовать также силу их трансвлияния. Конкретно, мы прежде всего исследовали прочность связи сульфитогруппы SO_3 с центральным атомом платины на примере взаимодействия тетрасульфитоплатоата калия $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с соляной кислотой, а также исследовали силу трансвлияния SO_3 -группы. В соединениях типа $\text{Me}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ каждая сульфитогруппа занимает одно координационное место и осуществляет, повидимому, связь с платиной через серу.

Если сравнивать силу трансвлияния группы SO_3 с трансвлиянием тиосульфитного остатка и тиомочевины, т. е. таких внутрисферных заместителей, которые связаны с центральным атомом также через серу, то можно видеть, что трансвлияние тиомочевины больше трансвлияния группы S_2O_3 , а последней — больше, чем трансвлияние группы SO_3 . Что касается более высокого трансвлияния группы S_2O_3 и ее большей координационной ценности по сравнению с группой SO_3 , то это положение может быть иллюстрировано следующими примерами.

Как известно, цис- и транс-диаммины двухвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ реагируют как с тиосульфатом, так и с сульфитом натрия. Цис-изомер, согласно данным Д. И. Рябчикова [12], реагирует с тиосульфатом уже на холода с образованием соли $\text{Me}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, тогда как с сульфитом эта реакция при указанных условиях не идет даже при избытке реактива.

Значительно труднее протекает реакция действия сульфита и тиосульфата натрия на транс-диамминхлорид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Здесь наблюдается та же картина, а именно: тетрасульфитоплатоат получается значительно труднее, чем соответствующий тетратиосульфат. Эти примеры ясно свидетельствуют о том, что трансвлияние группы S_2O_3 больше по сравнению с трансвлиянием группы SO_3 , а также о том, что координационная «ценность» группы S_2O_3 больше, чем группы SO_3 . Чем же можно объянить тот факт, что группа S_2O_3 имеет большее трансвлияние, чем группа SO_3 ? Это явление с точки зрения А. А. Гринберга [13] объясняется тем, что признаком, характеризующим большую транс-активность, является наличие более сильных восстановительных свойств у отдельных групп. А. А. Гринберг проводит, таким образом, параллель между силой трансвлияния и восстановительными свойствами аддента. Далее А. А. Гринберг полагает, что все молекулы или атомные группы, которые содержат неиспользованные «резервные» электроны, могут смещать эти электроны в направлении электронной системы центрального иона и тем самым обуславливать смещение центра тяжести отрицательных зарядов в направлении группы, стоящей в транс-положении к координированному заместителю. С этой точки зрения транс-активность заместителя должна быть тем больше, чем сильнее выражены его восстановительные свойства.

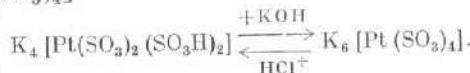
Исходя из этого положения можно допустить, что транс-активность группы S_2O_3 должна быть больше, чем транс-активность группы SO_3 , потому что восстановительные свойства тиосульфатов выше, чем сульфитов.

При исследовании реакции взаимодействия тетрасульфитоплатоата калия $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с соляной кислотой нам удалось проследить, что

при прибавлении очень небольшого количества разбавленной соляной кислоты на холода к тетрасульфитоплатоату происходит прежде всего следующая реакция:

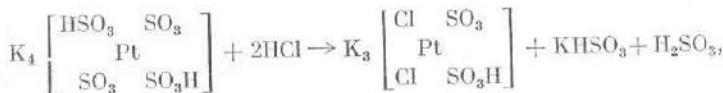


т. е. происходит вхождение ионов водорода во внутреннюю сферу комплекса с образованием двух кислых сульфитогрупп. Состав и координационная формула полученного таким образом соединения были подтверждены нами помимо химического анализа также измерением молекулярной электропроводности и проведением реакции ионного обмена с тетраминиплатохлоридом $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, в результате чего было получено соединение состава $[Pt(NH_3)_4]_2 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$. Кроме того, мы изучили действие щелочи на полученное соединение $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$. Нам хотелось проверить возможность обратного отщепления водородных ионов из внутренней сферы. Оказалось, что соль $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ хорошо титруется щелочью, в результате чего образуется исходный тетрасульфитоплатоат $K_6 [Pt(SO_3)_4]$



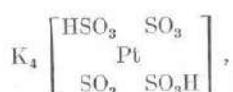
Конфигурацию соединения $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ нам удалось установить лишь косвенным путем, а именно, таким образом. Мы наблюдали, что если на $K_6 [Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$ действовать избытком концентрированной соляной кислоты на холода (а не разбавленной, как это указывалось выше), то образуется соединение состава $K_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]$. Таким образом, указанное выше соединение $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ является, повидимому, промежуточным продуктом при получении соли $K_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]$ из тетрасульфитоплатоата $K_6 [Pt(SO_3)_4]$. Охарактеризовав дихлоросульфитобиссульфит $K_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]$ в виде его тетраминового производного $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$ и изучив реакцию последнего с этилендиаммином (см. ниже стр. 92), мы пришли к заключению, что соль $K_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]$ имеет цис-строение, поскольку в нем два хлора замещаются одной молекулой этилендиаммина.

Нам кажется, что если рассматривать по стадиям получение этого дихлорида из $K_6 [Pt(SO_3)_4]$, то соединение $K_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]$ может получиться цис-строяния только при условии транс-строяния вышеуказанного промежуточного соединения $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ согласно схеме

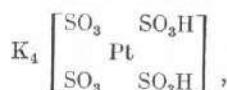


и что группа SO_3H имеет большее трансвлияние, чем группа SO_3 .

Рассмотрим сначала реакцию образования соли $K_4 [Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$. При действии соляной кислоты на тетрасульфитоплатоат $K_6 [Pt(SO_3)_4]$ в первую очередь какая-то одна из сульфитогрупп втягивает во внутреннюю сферу ион водорода, превращаясь, таким образом, в группу SO_3H . Если транс-влияние образовавшейся группы SO_3H будет больше транс-влияния группы SO_3 , то естественно, что первая будет ориентировать другую группу SO_3H в транс-положение к себе, в результате чего образуется транс-тетрасульфит состава и строения:

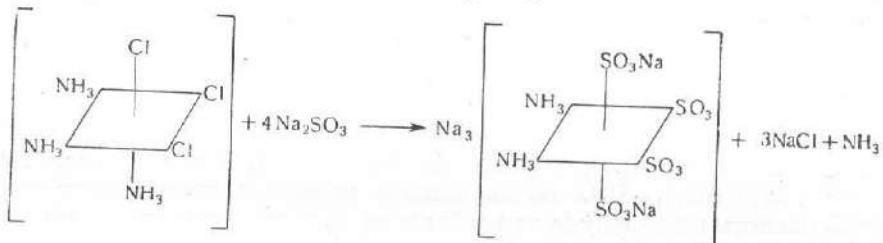


Если же, наоборот, трансвлияние группы SO_3 больше, чем SO_3H , то неизбежно должен был бы образоваться продукт цис-конфигурации:

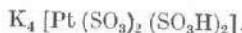


при действии на который соляной кислоты должен был бы образоваться дихлорид другого состава, а именно: $\text{K}_4[\text{PtCl}_2(\text{SO}_3)_2]$; в действительности же таких продуктов не образуется. Наличие большего трансвлияния у группы SO_3H по сравнению с группой SO_3 , нам кажется, можно объяснить также и по аналогии ее с группой SO_3Na .

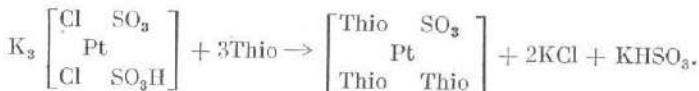
В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая [11] показали, что при действии сульфита натрия на аммиачные соединения родия иногда происходит замещение не только внутрисферных хлоров на группы SO_3 и SO_3Na , но в ряде случаев и замещение лежащей против SO_3Na группы молекулы аммиака на ту же группу SO_3Na , например:



Аммиаки же, находящиеся в транс-положении к группе SO_3 , остаются нетронутыми. Отсюда авторы делают предположение, что группа SO_3Na имеет большее трансвлияние, чем группа SO_3 . Если принять, что группа SO_3H имеет действительно большее трансвлияние, чем группа SO_3 , то при этих условиях остается, повидимому, верным наше предположение о транс-конфигурации соединения



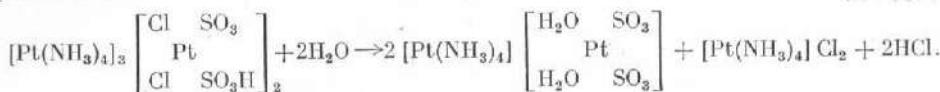
Желая проследить относительную лабильность заместителей, находящихся во внутренней сфере полученного нами соединения $\text{K}_3[\text{PtCl}_3\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]$, мы предприняли изучение реакции взаимодействия этой соли с тиомочевиной. При этом оказалось, что реакция на холода идет согласно следующему уравнению:



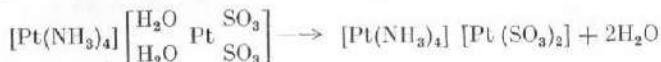
Получение этого своеобразного триаммина (впервые синтезированного М. М. Гуриным [9]), по своему составу аналогичного триаммину Стромгольма $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]$ [14], может подсказать, во-первых, вывод о меньшей прочности связи группы SO_3H с платиной (несмотря на предполагаемое наличие большего трансвлияния), нежели группы SO_3 , и, во-вторых, о большей прочности связи последней группы SO_3 с платиной, аналогично подмеченной И. И. Черняевым [15] особой прочности связи с платиной последней нитрогруппы.

Кроме указанных выше реакций нами обнаружено, что при кипячении соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]_2$ с водой оно подвергается своеобразной реакции гидролиза, в результате чего происходит образование соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]$. Можно предположить, что здесь реак-

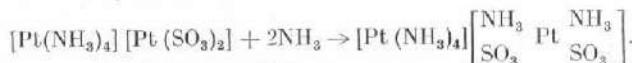
ция идет следующим образом: сперва образуется диаквосоединение по уравнению



Далее, ввиду очень незначительной координационной прочности молекул воды и способности группы SO_3 занимать два координационных места, повидимому, происходит обратное отщепление молекул воды и замыкание SO_3 -циклов



Интересно отметить, что при действии аммиака на полученное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]$ происходит обратное размыкание сульфитоциклов и образование соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$, имеющей, повидимому, цис-строение по следующей схеме:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез и изучение свойств тетрасульфитоплатоата калия

Тетрасульфитоплатоат калия $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был получен впервые 90 лет назад Бирнбаумом [1] при помощи пропускания тока сернистого газа в раствор бисульфита калия, в котором была суспендирована гидроокись четырехвалентной платины. При нагревании происходило растворение гидроокиси, восстановление платины до двухвалентного состояния и образование тетрасульфитного комплекса, который при нейтрализации карбонатом калия выпадал в осадок в виде тетрасульфитоплатоата калия $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Мы получили такое же соединение, но кристаллизующееся с одной молекулой воды $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, исходя не из гидроокиси четырехвалентной платины, а из хлороплатинита калия, при действии на него избытка нормального сульфита калия.

4 г K_2PtCl_4 растворялись в 40 мл воды, раствор нагревался примерно до 80—90° и к нему прибавлялась 100 мл насыщенного горячего раствора сульфита калия.

При взаимодействии с сульфитом калия, окраска хлороплатинита быстро изменяется от красной до бесцветной, и из раствора постепенно начинает выпадать белый осадок тетрасульфитоплатоата калия в виде блестящих игл или длинных тонких табличек, почти нерастворимых в холодной воде. Осадок был отфильтрован, промыт водой и спиртом и высушен до постоянного веса при 100—105°.

Анализ полученного таким образом безводного вещества дал следующие результаты:

0,0940 г вещества дали 0,0247 г Pt
0,0948 г » » 0,0248 г Pt
0,0846 г » » 0,1077 г BaSO_4
0,0781 г » » 0,1012 г BaSO_4
0,0986 г » » 0,0678 г K_2SO_4
0,0948 г » » 0,0674 г K_2SO_4

Вычислено для $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ (М. в. 750,04) : Pt — 26,03%; S — 17,09%; K — 31,27%
Найдено: Pt — 26,29; 26,16%; S — 17,36; 17,78%; K — 30,85; 31,91%.

0,7000 г воздушно-сухого вещества, высушенного при 100—105° до постоянного веса, потеряли в весе 0,0169 г.

Вычислено для $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$ (М. в. 768,05) : H_2O — 2,34%
Найдено: H_2O — 2,41%.

Определение молекулярной электропроводности этой соли, выполненное В. М. Езучевской, дало следующие результаты:

	$t = 25^\circ$		
σ	500	1000	2000 л/моль
μ	691,88	743,70	808,00 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2$

Как видно из этих данных, соль представляет собой электролит, распадающийся в растворе на семь ионов, и, следовательно, ей должна отвечать формула $K_6[Pt(SO_3)_4]$, а не $K_2[Pt(SO_3)_4]$, которую ей иногда приписывают.

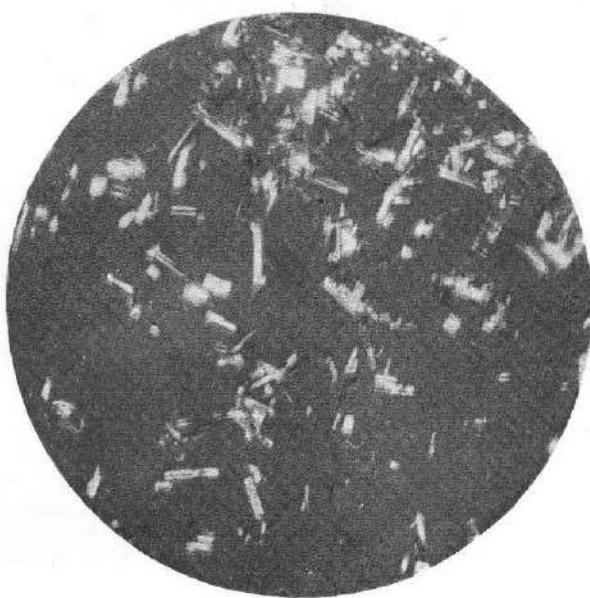
Здесь, между прочим, нам хотелось обратить внимание на одно обстоятельство, а именно: если на раствор хлороплатината калия подействовать бисульфитом калия, то образования ожидаемого осадка соли $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$ не происходит. Раствор лишь обесцвечивается, но никакого осадка из него не выпадает. Осадить из такого раствора соль удается только посредством прибавления этилового спирта. При этом выделяется белый с желтоватым оттенком мелкокристаллический осадок, очень легко растворимый в холодной воде. Более детально этот осадок мы пока не исследовали. К изучению его мы предполагаем вернуться несколько позднее.

2. Действие разбавленной соляной кислоты на тетрасульфитоплатоат калия $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$

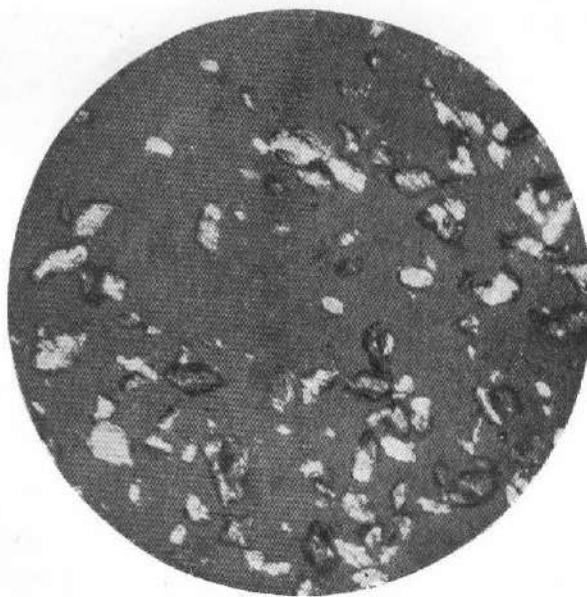
При осторожном растворении $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$ в разбавленной (1 : 10) соляной кислоте на холodu наблюдается самопроизвольное, при том довольно быстрое превращение кристаллов взятой соли, имеющих вид длинных игл или табличек, в кристаллы ромбической формы (фиг. 1 и 2). При этом наблюдается, что плохо растворимые кристаллы взятого тетрасульфитоплатоата калия в результате действия на него соляной кислоты переходят в вещество, наоборот, очень хорошо растворимое в холодной воде. При дальнейшем прибавлении соляной кислоты к кристаллам вновь образовавшейся соли последние растворяются полностью, и при этом раствор начинает сильно пахнуть сернистым газом. Выход указанных выше ромбических кристаллов нового соединения едва достигает 40% веса взятого тетрасульфита. Получить это соединение в чистом виде и в достаточном количестве представляет большую трудность, так как при промывании водой большая часть его растворяется. Перекристаллизовать эту соль тоже не удается.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

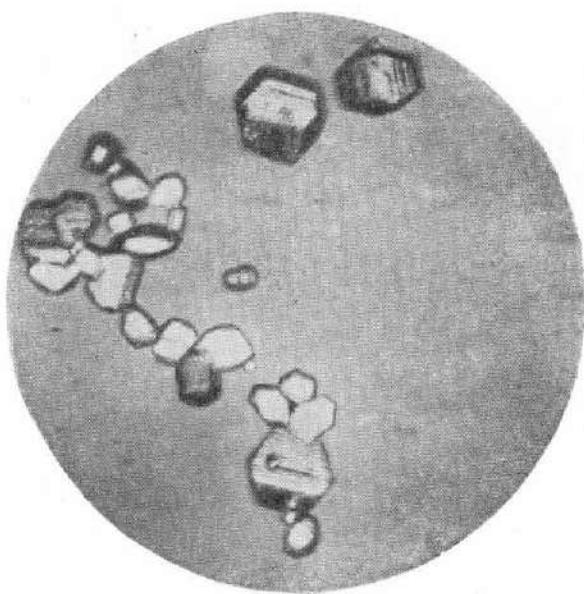
0,1062 г вещества дали 0,0309 г Pt
0,1041 г » » 0,0302 г Pt
0,0945 г » » 0,0279 г Pt
0,1408 г » » 0,1874 г $BaSO_4$
0,1194 г » » 0,1646 г $BaSO_4$
0,0988 г » » 0,1372 г $BaSO_4$
0,1062 г » » 0,0508 г K_2SO_4
0,0879 г » » 0,0449 г K_2SO_4



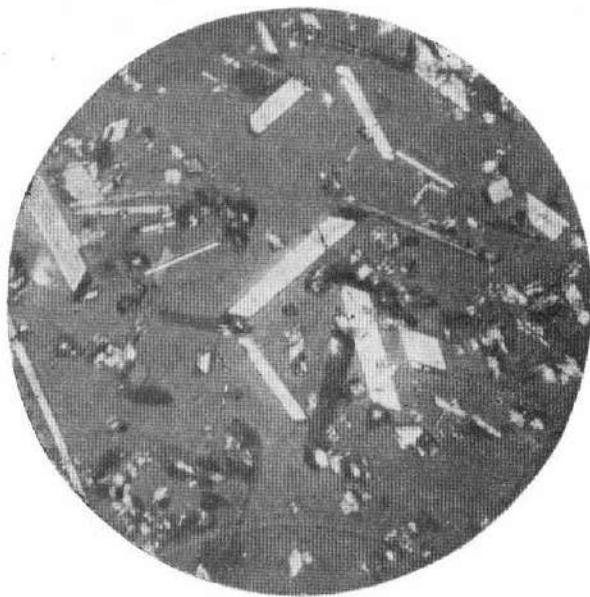
Фиг. 1. $K_4 [Pt (SO_3)_4] \cdot H_2O$. $\times 90$



Фиг. 2. $K_4 [Pt (SO_3)_2] \cdot (SO_3H)_2$. $\times 90$



Фиг. 3. $[\text{Pt}(\text{Thio})_3 \text{SO}_3]$, $\times 90$



Фиг. 4. $[\text{Pt}4\text{NH}_3]_3 [\text{PtCl}_2\text{SO}_3 (\text{SO}_3\text{H})]_2$, $\times 90$

Найдено: Pt — 29,10; 29,01; 29,32%; S — 18,26; 18,90; 19,04%; K — 21,47; 22,92%
 Вычислено для $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ (М. в. 673,85) : Pt — 28,98%; S — 19,03%;
 K — 23,21%

Измерение молекулярной электропроводности этой соли, выполненное В. М. Езучевской, дало такие результаты:

$t = 25^\circ$			
σ	1000	2000	4000 л/моль
μ	485,5	521,0	556,0 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2$

Как видно из этих цифр, полученная соль является пятилонным электролитом и, следовательно, ей нужно приписать указанную выше координационную формулу $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$.

Таким образом в этом соединении оба атома водорода находятся, повидимому, во внутренней сфере и связаны с двумя сульфитными группами. Следует отметить, что паряду с безводной солью $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ иногда получается и гидратная ее форма, причем одна молекула этой соли кристаллизуется с четырьмя молекулами воды $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2] \cdot 4H_2O$. Результаты анализа последней соли оказались следующими:

0,1026 г вещества дали 0,0266 г Pt
0,0812 г » 0,0212 г Pt
0,1174 г » 0,1513 г $BaSO_4$
0,1026 г » 0,0483 г K_2SO_4
0,0812 г » 0,0392 г K_2SO_4

Найдено: Pt — 25,93; 26,10%; S — 17,68%; K — 21,18; 21,66%

Вычислено для $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2] \cdot 4H_2O$ (М. в. 745,91) : Pt — 26,17%; S — 17,19%;
 K — 20,96%

К сожалению, непосредственное определение воды оказалось невозможным вследствие разложения соли при нагревании. Водные растворы соли $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ образуют с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ малорастворимый в воде тетраммин состава $[Pt(NH_3)_4]_2[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$. Результаты анализа этой соли таковы:

0,0743 г вещества дали 0,0417 г Pt
0,0655 г » 0,0370 г Pt
0,1001 г » 0,0879 г $BaSO_4$
0,008450 г » 0,8 мл N_2 при $p = 743$ мм, $t = 18^\circ$

Найдено: Pt — 56,49; 56,12%; S — 12,06%; N — 10,51%

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4]_2[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ (М. в. 1044,21) : Pt — 56,09%; S — 12,28%;
 N — 10,74%

Получение этого тетраммина подтверждает высказанное нами ранее предположение о том, что ионы водорода в этом комплексе находятся во внутренней сфере, имеющей состав $[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$.

3. Действие концентрированной соляной кислоты на тетрасульфитоплатоат калия $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot H_2O$

Если к тетрасульфитоплатоату калия, взмученному в воде, прибавлять по каплям значительное количество концентрированной соляной кислоты (на холода), то наблюдаются выпадение кристаллов хлорида калия и интенсивное выделение сернистого газа; в растворе же остается

легко растворимое соединение, которое выделяется только после прибавления этилового спирта.

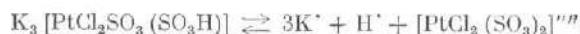
Образовавшиеся кристаллы хлорида калия отфильтровывались через стеклянный фильтр, раствор разбавлялся водой и к нему прибавлялся этиловый спирт, при этом выпадал мелкокристаллический осадок. Вполне однородным вещество получается только после неоднократного его пересаждения. Поэтому в связи с тем, что это вещество легко растворимо в воде, выход его получается очень небольшой, примерно 20% теоретического. Анализ полученной таким образом соли дал следующие результаты:

0,1163 г вещества дали 0,0413 г Pt
0,0777 г » » 0,0276 г Pt
0,0562 г » » 0,0202 г Pt
0,1007 г » » 0,0867 г BaSO ₄
0,1150 г » » 0,1022 г BaSO ₄
0,1002 г » » 0,0497 г K ₂ SO ₄
0,1116 г » » 0,0542 г K ₂ SO ₄
0,1016 г » » 0,0555 г AgCl
0,1163 г » » 0,0617 г AgCl

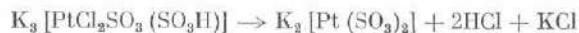
Найдено: Pt — 35,51; 35,52; 35,95%; S — 11,81; 12,20%; K — 22,10; 21,80%; Cl — 13,47; 13,42%

Вычислено для K₃[PtCl₂SO₃(SO₃H)] (М. в. — 544,55) : Pt — 35,85%; S — 11,77%; K — 21,57%; Cl — 13,02%

Измерение молекулярной электропроводности показало повышенные результаты против ожидаемых на основании установленной формулы, что проще всего было бы объяснить отщеплением ионов водорода из внутренней сферы комплекса



Однако наши дальнейшие исследования показали, что в результате действия воды на эту соль происходит «вымывание» внутрисферных атомов хлора с последующим образованием дисульфита с двумя замкнутыми циклами K₂[Pt(SO₃)₂]. В связи с этим повышенные результаты измерения молекулярной электропроводности могут быть объяснены также и тем, что в результате взаимодействия этой соли с водой в растворе появляются не только ионы водорода, но и ионы хлора:



При прибавлении раствора тиомочевины к соли K₃[PtCl₂SO₃(SO₃H)] моментально выпадает осадок желтого цвета. Кристаллы имеют вид табличек или ромбоэдров (фиг. 3), которые в холодной воде нерастворимы. Анализ этого вещества дал следующие результаты:

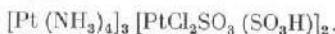
0,956 г вещества дали 0,0374 г Pt
0,0956 г » » 0,1818 г BaSO ₄
0,0871 г » » 0,1624 г BaSO ₄
0,006052 г » » 0,94 мл N ₂ при p = 759 мм; t = 23°

Найдено: Pt — 39,12%; S — 26,11; 28,61%; N — 17,24%

Вычислено для [Pt(Thio)₃SO₃] (М. в. 503,67) : Pt — 38,77%; S — 25,46%; N — 16,70%

Таким образом, полученному веществу можно присвоить формулу [Pt(Thio)₃SO₃], т. е. ее надо рассматривать как впервые полученный М. М. Гуриным (9) тиомочевинный аналог триаммина Стромгольма

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]$. Если к раствору, полученному после обработки $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ концентрированной соляной кислотой и отфильтрованному от KCl , прибавить раствор тетраминилатахлорида $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, то из него выпадает ярко-желтый осадок соли состава



Полученная соль плохо растворима в холодной воде; под микроскопом имеет вид разветвленных больших игл. Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3 [\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]_2$ легко перекристаллизовывается из горячей воды, подкисленной соляной кислотой. Из раствора при медленном охлаждении выпадает соль в виде прекрасных желтых ромбоэдров и табличек (фиг. 4).

Данные анализов:

0,0856 г вещества дали 0,0489 г Pt
0,0841 г » » 0,0480 г Pt
0,0713 г » » 0,0404 г Pt
0,1092 г » » 0,0520 г Pt
0,1066 г » » 0,0603 г Pt
0,0839 г » » 0,0447 г BaSO_4
0,0877 г » » 0,0488 г BaSO_4
0,0904 г » » 0,0513 г BaSO_4
0,0987 г » » 0,0331 г AgCl
0,0900 г » » 0,0308 г AgCl
0,1675 г » » 0,0067 г H_2O
0,2387 г » » 0,0087 г H_2O
0,004698 г » » 0,38 мл N_2 при $p = 747$ мм, $t = 19^\circ$
0,005407 г » » 0,47 мл N_2 » $p = 752$ мм; $t = 18^\circ$

Найдено: Pt — 57,12; 57,07; 56,66; 56,78; 56,52%; S — 7,31; 7,62; 7,79%; Cl — 8,29; 8,47; H_2O — 4,00; 3,80%; N — 9,21; 9,74%

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3 [\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (М. в. 1716,58) : Pt — 56,86%; S — 7,47%; Cl — 8,26%; H_2O — 4,20%; N — 9,77%

Однородность этого соединения была подтверждена кристаллооптическим исследованием, проведенным Э. Е. Буровой. Анализ высущенной при 100—105° соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3 [\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]_2$ дал следующие результаты:

0,0691 г вещества дали 0,0407 г Pt
0,0932 г » » 0,0546 г Pt
0,0808 г » » 0,0482 г Pt
0,0906 г » » 0,0540 г Pt
0,0808 г » » 0,0463 г BaSO_4
0,1267 г » » 0,0735 г BaSO_4
0,1120 г » » 0,0395 г AgCl
0,003840 г » » 0,37 мл N_2 при $p = 756$ мм, $t = 17^\circ$
0,003990 г » » 0,38 мл N_2 » $p = 755$ мм, $t = 18^\circ$

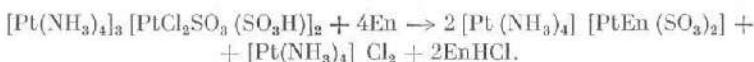
Найдено: Pt — 58,88; 58,59; 59,65; 59,61%; S — 7,87; 7,95%; Cl — 8,72%; N — 10,90; 10,73%

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3 [\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]_2$ (М. в. 1644,52) : Pt — 59,36%; S — 7,80%; Cl — 8,62%; N — 10—23%

Для установления конфигурации соли $\text{K}_3[\text{PtCl}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]$ мы изучили действие на нее водного раствора этилендиамина. Оказалось, что при этом образуется белый кристаллический осадок, хорошо растворимый в воде. Анализ его не дал нам удовлетворительных результатов. Поэтому

мы решили изучить действие этилендиамина на производную этой соли, т. е. на соединение $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$. Для этого к 0,5 г желтой соли $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$ прибавляли 10 мл воды, а затем несколько капель этилендиамина. Реакция проходит на холода, причем желтые кристаллы $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$ исчезают и взамен их появляются бесцветные игольчатые кристаллы.

Протекающую при этом реакцию, повидимому, можно представить следующим образом:



Результаты анализа подтверждают приписываемую этому соединению формулу:

0,0924 г	вещества дали	0,0511 г Pt
0,0959 г	»	0,0532 г Pt
0,0725 г	»	0,04042 г Pt
0,0924 г	»	0,0640 г BaSO ₄
0,0959 г	»	0,0681 г BaSO ₄
0,008400 г	»	0,91 мл N ₂ при p = 750 мм, t = 18°

Найдено: Pt — 55,30; 55,46; 55,75%; S — 9,15; 9,75%; N — 11,99%

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4] [PtEn(SO_3)_2] \cdot H_2O$ (М. в. 698,83) : Pt — 55,88%; S — 9,18%; N — 12,04%

4. Действие воды на $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$

При нагревании соли $[Pt(NH_3)_4]_3 [PtCl_2SO_3(SO_3H)]_2$ с водой наблюдается ее превращение — красивые желтые кристаллы исчезают и вместо них появляется белый мелкий порошкообразный осадок, труднорастворимый в воде.

Под микроскопом определить форму кристаллов не удается. Из 1 г взятой соли получается 0,6 г белого порошка.

Анализ воздушно-сухого вещества дал следующие результаты:

0,0648 г	вещества дали	0,0406 г Pt
0,0544 г	»	0,0341 г Pt
0,0533 г	»	0,0338 г Pt
0,0835 г	»	0,0524 г Pt
0,1006 г	»	0,0737 г BaSO ₄
0,0855 г	»	0,0631 г BaSO ₄
0,007353 г	»	0,61 мл N ₂ при p = 750 мм, t = 22°

Найдено: Pt — 62,62; 62,69; 63,42; 62,76%; S — 10,02; 10,14%; N — 9,22%

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4] [Pt(SO_3)_2]$ (М. в. 618,70) : Pt — 63,11%; S — 10,34%; N — 9,05%

5. Действие аммиака на $[Pt(NH_3)_4] [Pt(SO_3)_2]$

В отличие от этилендиамина аммиак оказывается более способным к взаимодействию с $[Pt(NH_3)_4] [Pt(SO_3)_2]$, а именно: концентрированный аммиак при кипячении размыкает сульфитоцикл и образует диамминди-сульфит $[Pt(NH_3)_4] [Pt(NH_3)_2(SO_3)_2]$. Вид кристаллов полученной соли (тоненькие таблички) и тот факт, что она кристаллизуется в безводном состоянии, говорят о том, что она имеет цис-конфигурацию, так как, по данным М. М. Гурина [9], транс-форма той же соли кристаллизуется

с двумя молекулами воды и имеет игольчатую форму кристаллов. Выход полученной нами соли является почти количественным.

Анализ воздушно-сухого вещества дал такие результаты:

0,0708 г	вещества	дали	0,0422 г Pt
0,0910 г	"	"	0,0542 г Pt
0,1018 г	"	"	0,0717 г BaSO ₄
0,4145 г	"	"	0,0810 г BaSO ₄
0,006336 г	"	"	0,76 мл N ₂ при p = 754 мм, t = 18°

Найдено: Pt — 59,61; 59,57%; S — 9,72; 9,82%; N — 13,53%

Вычислено для [Pt(NH₃)₄] [Pt(NH₃)₂(SO₃)₂] (М. в. 652,58) : Pt — 59,84%; S — 9,83%; N — 12,88%

Определить конфигурацию молекулы соли [Pt(NH₃)₄] [Pt(NH₃)₂(SO₃)₂] при помощи тиомочевины не удается, так как здесь, как и в рассмотренном выше случае (см. стр. 90), образуется полученное в свое время М. М. Гуринным [9] труднорастворимое соединение [Pt(Thio)₃SO₃], которое выпадает в осадок и дальше не реагирует с тиомочевиной. Определить конфигурацию соли [Pt⁴NH₃]₄ [Pt(NH₃)₂(SO₃)₂] при помощи этилендиамина не удалось из-за ее очень плохой растворимости.

ВЫВОДЫ

1. В связи с поставленной задачей дальнейшего исследования относительной прочности связи сульфитогруппы с центральным атомом, было изучено действие разбавленной соляной кислоты на тетрасульфитоплатоат калия K₆[Pt(SO₃)₄] · H₂O. Показано, что в тех случаях, когда сульфитогруппа занимает одно координационное место, она обладает довольно большой прочностью связи с центральным атомом.

2. Показано, что если группа SO₃H по сравнению с группой SO₃ имеет меньшую прочность связи с центральным атомом.

3. Показано, что группа SO₃H по сравнению с группой SO₃ имеет меньшую прочность связи с центральным атомом.

4. Высказано предположение, что трансвлияние группы SO₃H больше трансвлияния группы SO₃.

5. В результате действия небольшого количества разбавленной соляной кислоты на тетрасульфитоплатоат калия K₆[Pt(SO₃)₄] · H₂O получено соединение K₄[Pt(SO₃)₂(SO₃H)₂] как в безводной форме, так и кристаллизующееся с четырьмя молекулами воды K₄[Pt(SO₃)₂(SO₃H)₂] · 4H₂O.

6. Показано, что при действии избытка концентрированной соляной кислоты на холода на тетрасульфитоплатоат калия K₆[Pt(SO₃)₄] · H₂O образуется соединение состава K₃[PtCl₂SO₃(SO₃H)].

7. Показано, что при действии тиомочевины на соединение K₃[PtCl₂SO₃(SO₃H)] образуется неэлектролит Гурина состава [Pt(Thio)₃SO₃].

8. Получено платотетрамминовое производное соли K₃[PtCl₂SO₃(SO₃H)]. Цис-конфигурация соединения [Pt(NH₃)₄]₃ [PtCl₂SO₃(SO₃H)]₂ доказана при помощи реакции с этилендиамином. В результате этой реакции получено соединение состава [Pt(NH₃)₄] [PtEn(SO₃)₂].

9. Показана возможность замыкания циклов группы SO₃ при кипячении с водой соединения [Pt(NH₃)₄]₃ [PtCl₂SO₃(SO₃H)]₂ с образованием соединения [Pt(NH₃)₄] [Pt(SO₃)₂] и обратного размыкания этих циклов при действии амиака на полученную соль с образованием соединения состава [Pt(NH₃)₄] [Pt(NH₃)₂(SO₃)₂].

Поступило в редакцию
31 декабря 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вігльбаум. Ann. Chem., 1861, **139**, 164.
2. Вігльбаум. Ann. Chem., 1869, **152**, 137.
3. Вігльбаум. Ann. Chem., 1871, **159**, 116, 124.
4. Litton и Schneidergal. Ann. Chem., 1842, **42**, 316.
5. П. Т. Клеве. Об аммиачных основаниях платины. Перевод с английского И. И. Черняева. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 174.
6. Л. А. Чугаев и С. Е. Красиков. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 44.
7. И. И. Остромысленский и А. Г. Бергман. ЖРФХО, 1910, **42**, 611.
8. С. А. Борисов-Потоцкий. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1939, вып. 16, 41.
9. М. М. Гурин. ДАН СССР, 1945, **50**, 201, 205, 209, 213.
10. Д. И. Рябчиков и Н. Б. Любимова. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 176.
11. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 164.
12. Д. И. Рябчиков. ДАН СССР, 1941, **32**, 234.
13. А. А. Гринберг. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 5, 350.
14. Ströthholm. Z. d. anorg. Chem., 1919, **108**, 184—218.
15. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 243.