

## О комплексных сульфогалоидатах платины.

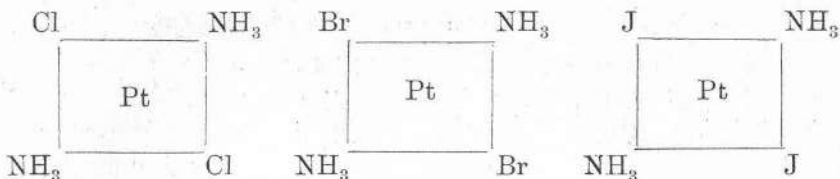
Л. А. Чугаев и С. Е. Красиков<sup>1)</sup>.

Как известно хлорид I основания Рейзе  $[Pt4NH_3]Cl_2$  при нагревании до  $250^\circ$  в сухом состоянии, а также при продолжительном нагревании до  $100^\circ$  с соляной кислотой постепенно теряет половину аммиака и превращается в хлорид II основания Рейзе:  $[Pt4NH_3]Cl_2 = 2NH_3 + [Pt2NH_3 \cdot Cl_2]$ . При этом происходит глубокое изменение функции хлора: последний из состояния ионогенного, легко подвижного переходит в состояние неионогенное, трудно подвижное, уподобляясь галоиду в органических соединениях.

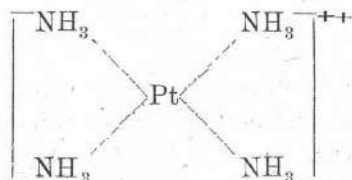
Известно также, что для бромистой и иодистой соли I основания Рейзе аналогичное превращение совершается еще легче, чем для хлористой; продуктами этого превращения являются соединения:  $[Pt \cdot 2NH_3 \cdot Br_2]$  и  $[Pt \cdot 2NH_3 \cdot J_2]$  — бромид и иодид II основания Рейзе.

Во всех этих солях галоид находится в прочно связанном состоянии. А. Вернер, согласно своей известной координационной теории, принимает, что атомы хлора, брома и иода помещены в этом случае во второй координационной сфере, и при том один атом галоида по отношению к другому занимает положение транс, как это иллюстрируется следующими схемами:

<sup>1)</sup> Статья эта составлена самим Л. А. Чугаевым и найдена среди его бумаг. Э. Фрицманом.



Переход от галоидных солей I основания Рейзе к солям II основания Рейзе по Вернеру сводится к тому, что два атома галоида вытесняют две молекулы аммиака иона



из внутренней (первой) координационной сферы во вторую (внешнюю).

До сих пор не было сделано систематических исследований относительно течения этой реакции для различных анионов X, входящих в состав солей I основания Рейзе  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{X}_2$ . Кроме галоидных солей изучены только еще соли азотистой кислоты (нитриты), давшие аналогичные результаты.

В настоящее время нам удалось показать, что, исходя из хлорида I основания Рейзе и заменяя в выше приведенной реакции в качестве отщепляющего агента соляную кислоту сернистой, можно и в этих условиях осуществить удаление двух молекул аммиака из комплексного иона  $[\text{Pt}.4\text{NH}_3]^{++}$ , при чем, вследствие одновременного присутствия в растворе кислот соляной и сернистой, в зависимости от условий опыта, удается или обе уходящие молекулы аммиака заменить остатками сернистой кислоты  $\text{HSO}_3$ , или заменить этим остатком только одну молекулу аммиака, при чем другая замещается хлором.

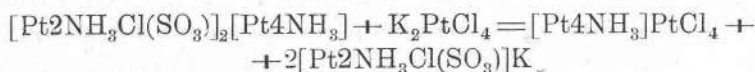
При пропускании сернистого газа в горячий раствор хлорида I основания Рейзе  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ , выпадают сначала бледно-желтые игольчатые кристаллы. После сгущения маточного раствора был получен обильный кристаллический осадок белого цвета (листочки). Анализ его дал следующие результаты:

0,1567 гр. вещества дали	0,0954 гр. Pt.
0,3189 гр. " "	0,0948 гр. AgCl.
0,3342 гр. " "	0,1651 гр. BaSo <sub>4</sub> .

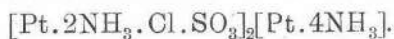
Найдено		Вычислено для Pt <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :	
Pt	60,90		61,45
Cl	7,35		7,44
S	6,82		6,73
Отношение			
$\frac{Pt}{Cl}$	1,505	1,5	
$\frac{Pt}{S}$	1,47	1,5	

При кратковременном нагревании с соляной кислотой белое вещество дает хлорид II основания Рейзе; при реакции выделяется сернистый газ.

Окончательное строение нашего вещества было установлено по реакции с хлороплатинитом калия, которая прошла по уравнению:



с образованием теоретического количества, зеленой соли Магнуса и калийной соли сульфокислоты  $[Pt_2NH_3Cl(SO_3)]K$ . Рассматриваемое вещество является следовательно двукомплексной солью такого строения:



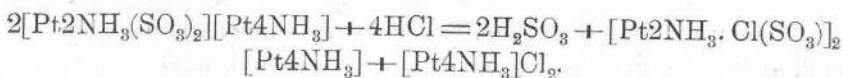
Образование этого вещества можно себе представить таким образом, что сначала сернистая кислота вытесняет две молекулы аммиака из хлорида I основания Рейзе, причем на место одной становится хлор, а на место другой группа SO<sub>3</sub>. Образовавшаяся при этом сульфокислота и дает с I основанием Рейзе сравнительно трудно растворимую двукомплексную соль.

Можно впрочем допустить и другой способ образования описанного соединения, как это указано ниже.

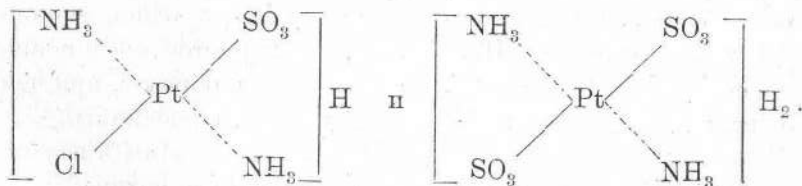
Другим продуктом взаимодействия между сернистой кислотой и хлоридом I основания Рейзе являются упомянутые уже бледно-желтые кристаллы. Элементарный анализ показал, что состав их близок к формуле Pt<sub>2</sub>N<sub>6</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. При нагревании с соляной кислотой вещество легко разлагается. Из раствора выделяется хлорид II основания Рейзе, а в растворе остается

хлорид I основания Рейзе, который легко распознается с помощью  $K_2PtCl_4$  (образование соли Магнуса). Эти данные заставляют считать, что желтые иголки представляют из себя двухкомплексную соль:  $[Pt4NH_3] [Pt2NH_3(SO_3)_2]$ , отвечающую I основанию Рейзе с одной стороны и комплексной кислоте  $[Pt2NH_3(SO_3)_2]H_2$  с другой.

Принимая во внимание, что в выше описанном опыте образование желтых иголок во времени предшествовало возникновению бесцветных листочков, можно думать, что эти последние могли образоваться вторично при действии соляной кислоты на соединение  $(Pt2NH_3(SO_3)_2)Pt4NH_3$  по уравнению:



Что касается до геометрической конфигурации этих двух сульфокислот платины, с производными которых нам пришлось иметь дело, то очевидно следует признать, что они обе относятся к ряду транс по А. Вернеру и отвечают следующим схемам:



Исследование продолжается в разных направлениях.