

М. М. ЯКШИН

О СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ПЛАТОКОМПЛЕКСОВ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 21 V 1940)

В предыдущей статье ⁽¹⁾ было показано, что кривые изменения молярной проводимости, полученные в сосудах с гладкими платиновыми электродами, можно считать за кривые скорости гидратации соответствующего комплекса.

В упомянутой работе приведены данные о скорости гидратации изомерных диаминоплатохлоридов. Соответствующие кривые для разбавления $v = 2\ 000$ и $v = 4\ 000$ при $t = 25^\circ$ даны на графике (фиг. 1). Там же приведены данные о скорости гидратации транс-диаминоплатонитрита.

Изменение молярной проводимости цис-диаминоплатонитрита приведено на фиг. 2.

На этом графике нанесены для сравнения кривые скоростей гидратации для изомерных диаминоплатонитритов при разбавлениях $v = 2\ 000$ и $v = 4\ 000$.

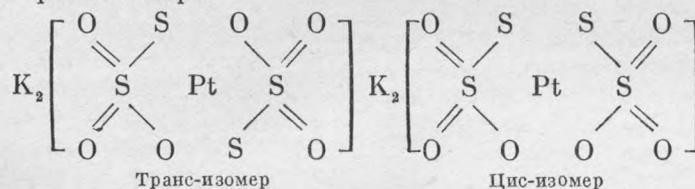
Рассмотрение этих двух графиков приводит к заключению, что гидратация транс-изомеров идет легче, чем гидратация цис-изомеров.

Основываясь на этом заключении, я сделал попытку приложить его для распознавания цис- и транс-формы синтезированных Д. И. Рябчиковым изомерных дитиосульфатоплатоатов калия общей формулы $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$.

Д. И. Рябчиковым получены при действии рассчитанным количеством тиосульфата калия на хлороплатинит калия в присутствии избытка углекислого калия два соединения, отвечающие по анализу одному и тому же составу.

Первое соединение легко растворяется в воде; второе же обладает гораздо меньшей растворимостью.

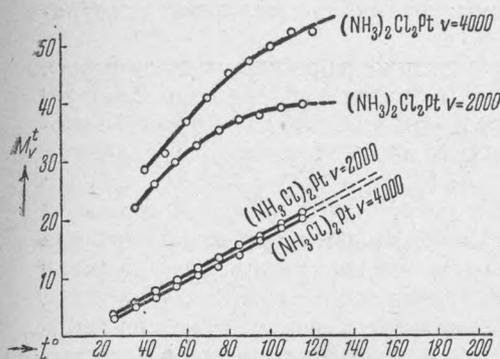
Согласно теории Вернера соединение указанного состава должно проявлять геометрическую изомерию, почему следовало ожидать существования двух различных заглавных платоатов, отличающихся друг от друга как цис- и транс-изомеры:



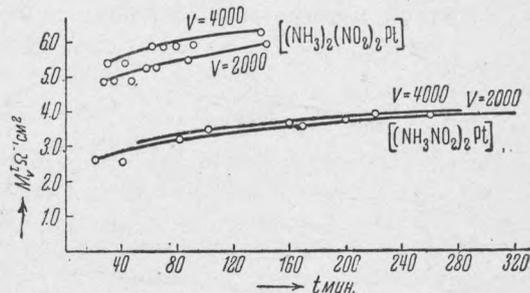
Так и оказалось в действительности.

Обычно применяемое для распознавания структуры цис- и транс-изомеров правило акад. Н. С. Курнакова в данном случае не ведет к цели, так как оба дитиосульфатоплатоата с тиомочевинной дают одно и то же соединение, а именно $[3\text{ThiOS}_2\text{O}_3\text{Pt}]$.

Определение молекулярной электропроводности показало, что, если трудно растворимый изомер дает значения μ при 25° , относительно не сильно растущее с разбавлением раствора, то легко растворимый изомер, наоборот,



Фиг. 1.



Фиг. 2.

показывает очень значительную зависимость изменения μ по мере разбавления его раствора.

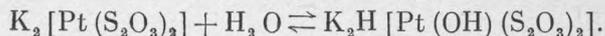
Молярная электропроводность $\text{K}_2 [\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ при 25°

	v	1 000	2 000	4 000	8 000	16 000	32 000
Трудно растворимый изомер . . .	μ_v	—	—	218,1	243	269	276,5
	t	—	—	20	30	55	100
Легко растворимый изомер . . .	μ_v	246,9	281,2	318,2	344	368	373
	t	15	40	75	95	120	130

В этой таблице v — разбавление в литр/моль.

Начальные значения μ и в том и в другом случае указывают на принадлежность обоих изомеров к типу тернарных электролитов, как то и следует по их составу.

Значительное увеличение μ , особенно для второго изомера, не может быть объяснено лишь одним разбавлением раствора и заставляет предположить, что в растворе как в том, так и в другом случае имеет место какое-то дополнительное превращение. Естественнее всего допустить протекание процесса гидратации путем внедрения ОН во внутреннюю сферу комплекса по месту разрыва координативной связи $\text{Pt} \dots \text{O}$ с образованием соответствующего гидроксосоединения по уравнению:



С целью установить правильность этого предположения было более детально прослежено изменение молекулярной электропроводности растворов обоих изомеров при разбавлении 1 : 4 000, причем раствор находился все время при температуре 25° .

Рассмотрение фиг. 3 приведет к следующим выводам:

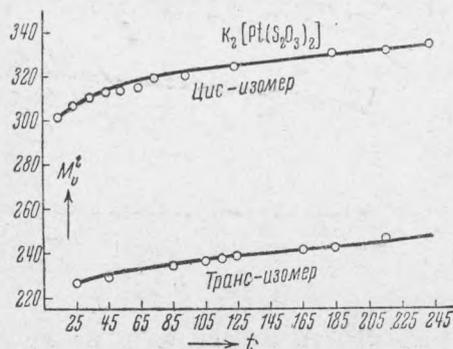
1. Значение молярной проводимости при разбавлении $v = 4\ 000$ л/моль для хорошо растворимого изомера через 15 мин. после внесения соли в воду

$\mu_{4000}^{15} = 300,4$, в то время как для трудно растворимого изомера при том же разбавлении через 25 мин. после внесения соли в воду $\mu_{4000}^{25} = 225,5$.

2. В течение 3 часов с момента внесения соли в воду раствор трудно растворимого изомера показал рост проводимости до значения $\mu^{180} = 243,3$, тогда как раствор легко растворимого изомера дал рост проводимости до значения $\mu^{185} = 331,3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3. Оба раствора и дальше показывают увеличение молярной электропроводности.

4. Данные таблицы показывают достаточно хорошую повторяемость значений молярной электропроводности. Так, для разбавления $v=4000$



Фиг. 3.

два разных раствора трудно растворимого изомера дали два значения $\mu^{20} = 218,1$ и $\mu^{25} = 225,5$, хорошо укладывающиеся на одной и той же кривой. Равным образом два раствора хорошо растворимого изомера дали два значения $\mu^{75} = 317,5$ и $\mu^{75} = 318,2$, расходящиеся между собой на величину, не большую размера допустимых ошибок опыта.

Итак, разбор опытных данных приводит к заключению, что скорость гидратации легко растворимого изомера значительно больше скорости гидратации трудно растворимого изомера.

По аналогии с платохлоридами и платонитритами можно высказать предположение, что в хорошо растворимом изомере дитиосульфатоплатоата кислород и сера, связанные с центральным атомом Pt, находятся в транс-положении, благодаря чему связь Pt...O является более слабой, чем в трудно растворимом изомере, где против одного комплексно-связанного кислорода в транс-положении находится второй комплексно-связанный кислород.

Иначе говоря, на основании хода реакции гидратации нужно считать, что легко растворимый изомер дитиосульфатоплатоата является цис-изомером (см. структурные формулы в начале статьи), а трудно растворимый — транс-изомером. Это заключение находится в соответствии с способом получения обоих изомеров.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР

Поступило
23 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Черняев и М. М. Якшин, О скорости гидратации диамминовдвухвалентной платины.