

ХИМИЯ

Д. И. РЯБЧИКОВ и Н. Б. ЛЮБИМОВА

СУЛЬФИТОПЛАТИНИТЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 XII 1950)

Одним из нас было замечено ⁽¹⁾, что раствор хлороплатинита калия обеспечивается при добавлении солей сернистой кислоты. Более детальным изучением характера взаимодействия соединений двухвалентной платины с сульфитогруппой SO_3^{2-} было установлено, что последняя является очень энергичным комплексообразователем.

Взаимодействие хлороплатинита и сульфита натрия, взятых из расчета 4 мол. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 мол. K_2PtCl_4 , приводит к образованию белого осадка тетрасульфита натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция проходит по уравнению



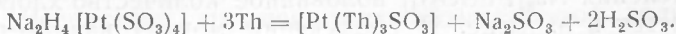
Трудно растворимый тетрасульфит натрия легко переходит в раствор при добавлении сильных кислот, что указывает на легкую растворимость кислых форм тетрасульфита. Из такого раствора, так же как и из нейтрального, хлорид I основания Рейзе осаждает кристаллическое соединение белого цвета, трудно растворимое в воде. Состав его отвечает формуле $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3$.

Комплексный анион тетрасульфита $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$ выделяется из раствора также действием тетратиомочевинной соли Курнакова с образованием трудно растворимого соединения желтого цвета, состав которого выражается формулой $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4][\text{Pt}(\text{Th})_4]_3$.

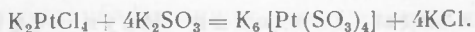
В тех же условиях и при том же соотношении реагирующих продуктов (1:4) была проведена реакция между K_2PtCl_4 и NaHSO_3 . В этом случае красный раствор платинита быстро обесцвечивается только при нагревании. Реакция проходит по уравнению



Из полученного бесцветного раствора хлорид I основания Рейзе и соль Курнакова выделяют тетрасульфит-ион в виде вышеуказанных сложных соединений. Избыток тиомочевины (Th) выделяет из раствора почти белый кристаллический осадок по реакции



Молекулы Th замещают только три группы SO_3 . Последняя, четвертая группа прочно удерживается в внутренней сфере комплекса благодаря тому, что при таком соотношении аддендов образуется трудно растворимый неэлектролит $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$. При нейтрализации едким натром раствора, полученного в результате взаимодействия K_2PtCl_4 с NaHSO_3 , выделяется белый кристаллический осадок нейтрального тетрасульфита натрия. Для получения калийной формы тетрасульфита платины раствор K_2PtCl_4 обрабатывался рассчитанным количеством метабисульфита калия (1:4). Раствор навески $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ предварительно некоторое время нагревался для возможно большего удаления избыточного количества SO_2 и затем приливался к раствору хлороплатинита. Реакция идет по уравнению



Наличие в растворе тетрасульфитного аниона подтверждается теми же реакциями, что и в предыдущих случаях. Добавлением же NaCl к нейтрализованному раствору был выделен осадок натриевой соли $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для того чтобы проверить механизм взаимодействия хлороплатинита калия непосредственно с сернистой кислотой, ток SO_2 пропустился прямо в раствор K_2PtCl_4 . По мере насыщения сернистым газом красный цвет раствора постепенно бледнел, сменялся желтым и, наконец, наступало полное обесцвечивание, что соответствовало образованию кислой формы тетрасульфита платины $\text{K}_2\text{H}_4[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, которая переходит в трудно растворимую натриевую соль при нейтрализации раствора едким натром. При выпаривании бесцветного раствора кислой соли комплекс теряет 2 мол. SO_3'' с образованием дисульфита $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соединение может быть выделено из раствора метиловым спиртом в виде порошка желтого цвета. Тот же процесс образования дисульфита наблюдается и при действии сильных кислот на трудно растворимый тетрасульфит натрия. Так, добавлением 10% серной кислоты и последующим выпариванием раствора был получен порошок лимонножелтого цвета, состав которого соответствует формуле $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В случае соляной кислоты тот же дисульфит натрия, но с 1 мол. кристаллизационной воды, был выделен из раствора метиловым спиртом.

Если в тетрасульфите натрия каждая группа SO_3'' занимает одно координационное место и связь ее с платиной осуществляется через атом серы, то при отщеплении 2 мол. H_2SO_3 из кислой формы комплекса оставшиеся во внутренней сфере 2 сульфитогруппы насытят освободившиеся координационные места за счет кислородной связи и займут теперь по 2 координационных места каждая. Тогда, в согласии с теорией Вернера ⁽²⁾, исходя из неравноценности энергии активных атомов S и O сульфитной группы SO_3'' , следует ожидать возможности существования двух изомерных форм цис- и транс-конфигурации.

Для определения конфигурации выделенного дисульфита была использована реакция с этилендиамином (en), которая приводит к образованию соединения $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]$. Это указывает на то, что en легко вступает во внутреннюю сферу комплекса по месту двух соседних, относительно непрочных кислородных связей, что вполне определяет конфигурацию дисульфита как изомера цис-формы.

Были проведены также опыты, в которых количество $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ бралось из расчета 2 мол. на 1 мол. K_2PtCl_4 . При сливании растворов сразу начиналось выделение белого осадка тетрасульфита натрия, который затем растворялся, цвет же раствора становился чисто желтым. После выделения $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ половинное количество хлороплатинита калия остается в избытке. В следующий момент начинается взаимодействие между непрореагировавшим K_2PtCl_4 и образовавшимся тетрасульфитом. Реакция протекает по уравнению



Из полученного желтого раствора метиловый спирт выделяет маслянистую жидкость, которая быстро закристалливается в порошок яркого лимонножелтого цвета.

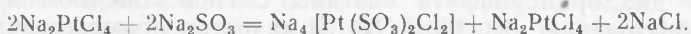
Механизм взаимодействия между тетрасульфитом и хлороплатинитом был проверен смешением эквимолекулярных количеств этих веществ. В результате был также получен желтый раствор, из которого метиловым спиртом выделялся дихлордисульфит платины. Для определения конфигурации этого соединения была проведена реакция с en-

Выделенное из раствора спиртом вещество имело состав, отвечающий формуле $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]$. Это вполне определяет конфигурацию дихлордисульфита как изомера цис-формы. Анион $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2]^{4-}$ осаждается из раствора хлоридом I основания Рейзе в виде соединения сложного состава $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2$.

Взаимодействие хлороплатинита калия или натрия с 3 мол. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ проходит аналогично предыдущему случаю (2 мол. сульфита), с той только разницей, что часть выделившегося тетра-сульфита оказывается в избытке, поэтому осадок растворяется неполностью. Процесс может быть изображен следующим уравнением:



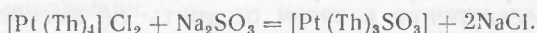
При взаимодействии эквимолекулярных количеств хлороплатинита и сульфита образуется в небольшом количестве белый осадок $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, который затем быстро растворяется. Цвет раствора приобретает только небольшой желтоватый оттенок. Половина взятого Na_2PtCl_4 остается в избытке. Реакция в этом случае может быть выражена суммарным уравнением:



Таким образом, при взаимодействии хлороплатинита с сульфитом, бисульфитом и метабисульфитом, взятыми в количественном соотношении 1:4, получают продукты полного замещения внутрисферных ионов хлора сульфитогруппами с образованием комплексного аниона состава $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$. При меньшем количестве сульфита и его производных внутрисферные хлор-ионы частично сохраняются в составе комплексного иона $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2]^{4-}$.

Наглядное представление о большой способности иона SO_3'' к комплексообразованию с двухвалентной платиной дает взаимодействие сульфита натрия с тетраминами платины.

1. При взаимодействии соли Курнакова $[\text{Pt}(\text{Th})_4]\text{Cl}_2$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, взятых в эквимолекулярном соотношении, наблюдается почти мгновенное обесцвечивание раствора и выделение белого осадка тритио-моносulfита платины. Реакция идет по уравнению:



Соль в виде сросшихся игольчатых кристаллов в воде практически нерастворима. При реакции с 4 мол. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выделяются бесцветные пластинки состава $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{Th})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При еще больших соотношениях сульфита образуется $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

Таким образом, сульфитная группа SO_3'' легко вытесняет 1 мол. Th из внутренней сферы комплекса с образованием неэлектролита $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$. Вследствие трудной растворимости этой соли вторая молекула Th вытесняется значительно труднее, и для получения более растворимого дитиодисульфита необходим некоторый избыток $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее вытеснение Th возможно только в случае большого избытка сульфита при нагревании. В этом случае внутренняя сфера целиком заполняется ионами SO_3'' с образованием $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$.

2. Так же легко проходит взаимодействие $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, приводящее к образованию длинных иголок лимонно-желтого цвета состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]$. Удвоенное количество сульфита приводит к вытеснению из внутренней сферы комплекса второй молекулы NH_3 с образованием бесцветных пластинок $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Выделенный диаминодисульфит имеет транс-конфигурацию, так как не вступает в реакцию с такими циклообразующими молекулами, как

еп. Следовательно, вытеснение сульфитогруппами молекул NH_3 из внутренней сферы проходит по правилу И. И. Черняева ⁽³⁾, что указывает на повышенное транс-влияние иона SO_3'' .

Выделенный транс-изомер является устойчивым соединением и для замещения оставшихся молекул аммиака нужен избыток сульфита натрия. Действие Na_2SO_3 на изомерные дихлордиаминны состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ в основном подтверждает данные, полученные М. М. Гуриным ⁽⁴⁾.

3. Действие Th, взятой из расчета 2 мол. на 1 мол. тетрасульфита натрия, приводит к выделению бесцветных пластинок $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{Th})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Можно утверждать, что полученное соединение имеет транс-конфигурацию, так как первая молекула Th, вошедшая во внутреннюю сферу комплекса, ориентирует вторую в транс-положение, согласно правилу Н. С. Курнакова ⁽⁵⁾. Действие 3 мол. Th на 1 мол. тетрасульфита приводит к образованию тритиомonosульфита платины $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$.

Последняя группа SO_3'' прочно удерживается внутри комплекса и может быть вытеснена только большим избытком Th при нагревании. В этом случае образуется аналог соли Курнакова $[\text{Pt}(\text{Th})_4]\text{SO}_3$. Взаимодействие дихлордисульфита платины с Th в конечном итоге приводит к образованию $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$. В качестве промежуточного продукта получается соединение состава: $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2(\text{Th})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 2 мол. Th, вытеснившие ионы хлора, оказывают транс-влияющее действие на группы SO_3'' , одна из которых замещается молекулой Th с образованием трудно растворимого неэлектролита $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$. В случае 3 мол. Th, анализ осадка дает формулу тритиомonosульфита.

4. Трудно растворимая соль $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ в течение нескольких часов нагревалась с концентрированным аммиаком, после чего она растворялась полностью. При охлаждении раствора выделялись кристаллы разных форм. С целью получения однородного осадка эти кристаллы растворялись, а раствор снова длительное время нагревался с NH_4OH и затем выпаривался до небольшого объема. В этом случае при охлаждении раствора выделялся однородный белый кристаллический осадок, состав которого соответствует формуле $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Если тетрасульфит натрия нагревать с концентрированным аммиаком не до полного растворения и затем оставить на несколько часов при комнатной температуре, то весь тетрасульфит постепенно растворяется, а из раствора при выпаривании выделяется белый кристаллический осадок, состав которого соответствует формуле $\text{Na}_4[\text{Pt}(\text{SO}_3)_3\text{NH}_3]$.

5. При обработке желтого раствора дихлордисульфита концентрированным аммиаком на холоду выделяется белый кристаллический осадок диаминодисульфита $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. То же соединение, но с 3 мол. кристаллизационной воды было получено и при продолжительном нагревании дихлордисульфита с концентрированным NH_4OH . Таким образом, молекулы аммиака легко замещают ионы Cl' , в то время как 2 группы SO_3'' прочно удерживаются внутри комплекса. Это лабильное положение ионов хлора говорит о повышенном транс-влиянии сульфитогруппы SO_3'' .

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
25 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков, ЖПХ, **17**, № 4—5, 284 (1944). ² А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии, 1936, стр. 60. ³ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, **5**, 128 (1927). ⁴ М. М. Гурин, ДАН, **50**, 201 (1945). ⁵ Н. С. Курнаков, Избр. соч., **1**, 1938, стр. 57.