

ХИМИЯ

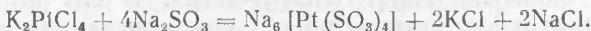
Д. И. РЯБЧИКОВ и Н. Б. ЛЮБИМОВА

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^+ было установлено, что последняя является очень энергичным комплексообразователем.

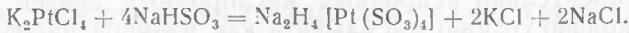
Взаимодействие хлороплатинита и сульфита натрия, взятых из расчета 4 мол. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 мол. K_2PtCl_4 , приводит к образованию белого осадка тетрасульфита натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция проходит по уравнению



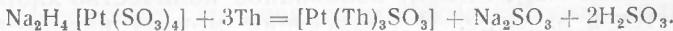
Трудно растворимый тетрасульфит натрия легко переходит в раствор при добавлении сильных кислот, что указывает на легкую растворимость кислых форм тетрасульфита. Из такого раствора, так же как и из нейтрального, хлорид I основания Рейзе осаждает кристаллическое соединение белого цвета, трудно растворимое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

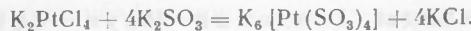
В тех же условиях и при том же соотношении реагирующих продуктов (1:4) была проведена реакция между K_2PtCl_4 и NaHSO_3 . В этом случае красный раствор платинита быстро обесцвечивается только при нагревании. Реакция проходит по уравнению



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 во 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 $Na_6[Pt(SO_3)_4] \cdot 4H_2O$.

Для того чтобы проверить механизм взаимодействия хлороплатинита калия непосредственно с сернистой кислотой, ток SO_2 пропускался прямо в раствор K_2PtCl_4 . По мере насыщения сернистым газом красный цвет раствора постепенно бледнел, сменялся желтым и, наконец, наступало полное бесцвечивание, что соответствовало образованию кислой формы тетрасульфита платины $K_2H_4[Pt(SO_3)_4]$, 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 $K_2[Pt(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$. 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 лимонно-желтого цвета, состав которого соответствует формуле $Na_2[Pt(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$. 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 привела к образованию соединения $Na_2[Pt(SO_3)_2en]$. 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 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ бралось из расчета 2 мол. на 1 мол. K_2PtCl_4 . При слиянии растворов сразу начиналось выделение белого осадка тетрасульфита натрия, который затем растворялся, цвет же раствора становился чисто желтым. После выделения $Na_6[Pt(SO_3)_4]$ 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 закристаллизовывается в порошок яркого лимонно-желтого цвета.

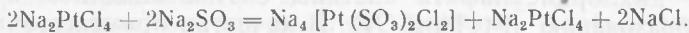
Механизм взаимодействия между тетрасульфитом и хлороплатинитом был проверен смешением эквимолекулярных количеств этих веществ. В результате был также получен желтый раствор, из которого метиловым спиртом выделялся дихлордисульфит платины. Для определения конфигурации этого соединения была проведена реакция 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 тетрасульфита 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, получаются 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^{2-} к комплексообразованию с двухвалентной платиной дает взаимодействие сульфита натрия с тетраминалами 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 тритиомоносульфита 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^{2-} 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^{2-} 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 динаминодисульфит имеет транс-конфигурацию, так как не вступает в реакцию с такими циклообразующими молекулами, как

ен. 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^{2-} .

Выделенный транс-изомер является устойчивым соединением и для замещения оставшихся молекул аммиака нужен избыток сульфита натрия. Действие Na_2SO_3 на изомерные дихлордиамины 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 тритиомоносульфита платины $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$.

Последняя группа SO_3^{2-} 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^{2-} , 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 тритиомоносульфита.

4. Трудно растворимая соль $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ в течение нескольких часов нагревалась с концентрированным аммиаком, после чего он растворялся 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 холода 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^{2-} прочно удерживаются внутри комплекса. Это лабилизованное положение ионов хлора говорит о повышенном транс-влиянии сульфитогруппы SO_3^{2-} .

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.