

Д. И. РЯБЧИКОВ и Н. Б. ЛЮБИМОВА

СУЛЬФИТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Было замечено, что действие солей сернистой кислоты на раствор хлороплатинит калия приводит к полному обесцвечиванию последнего [1]. Это давало возможность предположить, что кислотный остаток SO_3^- обладает большой способностью к вытеснению из внутренней сферы платинита координированных ионов хлора. В этом отношении было интересно сопоставить группу SO_3^- с изученной одним из нас группой тиосульфатного остатка S_2O_3^- [2]. Напрашивалась определенная аналогия в характере поведения этих анионов.

Некоторые данные о соединениях платины с сульфитосолями приводятся в монографии А. Вернера [3] на основании ранее выполненных исследований [4]. Из поздних работ можно указать на работу Л. А. Чугаева и С. Е. Красикова [5], исследовавших продукты реакции SO_2 с хлоридом I основания Рейзе. Затем И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн [6] показали невозможность окисления сульфитотриамина в амминосульфит четырехвалентной платины. С. А. Борисов-Потоцкий [7] получил сульфитоаммиачное производное Pt^{IV} . Относительно этой работы следует сказать, что, по нашим данным, получить сульфитные соединения четырехвалентной платины вообще невозможно вследствие сильной восстановительной способности иона SO_3^- . Последней работой в области сульфитных комплексов платины было исследование М. М. Гуриным [8] действия сульфита натрия на изомерные соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Несмотря на все эти уже имеющиеся данные, вопрос о составе и строении комплексных соединений платины с сульфитогруппой все-таки оставался не вполне выясненным. Цель нашего исследования — более детальное изучение данного вопроса.

Учитывая, что группа SO_3^- является чрезвычайно энергичным комплексообразователем, мы, так же как и в работе с тиосульфатом, исходили из строго количественных соотношений реагирующих продуктов.

Действие Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и H_2SO_3 на хлороплатинит калия

В первой серии опытов количества серусодержащих реагентов брали из расчета четырех молекул на каждую молекулу хлороплатинита калия.

1. Соответствующие навески K_2PtCl_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в возможно меньшем количестве воды и растворы сливали при перемешивании. Сейчас же начиналось обильное выделение белого осадка и одновременное обесцвечивание красного раствора платинита. При нагревании реакция заканчивалась в течение нескольких минут. Взаимодействие взятых продуктов проходит по следующему уравнению:



Выделившийся осадок представляет собой под микроскопом тонкие длинные спутанные иглы. Промытый водой, спиртом и эфиром и высушенный над крепкой серной кислотой осадок анализировался.

Данные анализов:

0.0800 г вещества дали 0.0225 г Pt
0.1000 г » » 0.0284 г Pt
0.0800 г » » 0.1098 г BaSO ₄
0.1000 г » » 0.1343 г BaSO ₄
0.4098 г » » 0.0058 г H ₂ O
0.1586 г » » 0.0082 г H ₂ O

Найдено: Pt — 28.02; 28.40%; S — 18.78; 18.40%; H₂O — 5.18; 5.28%

Вычислено для Na₆[Pt(SO₃)₄]·2H₂O: Pt — 28.32%; S — 18.60%;

H₂O — 5.24%

Кристаллизационная вода прочно удерживается комплексом и теряется только при 180°. Соль трудно растворима. При 20° один грамм-моль растворяется в 4000 л воды. С повышением температуры растворимость сильно увеличивается. Молекулярная электропроводность при 25° выражается следующими данными:

v	1000	2000	4000	8000	16 000 л/моль
μ	641.5	709	763	837	907 ом ⁻¹ ·см ²

Значение величины молекулярной электропроводности соответствует семионной структуре. Таким образом, данные электропроводности подтверждают формулу Na₆[Pt(SO₃)₄]·2H₂O, найденную на основании анализов. Труднорастворимый тетрасульфит натрия, однако, легко растворяется при подкислении раствора, что указывает на легкую растворимость кислых форм тетрасульфита. Из такого кислого раствора, так же как и из нейтрального, хлорид I основания Рейзе осаждает кристаллический осадок белого цвета, труднорастворимый в воде. Реакция в этом случае протекает по уравнению



Выделенный продукт отмывался водой, спиртом и эфиром и, высушенный над крепкой серной кислотой, анализировался.

Данные анализов:

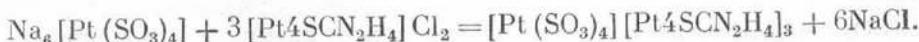
0.0454 г вещества дали 0.0268 г Pt
0.0684 г » » 0.0402 г Pt
0.0602 г » » 0.0354 г Pt
0.0454 г » » 0.0335 г BaSO ₄
0.0684 г » » 0.0489 г BaSO ₄

Найдено: Pt — 59.03; 58.75; 58.80%; S — 10—04; 9.75%

Вычислено для [Pt(SO₃)₄][Pt(NH₃)₄]₃: Pt — 59.05%;

S — 9.82%

Комплексный анион, находящийся в растворе тетрасульфита, выделяется также действием тетратиомочевинной соли Курнакова по реакции



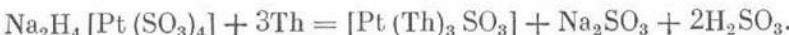
Образующийся осадок желтого цвета трудно растворим в воде и представляет собой под микроскопом частицы шарообразной формы, часто спаренные друг с другом. Отмытый водой, спиртом и эфиром осадок сушился над крепкой серной кислотой. Анализ его дал следующие результаты

0.1732 г вещества дали 0.0671 г Pt
 0.1374 г » » 0.0531 г Pt
 0.1732 г » » 0.1587 г BaSO₄
 0.1374 г » » 0.1197 г BaSO₄
 Найдено: Pt — 38.77; 38.72%; S — 12.54; 12.67%
 Вычислено для [Pt(SO₃)₄][Pt₄SCN₂H₄]₃: Pt — 38.78%; S — 12.73%

2. В тех же условиях и при том же соотношении реагирующих продуктов (1 : 4) была проведена реакция между K₂PtCl₄ и NaHSO₃. В этом случае красный раствор платинита быстро обесцвечивается только при нагревании и очень медленно (10—12 час.) — на холода. Реакция идет по следующему уравнению:



Из полученного бесцветного раствора хлорид I основания Рейзе осаждает белый кристаллический осадок, анализ которого дает формулу [Pt(SO₃)₄] · [Pt(NH₃)₄]₃. Действием тиомочевинной соли Курнакова осаждается желтый аморфный осадок, состав которого, как указывает анализ, соответствует формуле [Pt(SO₃)₄Pt₄SCN₂H₄]₃. Избыток тиомочевины (Th) выделяет из раствора почти белый кристаллический осадок по реакции



Выделенный продукт промывался водой, спиртом и эфиром, сушился над крепкой серной кислотой и анализировался.

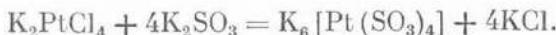
Данные анализов:

0.0630 г вещества дали 0.0246 г Pt
 0.0648 г » » 0.0252 г Pt
 0.0630 г » » 0.1168 г BaSO₄
 0.0648 г » » 0.1270 г BaSO₄
 Найдено: Pt — 39.04; 38.88%; S — 25.40; 25.34%
 Вычислено для [Pt(Th)₃SO₃]: Pt — 38.77%; S — 25.47%

Последняя реакция указывает на то, что ион [Pt(SO₃)₄]⁻⁶ взаимодействует с тиомочевиной таким образом, что происходит замещение только трех групп SO₃⁻. Последняя группа SO₃⁻ прочно удерживается во внутренней сфере комплекса вследствие того, что при таком соотношении аддендов образуется труднорастворимый неэлектролит состава [Pt(Th)₃SO₃]. При нейтрализации едким натром раствора, полученного в результате взаимодействия хлороплатинита калия и бисульфита натрия, выделяется маслобразная жидкость, которая после перемешивания с водой превращается в белый кристаллический осадок, представляющий собой под микроскопом тонкие спутанные иглы. Анализ этого осадка указывает на состав, отвечающий формуле Na₆[Pt(SO₃)₄].

Таким образом, действие бисульфита натрия на хлороплатинит калия, так же как и действие сульфита натрия, приводит к образованию тетрасульфита платины. Однако в первом случае комплексное соединение остается в растворе вследствие того, что оно получается в кислой форме, в которой выделить его в чистом виде не удалось.

3. Была сделана попытка получить соединение вышеописанного состава в его калийной форме. Для этого платинит калия обрабатывали рассчитанным количеством метабисульфита калия (1 : 4). Раствор навески K₂S₂O₅ предварительно нагревали некоторое время для возможно большего удаления избыточного количества SO₂ и затем приливали к раствору хлороплатинита калия. Так же как и в вышеописанных опытах, раствор обесцвечивался. Протекающая при этом реакция выражается уравнением



Наличие в растворе тетрасульфитного аниона подтверждается теми же реакциями, что и в предыдущих случаях. Так, при действии на раствор хлорида I основания Рейзе и тетратиомочевинной соли Курнакова выделяются соответствующие продукты сложного состава: $[Pt(SO_3)_4] \cdot [Pt(NH_3)_4]_3$ и $[Pt(SO_3)_4][Pt_4SCN_2H_4]_3$. Действие на раствор избытка тиомочевины приводит к образованию труднорастворимого тритио-моносульфита $[Pt(Th)_3SO_3]$. При нейтрализации раствора едким натром и добавлении $NaCl$ в осадок выпадает труднорастворимая натриевая соль $Na_6[Pt(SO_3)_4]$. После выпаривания бесцветного нейтрализованного раствора, полученного действием $K_2S_2O_5$ на хлороплатинит калия, выделяется тетрасульфит калия в виде кристаллогидрата $K_2[Pt(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$. Анализ этой соли дал следующие результаты:

0.0426 г вещества дали	0.0105 г Pt
0.0496 г » »	0.0121 г Pt
0.0426 г » »	0.0496 г $BaSO_4$
0.0496 г » »	0.0580 г $BaSO_4$
0.0426 г » »	0.0018 г H_2O
0.0496 г » »	0.0023 г H_2O

Найдено: Pt — 24.65; 24.38%; S — 15.96; 16.02%; H_2O — 4.22; 4.68%

Вычислено для $K_2[Pt(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$: Pt — 24.83%; S — 16.31%; H_2O — 4.58%

4. Было также интересно проверить механизм взаимодействия хлороплатинита калия непосредственно с сернистой кислотой. Для этого ток SO_2 пропускали прямо в раствор K_2PtCl_4 ; красный цвет раствора постепенно бледнел и становился желтым. По мере дальнейшего насыщения раствора SO_2 окраска его постепенно исчезала, и, наконец, наступало полное обесцвечивание. Нагревание сильно увеличивает скорость реакции, которая проходит по следующему уравнению:



Полученный раствор, поставленный в эксикаторе над крепкой серной кислотой, постепенно становится сначала желтым, а затем красным. Аналогичное изменение окрасок наблюдается и при выпаривании. Однако красный цвет раствора не обусловлен присутствием K_2PtCl_4 , так как не дает реакций, характерных для последнего. Нейтрализация первоначального бесцветного раствора едким натром приводит к выпадению белого кристаллического осадка, который промывали водой, спиртом и эфиром и, высушенный над крепкой серной кислотой, анализировали.

Данные анализов:

0.0988 г вещества дали	0.0264 г Pt
0.0508 г » »	0.0136 г Pt
0.0988 г » »	0.1270 г $BaSO_4$
0.0508 г » »	0.0664 г $BaSO_4$
0.0988 г » »	0.0100 г H_2O
0.0508 г » »	0.0052 г H_2O

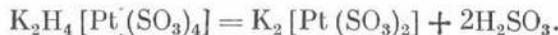
Найдено: Pt — 26.76; 26.80%; S — 17.60; 17.91%; H_2O — 10.12; 10.23%

Вычислено для $Na_6[Pt(SO_3)_4] \cdot 4H_2O$: Pt — 26.91%; S — 17.67%; H_2O — 9.93%

Следовательно, при взаимодействии хлороплатинита калия с избытком H_2SO_3 образуется кислая форма тетрасульфита платины, которая переходит в труднорастворимую натриевую соль при нейтрализации раствора едким натром. Желтый раствор, образующийся при выпаривании бесцветного раствора кислого платотетрасульфита калия, нейтрализовался щелочью, и действием метилового спирта из него был выделен осадок в виде порошка желтого цвета. Осадок промывали спиртом и эфиром. Его анализ дал следующие результаты:

0.0762 г вещества дали 0.0328 г Pt
 0.0760 г » 0.0330 г Pt
 0.0760 г » 0.0623 г Pt + K₂SO₄
 0.0762 г » 0.0622 г Pt + K₂SO₄
 0.0760 г » 0.0033 г H₂O
 0.0762 г » 0.0037 г H₂O
 Найдено: Pt — 43.04; 43.42%; Pt + K₂SO₄ — 81.98; 81.63%; H₂O — 4.34; 4.90%
 Вычислено для K₂[Pt(SO₃)₂] · H₂O : Pt — 43.23%; Pt + K₂SO₄ — 81.82%;
 H₂O — 3.99%

Таким образом, кислая форма тетрасульфита при выпаривании раствора теряет из внутренней сферы комплекса две группы SO₃²⁻ за счет отщепления двух молекул сернистой кислоты согласно уравнению



Оставшиеся две группы SO₃²⁻ занимают теперь по два координационных места каждая, осуществляя связь с платиной замкнутым циклом.

Тот же процесс образования дисульфита наблюдается и при действии сильных кислот на труднорастворимый тетрасульфит натрия Na₆[Pt(SO₃)₄]. Разложение комплекса на холода идет очень медленно, поэтому реакция велась при нагревании. Соль, взмученная в воде, переводилась полностью в раствор добавлением 10%-ной серной кислоты. Ощущался слабый запах SO₂. При осторожном выпаривании раствора постепенно начинал выделяться осадок в виде порошка лимонно-желтого цвета, труднорастворимого в воде. Осадок промывали водой, спиртом и эфиром. При высушивании в экскаторе над крепкой серной кислотой цвет осадка становится зеленоватым. Данные анализов:

0.1042 г вещества дали 0.0464 г Pt
 0.1396 г » 0.0624 г Pt
 0.1584 г » 0.1690 г BaSO₄
 0.1552 г » 0.1668 г BaSO₄
 0.2010 г » 0.0173 г H₂O
 0.1552 г » 0.0124 г H₂O
 Найдено: Pt — 44.53; 44.70%; S — 14.62; 14.72%; H₂O — 8.85; 7.98%
 Вычислено для Na₂[Pt(SO₃)₂] · 2H₂O : Pt — 44.60%; S — 14.60%; H₂O — 8.24%

Интересно, что под влиянием соляной кислоты тетрасульфит натрия также разлагается с выделением SO₂, однако при этом образуется хорошо растворимая форма дисульфита. При выпаривании солянокислого раствора Na₆[Pt(SO₃)₄] осадок не выпадает, но раствор постепенно желтеет. Действием спирта из него выделяется осадок желтого цвета, который был дважды переосажден для удаления возможных загрязнений; анализ дал результаты, отвечающие одноводной соли. Данные анализов:

0.0876 г вещества дали 0.0409 г Pt
 0.0804 г » 0.0378 г Pt
 0.0836 г » 0.0944 г BaSO₄
 0.0750 г » 0.0608 г Pt + Na₂SO₄
 0.0876 г » 0.0040 г H₂O
 0.0804 г » 0.0036 г H₂O
 Найдено: Pt — 46.69; 47.01%; S — 15.46%; Pt + Na₂SO₄ — 81.07%;
 H₂O — 4.56; 4.48%
 Вычислено для Na₂[Pt(SO₃)₂] · H₂O : Pt — 46.56%; S — 15.28%;
 Pt + Na₂SO₄ — 80.42%; H₂O — 4.49%

Труднорастворимое соединение Na₂[Pt(SO₃)₂] · 2H₂O также может быть переведено в растворимый моногидрат действием на его раствор соляной кислоты при нагревании. Полученный таким образом раствор при выпаривании становится желтым. После нейтрализации его едким натром из него был выделен метиловым спиртом осадок желтовато-кремового цвета. Промытый спиртом и эфиром осадок анализировался.

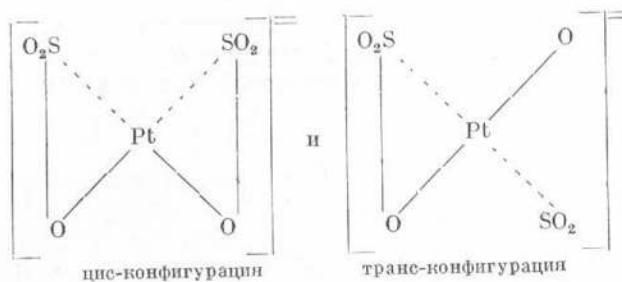
Данные анализов:

0.0602 г вещества дали 0.0282 г Pt	
0.0550 г » 0.0256 г Pt	
0.0610 г » 0.0704 г BaSO ₄	
0.0819 г » 0.0936 г BaSO ₄	
0.0602 г » 0.0487 г Pt + Na ₂ SO ₄	
0.0550 г » 0.0442 г Pt + Na ₂ SO ₄	
0.0596 г » 0.0026 г H ₂ O	
0.0550 г » 0.0030 г H ₂ O	

Найдено: Pt — 46.84; 46.50%; S — 15.82; 15.65%; Pt + Na₂SO₄ — 80.89; 80.40%; H₂O — 4.36; 5.45%

Вычислено для Na₂[Pt(SO₃)₂]·H₂O: Pt — 46.58%; S — 15.46%; Pt + Na₂SO₄ — 80.42%; H₂O — 4.49%

Если в тетрасульфите натрия Na₆[Pt(SO₃)₄] каждая группа SO₃²⁻ занимает одно координационное место и связь ее с платиной осуществлена через атом серы, то при отщеплении двух молекул H₂SO₃ из кислой формы комплекса оставшиеся во внутренней сфере группы SO₃²⁻ насыщают освободившиеся координационные места за счет кислородной связи. Тогда, исходя из неравноценности энергии активных атомов серы и кислорода сульфитной группы SO₃²⁻, в согласии с теорией Вернера, следует ожидать возможности существования для дисульфита двух изомерных форм:



В первом случае атомы серы и кислорода расположены друг относительно друга в цис-положении, во втором в транс-положении.

Для определения конфигурации выделенного дисульфита Na₂[Pt(SO₃)₂] была использована реакция с этилендиамином (En). Соль полностью растворялась в небольшом избытке этилендиамина. Образующееся при этом соединение хорошо растворимо в воде, но легко может быть выделено спиртом. Состав полученного белого осадка, как установлено анализом, соответствует формуле Na₂[Pt(SO₃)₂En]. Это указывает на то, что этилендиамин легко вступает во внутреннюю сферу комплекса по месту двух соседних, относительно непрочных кислородных связей, что вполне определяет конфигурацию дисульфита Na₂[Pt(SO₃)₂] как изомера цис-формы. Представлялось интересным также выяснить механизм реакции взаимодействия хлороплатината с меньшим количеством тех же серусодержащих реагентов.

Был проведен ряд опытов, в которых сульфит, бисульфит и метабисульфит брались из расчета двух молекул на каждую молекулу хлороплатината калия.

5. Соответствующие навески K₂PtCl₄ и Na₂SO₃·7H₂O растворяли в небольшом количестве воды и растворы сливали при перемешивании. Почти сразу начиналось выделение белого осадка, количество которого постепенно увеличивалось. Окраска раствора бледнела, но по оттенку оставалась такой же, как исходный раствор платинита. За ночь весь образовавшийся осадок растворялся, причем цвет раствора становился чисто желтым. То же самое происходит в течение нескольких минут при нагреве

вании. Образующийся в первый момент белый осадок представляет собой под микроскопом длинные спутанные бесцветные иглы. Промытый и высушенный над крепкой серной кислотой осадок анализировался:

0.0831 г вещества дали 0.0235 г Pt
0.0948 г » » 0.0270 г Pt
0.0948 г » » 0.1304 г BaSO ₄
0.0831 г » » 0.1154 г BaSO ₄
0.1000 г » » 0.0052 г H ₂ O

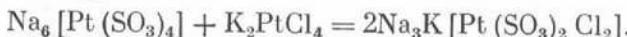
Найдено: Pt — 28.27; 28.48%; S — 18.84; 19.02%; H₂O — 5.20%

Вычислено для Na₆[Pt(SO₃)₄]·2H₂O: Pt — 28.32%; S — 18.60%; H₂O — 5.24%

Таким образом, при взаимодействии двух молекул Na₂SO₃ с одной молекулой K₂PtCl₄ в первый момент образуется труднорастворимый тетрасульфит натрия Na₆[Pt(SO₃)₄], а половинное количество хлороплатинита калия остается в избытке:



В следующий момент начинается взаимодействие между непрореагировавшим хлороплатинитом и образовавшейся солью Na₆[Pt(SO₃)₄]. Реакция протекает по уравнению



Из полученного желтого раствора метиловый спирт выделяет маслянистую жидкость, которая быстро закристаллизовывается в порошок яркого лимонно-желтого цвета. Выделенный продукт промывали спиртом и эфиром, сушили над крепкой серной кислотой и анализировали:

0.1000 г вещества дали 0.0346 г Pt
0.0900 г » » 0.0314 г Pt
0.1000 г » » 0.0808 г BaSO ₄
0.1540 г » » 0.1290 г BaSO ₄
0.1000 г » » 0.0550 г AgCl
0.0900 г » » 0.0056 г H ₂ O

Найдено: Pt — 34.60; 34.88%; S — 11.06; 11.42%; Cl — 13.58%; H₂O — 6.22%

Вычислено для Na₃K[Pt(SO₃)₂Cl₂]·2H₂O: Pt — 34.34%; S — 11.28%; Cl — 12.47%; H₂O — 6.34%

Для того чтобы проверить механизм взаимодействия между хлороплатинитом и тетрасульфитом платины, оба вещества были взяты в эквимолярных количествах. Соответствующие навески K₂PtCl₄ и Na₆[Pt(SO₃)₄] были растворены в воде, затем смешаны. При нагревании тетрасульфит растворяется в течение нескольких минут, причем процесс растворения сопровождается исчезновением красного цвета раствора и заменой его желтой окраской. Некоторое разбавление раствора необходимо для более быстрого и полного течения реакции. Из полученного таким образом раствора вещество может быть выделено только действием метилового спирта, так как вследствие хорошей растворимости оно не выкристаллизовывается и раствор при испарении засыхает в однородную желтую пленку. Спиртом осаждается яркий лимонно-желтый осадок, анализ которого дал следующие результаты:

0.0514 г вещества дали 0.0184 г Pt
0.0790 г » » 0.0282 г Pt
0.0514 г » » 0.0443 г BaSO ₄
0.0790 г » » 0.0703 г BaSO ₄
0.0790 г » » 0.0405 г AgCl
0.0514 г » » 0.0273 г AgCl
0.1000 г » » 0.0039 г H ₂ O

Найдено: Pt — 35.79; 35.69%; S — 11.81; 12.19%; Cl — 12.66; 13.14%; H₂O — 3.90%

Вычислено для Na₃K[Pt(SO₃)₂Cl₂]·H₂O: Pt — 35.47%; S — 11.65%; Cl — 12.88%; H₂O — 3.27%

Таким образом, дихлорсульфит платины может быть получен простым смешением эквимолекулярных количеств тетрасульфита платины и хлороплатината. В этом случае имеет место реакция двойного обмена между одноименно заряженными ионами $[Pt(SO_3)_4]^{6-}$ и $[PtC_4]^{2-}$, аналогично той реакции, по которой Бэзэ впервые получил смешанный хлоронитрит платины.

Для получения однородного дихлорсульфита натриевой формы в качестве исходного продукта был взят раствор Na_2PtCl_4 известной концентрации. К определенному объему этого раствора добавляли раствор соответствующего количества $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Реакция проходила так же, как и в случае с хлорплатинитом калия. Однако натриевая форма комплекса обладает несколько большей растворимостью в спирте, поэтому при осаждении дихлордисульфита маточный раствор сохраняет желтоватый тон, соль же выделяется в виде порошка кремового или совсем белого цвета. В эксикаторе над крепкой серной кислотой белая соль постепенно становится лимонно-желтой. Результаты анализов следующие:

0.1144 г вещества дали	0.0402 г Pt
0.0910 г » »	0.0322 г Pt
0.0800 г » »	0.0672 г $BaSO_4$
0.0630 г » »	0.0528 г $BaSO_4$
0.0910 г » »	0.0476 г $AgCl$
0.1430 г » »	0.0086 г H_2O
0.0800 г » »	0.0050 г H_2O

Найдено: Pt — 35.14; 35.36%; S — 11.51; 11.48%; Cl — 12.92%;

H_2O — 6.02; 6.25%

Вычислено для $Na_4[Pt(SO_3)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$: Pt — 35.22%; S — 11.50%; Cl — 12.79%; H_2O — 6.50%

Согласно теории Вернера, дихлордисульфит должен существовать в двух изомерных формах цис- и транс-конфигурации. Выделенные до сих пор по реакции Бэзэ соединения принадлежали к цис-форме. Представлялось интересным проверить расположение координированных групп в дихлордисульфите, полученным аналогичной реакцией. В этом случае, к сожалению, не могла быть применена классическая реакция Н. С. Курнакова [9], так как даже при большом избытке тиомочевины одна группа SO_3^- всегда прочно удерживается внутри комплекса, образуя трудно растворимый неэлектролит состава $[Pt(Th)_3SO_3]$. Для определения конфигурации в данном случае мог быть использован этилендиамин, одна молекула которого, в случае цис-формы, должна занять два координационных места, вытесняя аддукты, наименее прочно связанные с центральным атомом и находящиеся в цис-положении относительно друг друга. Тогда в случае цис-конфигурации комплексного иона $[Pt(SO_3)_2Cl_2]^{4-}$ этилендиамин должен перевести его в ион состава $[(SO_3)_2PtEn]^{2-}$. Для того чтобы проверить возможность такого рода взаимодействия, к желтому раствору дихлорсульфита прибавляли незначительный избыток этилендиамина. Раствор сейчас же обесцвечивался и из него при действии спирта выделялся белый осадок, который тщательно промывали и, высушенный над крепкой серной кислотой, анализировали:

0.1940 г вещества дали	0.0820 г Pt
0.1082 г » »	0.0456 г Pt
0.1940 г » »	0.1420 г Pt + Na_2SO_4
0.1082 г » »	0.0789 г Pt + Na_2SO_4

Найдено: Pt — 42.27; 42.15%; Pt + Na_2SO_4 — 73.20; 72.9%

Вычислено для $Na_2[Pt(SO_3)_2En]$: Pt — 42.32%; Pt + Na_2SO_4 — 73.11%

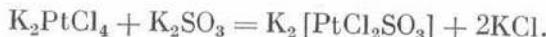
При добавлении хлорида I основания Рейзе к желтому раствору дихлорсульфита выделяется осадок темножелтого цвета. Анализ выде-

лениного продукта, высушенного до постоянного веса при 100°, дал следующие результаты:

0.0812 г вещества дали 0.0496 г Pt
 0.0921 г » 0.0564 г Pt
 Найдено: Pt — 61.08; 61.23%
 Вычислено для $[Pt(SO_3)_2Cl_2]/[Pt(NH_3)_4]_2$: Pt — 61.46%

Дихлордисульфит с тетратиомочевинной солью Курнакова четких реакций не дает.

6. Совсем по-другому протекает взаимодействие хлороплатинита калия с двумя молекулами $K_2S_2O_5$ и $NaHSO_3$. В первом случае сливание на холода концентрированных растворов точно рассчитанных количеств обоих реагентов приводит к постепенному изменению красной окраски хлороплатинита в оранжево-желтую. Некоторое количество K_2PtCl_4 остается непрореагировавшим. Через несколько часов из раствора выделяется осадок в виде хорошо образованных кристаллов, труднорастворимых в холодной воде. Реакция в этом случае идет по уравнению



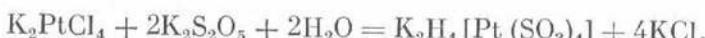
Отфильтрованные, отмытые и высушенные над крепкой серной кислотой кристаллы анализировались.

Данные анализов:

0.0845 г вещества дали 0.0362 г Pt
 0.0760 г » 0.0324 г Pt
 0.0845 г » 0.0436 г $BaSO_4$
 0.0760 г » 0.0402 г $BaSO_4$
 0.0668 г » 0.0428 г $AgCl$
 0.0845 г » 0.0065 г H_2O
 Найдено: Pt — 42.72; 42.63%; S — 7.07; 7.24%; Cl — 15.83%; H_2O — 7.70%
 Вычислено для $K_2[PtCl_2SO_3] \cdot 2H_2O$: Pt — 42.40%; S — 6.24%;
 Cl — 15.40%; H_2O — 7.80%

При длительном высушивании над крепкой серной кислотой кристаллизационная вода частично теряется. В полученном моносульфите группы SO_3^- , повидимому, занимает два координационных места. Однако не исключена и другая возможность: заняв одно координационное место, сульфит-ион, благодаря повышенному трансвлиянию, лабилизует противолежащий ион хлора, который поэтому может быть вытеснен молекулой воды. Тогда состав комплекса должен выражаться формулой $K_2[PtCl_2SO_3 \cdot H_2O] \cdot H_2O$. Выделить из маточного раствора другие продукты реакции в чистом виде не удалось из-за примеси непрореагировавшего хлороплатинита.

Если реакцию взаимодействия K_2PtCl_4 с двумя молекулами $K_2S_2O_5$ вести при нагревании, то раствор постепенно становится соломенно-желтым и, наконец, бесцветным. В этом случае реакция идет по следующему уравнению:



При охлаждении выпаренного и нейтрализованного раствора выделяется белый кристаллический осадок, состав которого соответствует формуле $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$.

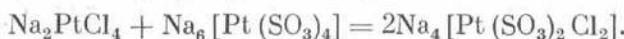
7. Реакция между хлороплатинитом калия и двумя молекулами бисульфита натрия идет на холода чрезвычайно медленно, и раствор все время сохраняет красный цвет платинита. Большая часть K_2PtCl_4 не вступает в реакцию и выделяется из раствора при его медленном испарении. Кроме кристаллов хлороплатинита калия выделяются также кристаллы

KCl, смешанные с желтым некристаллизующимся веществом, по внешнему виду похожим на дихлордисульфит.

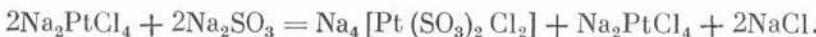
8. Взаимодействие хлороплатинита калия или натрия с тремя молекулами Na_2SO_3 приводит сначала к образованию белого осадка $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, который вступает затем в реакцию с оставшимся свободным хлороплатинитом так же, как это имело место в случае взаимодействия K_2PtCl_4 с двумя молекулами сульфита. При этом образуется желтый раствор $\text{Na}_4[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2]$. Однако часть тетрасульфита натрия оказывается в избытке и не растворяется. Первая стадия процесса может быть выражена следующим уравнением:



Оставшийся непрореагировавший хлороплатинит натрия взаимодействует с образовавшимся тетрасульфитом по реакции



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



Результаты проведенных опытов говорят о том, что взаимодействие хлороплатинита и сульфита, взятых в любых соотношениях, приводит к образованию только двух продуктов реакции: дихлордисульфита и тетрасульфита платины. Никаких других промежуточных соединений в этом случае не образуется.

Действие сульфита натрия на хлоротетраммины платины

Реакция взаимодействия сульфита натрия с тетрамминами платины дает наглядное представление о большой способности иона SO_3^{2-} к комплексообразованию с двухвалентной платиной. Обычно замещение аминов внутренней сферы кислотными остатками проходит с трудом. В этом отношении исключением является тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и, как теперь установлено, также и сульфит-ион SO_3^{2-} . В этом направлении было проведено несколько серий опытов. Навески солей брались из расчета 1, 2, 3, 4 и 8 молекул сульфита натрия на одну молекулу соответствующего тетраммина платины. Условия проведения опытов во всех случаях были примерно одинаковыми. Навески солей растворялись в таком количестве воды, которое достаточно для их растворения при комнатной температуре, после чего растворы сливались при перемешивании.

1. При взаимодействии соли Курнакова $[\text{Pt}(\text{Th})_4]\text{Cl}_2$ и сульфита натрия, взятых в эквимолекулярном соотношении, наблюдается почти мгновенное обесцвечивание раствора и выделение белого осадка, представляющего собой под микроскопом сросшиеся игольчатые кристаллы. Реакция их образования идет по уравнению:

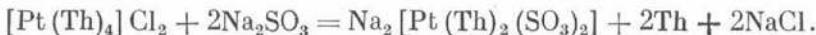


Выделенное соединение практически нерастворимо в воде и высущенное над крепкой серной кислотой имеет очень бледный лимонно-желтый цвет. Анализ дал следующие результаты:

0.0800 г вещества дали 0.0308 г Pt
 0.0906 г » 0.0350 г Pt
 0.0800 г » 0.1458 г BaSO₄
 0.0906 г » 0.1668 г BaSO₄
 Найдено: Pt — 38.50; 38.63%; S — 24.96; 25.22%
 Вычислено для [Pt(Th)₃SO₃] : Pt — 38.77%; S — 25.47%

В случае взаимодействия соли Курнакова с удвоенным и утроенным количеством сульфита натрия также наблюдалось обесцвечивание раствора и выпадение кристаллического осадка того же состава [Pt(Th)SO₃].

Учетверенное количество Na₂SO₃ вызывало также образование труднорастворимого тритиомоносульфита, но в значительно меньшем количестве. Из маточного раствора постепенно выделялся новый осадок, представляющий собой под микроскопом бесцветные пластинки. Образование этого соединения идет согласно уравнению



Промытый и высушенный до постоянного веса при 120° осадок анализировался.

Данные анализов:

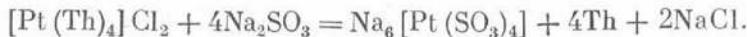
0.0868 г вещества дали 0.0309 г Pt
 0.1060 г » 0.0376 г Pt
 0.0868 г » 0.1500 г BaSO₄
 0.1060 г » 0.1807 г BaSO₄
 Найдено: Pt — 35.60; 35.48%; S — 23.68; 23.35%
 Вычислено для Na₂[Pt(Th)₂(SO₃)₂] : Pt — 35.27%; S — 23.17%

Потеря в весе при высушивании равна 16.8%, что почти точно соответствует пяти молекулам кристаллизационной воды. Кристаллогидрат Na₂[Pt(Th)₂(SO₃)₂]·5H₂O в эксикаторе над крепкой серной кислотой частично обезвоживается.

При действии сульфита натрия, взятого из расчета 8 молекул на одну молекулу соли Курнакова, тритиомоносульфит платины совсем не образуется. Из полученного бесцветного раствора постепенно начинает выкристаллизовываться осадок в виде пластинок, соответствующих составу Na₂[Pt(Th)₂(SO₃)₂]·5H₂O.

Таким образом, сульфитная группа SO₃²⁻ легко вытесняет одну молекулу тиомочевины из внутренней сферы комплекса [Pt(Th)₄]Cl₂, образуя нейтральный состава [Pt(Th)₃SO₃]. Вследствие трудной растворимости этой соли вторая молекула тиомочевины вытесняется значительно труднее, и для получения более растворимого дитиодисульфита необходим избыток Na₂SO₃.

Дальнейшее вытеснение тиомочевины возможно только в случае большого избытка сульфита при нагревании. Тогда происходит полное замещение внутренней сферы по уравнению:



Необходимость большого избытка сульфита в этом случае объясняется возможностью обратной реакции вытеснения сульфитных групп из внутренней сферы комплекса свободными молекулами тиомочевины.

Полученный дитиодисульфит Na₂[Pt(Th)₂(SO₃)₂] имеет кристаллическую структуру, по внешнему виду одинаковую с соединениями того же состава, полученными: 1) действием тиомочевины на платотетрасульфит натрия и 2) действием сульфита натрия на дитиодихлорид платины. В первом случае образуется транс-изомер по правилу трансвлияния И. И. Черняева [10], а во втором — благодаря тому, что сульфит реагирует

с готовым транс-изомером. Поэтому можно предполагать, что и дитиодисульфит платины, полученный действием сульфита натрия на соль Курнакова, имеет также транс-конфигурацию.

2. Также легко проходит взаимодействие хлорида I основания Рейзе и сульфита натрия, взятыми в эквимолекулярных количествах. После слияния концентрированных растворов соответствующих навесок от раствора начинает пахнуть аммиаком, а через некоторое время начинает выделяться осадок в виде длинных иголок очень бледного лимонно-желтого цвета. Реакция в этом случае идет по уравнению



Отмытый водой, спиртом и эфиром и высушенный до постоянного веса осадок анализировался.

Данные анализов:

0.0680 г вещества дали	0.0404 г Pt
0.0803 г » »	0.0479 г Pt
0.0680 г » »	0.0498 г BaSO ₄
0.0803 г » »	0.0593 г BaSO ₄
Найдено: Pt — 59.41; 59.65%; S — 10.03; 10.11%	
Вычислено для [Pt(NH ₃) ₃ SO ₃] : Pt — 59.81%; S — 9.82%	

Для вытеснения из внутренней сферы комплекса [Pt(NH₃)₄]Cl₂ второй молекулы аммиака достаточно точно рассчитанного по реакции количества сульфита натрия (2 мол.). От слитых растворов пахнет аммиаком, и через некоторое время начинает выделяться кристаллический осадок в виде бесцветных пластинок. Анализ отмытого и высушенного до постоянного веса осадка дал следующие результаты:

0.0942 г вещества дали	0.0425 г Pt
0.0904 г » »	0.0406 г Pt
0.0942 г » »	0.0990 г BaSO ₄
0.0904 г » »	0.0693 г Pt + Na ₂ SO ₄
0.0830 г » »	0.0063 г H ₂ O
Найдено: Pt — 45.12; 44.92%; S — 14.40%; Pt + Na ₂ SO ₄ — 76.65%	
Вычислено для Na ₂ [Pt(NH ₃) ₃ (SO ₃) ₂] : Pt — 44.84%; S — 14.73%;	
Pt + Na ₂ SO ₄ — 77.47%	

Воздушно-сухое вещество содержит 7.60% воды, что соответствует двум молекулам. Благодаря тому, что группа SO₃²⁻ обладает повышенным трансвлиянием, можно предполагать, что в этом случае образование дисульфитодиамина проходит по правилу Черняева, вследствие чего он должен иметь транс-конфигурацию.

Это предположение подтверждается тем, что полученный Na₂[Pt(NH₃)₂ · (SO₃)₂] не вступает в реакцию с такими циклообразующими молекулами, как этилендиамин.

Выделенный транс-изомер является устойчивым соединением, и для замещения оставшихся молекул NH₃ нужен некоторый избыток сульфита натрия. Тогда реакция протекает по уравнению



Происходит полное замещение внутренней сферы на сульфитогруппы и образуется полученный ранее тетрасульфит натрия.

Действие сульфита натрия на изомерные дихлордиамины состава [Pt(NH₃)₂Cl₂] изучалось М. М. Гуриным, и наши данные в основном подтверждают это исследование.

Действие тиомочевины на сульфитоплатиниты

1. Действие тиомочевины (Th) на платотетратсульфит натрия $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$. Опыты проводились при следующих условиях. Навеску тетрасульфита натрия растворяли в воде, подкисленной уксусной или соляной кислотой. После прибавления растворенной навески Th раствор нейтрализовали едким натром. При действии Th, взятой из расчета двух молекул на одну молекулу тетрасульфита, из раствора быстро начинал выделяться кристаллический осадок белого цвета. Под микроскопом он представляет собой правильные бесцветные пластинки. Реакция в этом случае идет по следующему уравнению:



Отмытый и высушенный при 100—130° осадок анализировался.

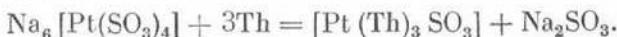
Данные анализов:

0.0868 г вещества дали	0.0304 г Pt
0.0960 г » »	0.0338 г Pt
0.0868 г » »	0.1483 г BaSO_4
0.0960 г » »	0.0588 г Pt + Na_2SO_4
0.1140 г » »	0.0180 г H_2O

Найдено: Pt — 35.00; 35.21%; S — 23.40%; Pt + Na_2SO_4 — 61.20%
 Вычислено для $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{Th})_2(\text{SO}_3)_2]$: Pt — 35.27%; S — 23.17%;
 Pt + Na_2SO_4 — 60.90%

Потеря в весе при высушивании равна 15.80%, что соответствует пяти молекулам кристаллизационной воды. При хранении над крепкой серной кислотой кристаллогидрат частично обезвоживается. Можно утверждать, что полученное соединение имеет транс-конфигурацию, так как первая молекула Th, вошедшая во внутреннюю сферу комплекса, ориентирует вторую молекулу Th в транс-положение согласно известному правилу Н. С. Курнакова.

Действие тиомочевины, взятой из расчета трех молекул на одну молекулу тетрасульфита, приводит к образованию белого кристаллического осадка, практически нерастворимого в воде. Под микроскопом он представляет собой игольчатые кристаллы, собранные в шары. Реакция проходит по следующему уравнению:

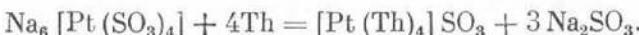


Осадок, промытый водой, спиртом и эфиром, имеет бледный лимонно-желтый цвет. Кристаллизационной воды не содержит. Его анализ дал следующие результаты:

0.0917 г вещества дали	0.0356 г Pt
0.1260 г » »	0.0492 г Pt
0.1260 г » »	0.2336 г BaSO_4
0.0917 г » »	0.1689 г BaSO_4

Найдено: Pt — 38.82; 39.04%; S — 25.40; 25.23%
 Вычислено для $[\text{Pt}(\text{Th})_3\text{SO}_3]$: Pt — 38.77%; S — 25.47%

Последняя группа SO_3^- чрезвычайно прочно удерживается внутри комплекса и может быть вытеснена только большим избытком тиомочевины при нагревании. В этом случае получается аналог соли Курнакова — растворимое соединение желтого цвета. Реакция идет по уравнению



2. Действие тиомочевины на дихлордисульфит платины. К желтому раствору дихлордисульфита прибавляли

раствор Th, взятой из расчета двух, а затем трех молекул на одну молекулу дихлордисульфита. Наступало почти мгновенное обесцвечивание раствора, из которого начинал быстро выделяться белый кристаллический осадок. В первом случае (2 мол. Th) под микроскопом состав осадка оказался неоднородным. Бесцветные пластинки были смешаны с бесцветными иголочками, собранными в шары. Кристаллы удалось разделить, воспользовавшись их различной растворимостью. При сильном разбавлении раствора в осадке оставались одни игольчатые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали и после высушивания над серной кислотой анализировали.

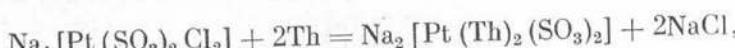
Данные анализов:

0.0920 г вещества дали 0.0352 г Pt
0.0810 г » 0.0311 г Pt
0.0920 г » 0.1688 г BaSO ₄
0.0810 г » 0.1492 г BaSO ₄
Найдено: Pt — 38.25; 38.39%; S — 25.14; 25.23%
Вычислено для [Pt(Th) ₂ SO ₃] ₂ : Pt — 38.77%; S — 25.47%

Из упаренного маточного раствора снова выделялся осадок пластинчатых кристаллов. Их анализ после высушивания до постоянного веса дал следующие результаты:

0.1060 г вещества дали 0.0376 г Pt
0.0954 г » 0.0337 г Pt
0.1060 г » 0.1790 г BaSO ₄
0.0954 г » 0.0589 г Pt + Na ₂ SO ₄
Найдено: Pt — 35.46; 35.32%; S — 23.10%; Pt + Na ₂ SO ₄ — 61.70%
Вычислено для Na ₂ [Pt(Th) ₂ (SO ₃) ₂]: Pt — 35.27%; S — 23.17%; Pt + Na ₂ SO ₄ — 60.90%

Таким образом, при действии на дихлордисульфит платины двух молекул Th основное соединение Na₂[Pt(Th)₂(SO₃)₂], полученное по реакции



содержит примесь тритиомоносульфита. Это может быть объяснено тем, что дихлорсульфит имеет цис-конфигурацию. Две молекулы Th, вставшие на место ионов хлора, оказывают сильное транс-влияющее действие на группы SO₃⁻, одна из которых замещается молекулой Th с образованием труднорастворимого неэлектролита состава [Pt(Th)₃SO₃]. В случае действия трех молекул Th анализ образующегося осадка дает формулу того же тритиомоносульфита, который почему-то в этом случае бывает несколько загрязнен примесью дитиодисульфита.

Действие аммиака на сульфитоплатиниты

1. Действие NH₄OH на тетрасульфит платины Na₆[Pt(SO₃)₄]. Трудно растворимую соль Na₆[Pt(SO₃)₄] в течение нескольких часов нагревали с концентрированным аммиаком до полного ее растворения. При охлаждении такого раствора выделялись бесцветные кристаллы разных форм. Для получения однородного осадка отфильтрованные кристаллы вновь растворяли, а раствор снова длительное время нагревали с конц. NH₄OH и выпаривали до небольшого объема. В этом случае при охлаждении раствора выделялся однородный белый кристаллический осадок, который осторожно промывали водой и, высущенный до постоянного веса, анализировали.

Данные анализов:

0.1022 г вещества дали 0.0455 г Pt
 0.1920 г » 0.0860 г Pt
 0.1022 г » 0.1122 г BaSO₄
 0.1920 г » 0.2049 г BaSO₄
 0.1230 г » 0.0261 г H₂O

Найдено: Pt — 44.52; 44.79%; S — 15.04; 14.62%

Вычислено для Na₂[Pt(NH₃)₂(SO₃)₂]: Pt — 44.84%; S — 14.73%

Потеря в весе при высушивании составляет 20.1%, что соответствует пяти молекулам кристаллизационной воды.

Если соль Na₆[Pt(SO₃)₄] нагревать с конц. аммиаком не до полного растворения и затем оставить на несколько часов при комнатной температуре, то весь тетрасульфит растворяется, а из полученного раствора при выпаривании выделяется белый кристаллический осадок. Под микроскопом он представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы. Промытый и высушенный до постоянного веса осадок анализировали.

0.1120 г вещества дали 0.0400 г Pt
 0.0912 г » 0.0324 г Pt
 0.0876 г » 0.1159 г BaSO₄
 0.0955 г » 0.1248 г BaSO₄
 0.1120 г » 0.0976 г Pt + Na₂SO₄
 0.0912 г » 0.0792 г Pt + Na₂SO₄
 Найдено: Pt — 35.71; 35.53%; S — 18.12; 17.90%; Pt + Na₂SO₄ — 87.15; 86.84%

Вычислено для Na₄[Pt(SO₃)₃NH₃]: Pt — 35.86%; S — 17.66%; Pt + Na₂SO₄ — 88.02%

Из маточного раствора был выделен кристаллогидрат дисульфитодиамина с шестью молекулами воды: Na₂[Pt(SO₃)₂(NH₃)₂] · 6H₂O. Дальнейшее замещение групп SO₃⁻ молекулами аммиака не происходит.

2. Действие NH₄OH на дихлордисульфит платины. Желтый раствор дихлордисульфита, полученный взаимодействием эквимолекулярных количеств K₂PtCl₄ и Na₆[Pt(SO₃)₄], обрабатывали концентрированным аммиаком на холода. При этом происходит мгновенное обесцвечивание раствора и выделение белого кристаллического осадка, который затем растворяется. Однако при большом избытке NH₄OH образовавшийся осадок может быть отфильтрован и промыт аммиаком, спиртом и эфиром. Анализ выделенного таким образом продукта, высушенного до постоянного веса, дал следующие результаты.

0.0852 г вещества дали 0.0381 г Pt
 0.0648 г » 0.0292 г Pt
 0.0780 г » 0.0828 г BaSO₄
 0.0648 г » 0.0708 г BaSO₄
 0.0852 г » 0.0656 г Pt + Na₂SO₄
 0.0950 г » 0.0731 г Pt + Na₂SO₄
 0.1024 г » 0.0172 г H₂O
 Найдено: Pt — 44.62; 45.06%; S — 14.54; 14.98%; Pt + Na₂SO₄ — 77.00; 76.96%

Вычислено для Na₂[Pt(SO₃)₂(NH₃)₂]: Pt — 44.84%; S — 14.73%; Pt + Na₂SO₄ — 77.46%

Количество кристаллизационной воды (16.8%) соответствует четырем молекулам. При хранении над крепкой серной кислотой Na₂[Pt(SO₃)₂ · (NH₃)₂] · 4H₂O за сутки теряет половину кристаллизационной воды.

Тот же дисульфитодиамин, но с тремя молекулами кристаллизационной воды, был выделен также и при продолжительном нагревании дихлордисульфита с конц. NH₄OH. Таким образом, молекулы аммиака очень легко замещают ионы хлора во внутренней сфере [Pt(SO₃)₂Cl₂],

в то время как две группы $\text{SO}_3^{=}$ прочно удерживаются внутри комплекса и, так же как и в случае с $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, молекулами NH_3 не вытесняются. Такая лабильность хлора, находящегося в транс-положении к сульфитогруппам, может быть объяснена повышенным трансвлиянием последних.

Дисульфитодиамин, полученный действием аммиака как на $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$, так и на $\text{Na}_4[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2]$, с избытком тиомочевины дает тритиомоносульфит по реакции



ВЫВОДЫ

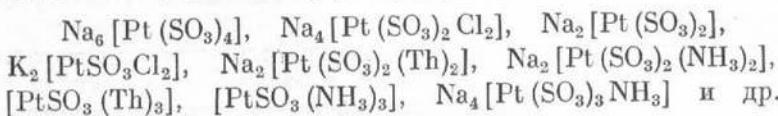
Изучено действие сульфита, бисульфита, метабисульфита и сернистой кислоты на комплексные соединения двухвалентной платины. При этом установлено, что:

1. Сульфитный остаток $\text{SO}_3^{=}$ проявляет себя как чрезвычайно энергичный комплексообразователь и может быть поставлен в ряд с тиомочевиной и тиосульфатом.

2. В отличие от тиосульфатного остатка $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сульфит-ион занимает преимущественно одно координационное место, осуществляя связь с ядром комплекса через атом серы.

3. Так же как тиомочевина и тиосульфатный остаток, $\text{SO}_3^{=}$ обладает повышенным трансвлиянием.

4. Выделен ряд комплексных соединений двухвалентной платины, содержащих во внутренней сфере сульфитогруппы:



Поступило в редакцию
20 октября 1949 г.

Институт геохимии и аналитической химии АН СССР,
и кафедра общей химии Московского областного
педагогического института

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков. ЖПХ 17, № 4—5, 284 (1944).
2. Д. И. Рябчиков. Докторская диссертация. 1942.
3. А. Вернер. Новые взгляды в области неорганической химии. Госхимиздат, М.—Л., 1936, стр. 124.
4. A. Litton и G. Schnedermann. A. 42, 318 (1842); C. Vignbaum. A. 139, 170 (1866).
5. Л. А. Чугаев и С. Е. Красиков. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 44 (1926).
6. И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. Изв. Сектора платины, вып. 12, 115 (1935).
7. С. А. Борисов-Потоцкий. Изв. Сектора платины, вып. 16, 41 (1939).
8. М. М. Гурин. ДАН СССР 50, 201 (1945).
9. Н. С. Курнаков. Избранные сочинения, т. I, 57 (1938).
10. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 5, 128 (1927).