

О комплексных соединениях палладия с органическими моно- и дисульфидами.

Л. А. Чугаева и Х. Е. Иванова †.

Статья VII¹⁾.

В области сульфидных комплексных соединений палладия имеется очень мало исследований; из последних имеется только две: E. Ardell (1896 г.) и F. Phillips (1901 г.). Такой незначительный интерес к палладию объясняется свойствами его соединений. Поэтому остановимся несколько на характеристике комплексных соединений палладия вообще. Палладий в этом отношении занимает среднее положение между никкелем и платиной. Наиболее подробно изученными являются аммиачные и аминовые соединения этих металлов, которые и являются наиболее подходящим материалом для сравнения. Как известно, действие аммиака на соли никкеля и обратное отщепление его происходит очень легко; напр. в соединении $[\text{Ni}6\text{NH}_3]\text{X}_2$ аммиак отщипывается соляной кислотой так быстро, как будто он имеется здесь в свободном состоянии. Совершенную противоположность представляют собою соединения платины: аммиак выделяется очень трудно, только постепенно и то при энергичном и продолжительном действии кислоты; действительно, из $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ получается сперва $[\text{Pt}.3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$, потом $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ и наконец $[\text{PtCl}_4](\text{NH}_4)_2$. Палладий в этом отношении занимает тут среднее положение: с одной стороны из $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ легко получить $[\text{Pd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, с другой стороны $[\text{Pd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ только при энергичном действии HCl переходит в $[\text{PdCl}_4](\text{NH}_4)_2$. Такой непрочной связью аммиака с Ni и отчасти с Pd объясняется отсутствие ряда промежуточных и изомерных соединений, которые существуют в ряду соединений платины с аммиаком благодаря большей прочности связи. То же самое относится и к аминовым соединениям. С этим вполне согласуется факт, что такие соединения известны только для

¹⁾ Статья эта составлена мною на основании числовых извлечений из дневника Х. Иванова, с произведенных и систематизированных самим Л. А. Чугаевым, что сильно облегчило мне работу. Работа исполнена в 1910 г.

двухвалентного палладия, и притом следующих трех типов: I. $[\text{Pd}4\text{a}]\text{X}_2$ тетраминовое — аналог I соли Рейзе, II $[\text{Pd}2\text{aX}_2]$ диаминовое, аналог соли Пейроне и II соли Рейзе; III $[\text{Pd}4\text{a}](\text{PdX}_4)$ — аналог зеленой соли Магнуса. Соединений типа солей Клеве $[\text{Pd}3\text{aX}]\text{X}$, Коссы $[\text{Pd}.\text{a}.\text{X}_3]\text{M}$ и изомерных форм для диаминового ряда неизвестны. Далее и циклические соединения, образуемые 1,2 диаминами с палладием, не обладают той устойчивостью, которая присуща соответствующим платиновым соединениям и ничем не отличаются от нециклических, как напр., аммиачных; из $[\text{Pt}2\text{En}]\text{X}_2$ и $[\text{PtEnX}_2]$ En не отщепляется и при долгом нагревании до 100° , а из $[\text{Pd}2\text{En}]\text{X}_2$ En легко отщепляется разбавленной соляной кислотой с образованием соединения $[\text{PdEnX}_2]$, способного к Андерсоновской реакции. Таким образом мы видим, что палладиевые комплексные соединения отличаются гораздо меньшей устойчивостью в сравнении с соответствующими платиновыми соединениями. Наиболее устойчивыми в этом ряду являются соединения двухвалентного палладия, но никаких промежуточных и изомерных форм не встречается. Поэтому мы в праве ожидать, что и среди палладиево-сернистых соединений мы не встретим явлений изомерии и полимерии, как мы это наблюдали при соответствующих платиново-сернистых соединениях. Выяснению этого вопроса и было посвящено настоящее исследование.

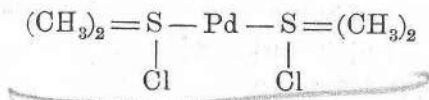
1. Соединения PdCl_2 с моносulfидами.

Из исследований, относящихся к этому ряду соединений, первым является работа Арделля, появившаяся в 1896 г. в виде диссертации на шведском языке¹⁾. Автор исследовал соединения $[\text{Pd}.\text{2S}'.\text{X}_2]$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_3, \text{NO}_2, \text{SO}_4$, а $\text{S}'=(\text{CH}_3)_2\text{S}, \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}, (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$. По данным этого автора, все хлористые, бромистые и иодистые соединения этих сульфидов, кроме изобутилового, относятся к моносимметрической системе, а изобутилсульфидные — к ромбической; изомерных соединений, аналогичных платиновым α и β , не получено; упомянутые палладиевые соли изоморфны с солями α ряда и с ними сходственны по строению. Автору не удалось получить соединений,

¹⁾ Z. f. an. Chem. 14. 143 — Referat.

содержащих более чем 2 мол. R_2S , а также не удалось присоединить R_2S к солям четырехвалентного палладия.

Вторая работа, относящаяся сюда, принадлежит Ф. Филиппсу¹⁾. Последний подробнее изучил соединение хлористого палладия с метилсульфидом. На основании анализов автор приписывает ему состав $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$; на основании же продуктов разложения этого комплекса при нагревании он отвергает одну из возможных формул строения:



где сульфь-атомы присоединены непосредственно к атому Pd, и склоняется к тому положению, что оба атома хлора должны быть связаны непосредственно с атомом палладия, потому что водород восстанавливает на холоду соединение $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$ в сухом виде, с выделением HCl, совершенно так же, как и $PdCl_2$. Далее, это соединение в твердом состоянии постоянно, растворимо в воде. В растворе способно к тем же изменениям, как $PdCl_2$: восстанавливается током CO, особенно при нагревании на водяной бане, с выделением металлического палладия, медленнее током H_2 .

Мы выбрали этилсульфидное производное для своих исследований, с целью проверить и расширить наблюдения упомянутых выше авторов.

1. $[PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S]$. Это соединение получается взбалтыванием 1 мол. K_2PdCl_4 в 10% водном растворе с 2 м. $(C_2H_5)_2S$, причем необходимо растирание стеклянной палочкой, до обесцвечивания. Полученный желтый осадок отфильтрован, промыт водой, просушен на воздухе и при 50°. Перекристаллизованное из теплой смеси хлороформа и петролейного эфира, соединение это имело т. пл. 82°, (по Арделлю 78°). Анализ дал следующее:

0,1404 гр. вещества дали 0,0415 гр. Pd.
0,2000 г. „ дали 0,0354 гр. S.

Для формулы $PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$.

Вычислено Pd: 29,80%	Найдено Pd: 29,61%
„ S : 17,91%	„ S : 17,70%

¹⁾ Am. Chem. Soc. 23. 250 (1901).

2. $[\text{PdBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]$. Получается из предыдущего хлористого соединения и 2 мол. этилсульфида в водном растворе обработкой KBr , при нагревании смеси. Перекристаллизованное из хлороформа на холоду, соединение это имело т. пл. 100° (по Арделлю 98°). Анализ:

0,0391 гр. вещества дали 0,0091 гр. Pd .

0,0664 гр. " " 0,0157 гр. Pd .

Для формулы $\text{PdBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Вычислено Pd : 23,83%

Найдено Pd : 23,27% и 23,63%.

3. $[\text{PdJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]$. На раствор $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ с прибавкой 2 мол. этилсульфида, при слабом нагревании, осторожно действуют KJ , так как иначе легко получается PdJ_2 (с 29,32% Pd вместо теоретических 29,57%). Перекристаллизованное из смеси хлороформа и петролейного эфира, полученное соединение плавилось при 104° . По Арделлю т. пл. 110° ¹⁾, на воздухе разлагается, принимая свинцово-серый цвет. Анализ:

0,0771 гр. вещества дали 0,0153 гр. Pd .

Для формулы $\text{PdJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Вычислено Pd : 19,72%.

Найдено Pd : 19,84%.

Попытки, получить изомерную форму путем растворения хлористого соединения в избытке сульфида и осторожного испарения смеси, кончились неудачей.

Определение растворимости всех этих соединений в изопентане при 25° дало следующее:

Комплексное соединение.	Количество растворителя (изопентан).	Количество растворившегося комплекса.	Растворимость на 100 гр. растворителя.
$\text{PdCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.	5,9218 гр.	0,0332 гр.	0,56 гр.
$\text{PdBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.	3,528 гр.	0,0082 гр.	0,023 гр.
$\text{PdJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.	4,344 гр.	0,0142 гр.	0,32 гр.

¹⁾ Такая разница в т. пл. замечается и для $\text{PdCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$:

по Арделлю т. пл. 130° , по Филлипсу 124° .

Таким образом хлористое соединение является наиболее растворимым, а бромистое — наименее; иодистое занимает промежуточное положение.

2. Соединения PdCl_2 с дисульфидами.

Этот ряд соединений совершенно неизвестен для группы палладия. В целях единства исследования, мы остановились на дисульфиде $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$.

1. $[\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5]$. Это соединение получается при взаимодействии 1 мол. $(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_4$ в 10% водном растворе с 1 мол. дисульфида. Образуется осадок ярко-желтого цвета. Последний был отфильтрован, промыт водой и спиртом и высушен при $90^\circ-100^\circ$; далее растворен в хлороформе при кипячении (растворение длилось очень долго, до 40 мин.) и затем выкристаллизован при охлаждении. Т. пл. 180° . Анализ дал следующий результат:

0,1100 гр. вещества дали	0,0356 гр. Pd.
0,1726 гр. " "	0,0564 гр. Pd.
0,1590 гр. " "	0,0312 гр. S.

Для формулы $\text{PdCl}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$.

Вычислено Pd : 32,53%	Найдено Pd : 32,36% и 32,67%.
" S : 19,54%	" S : 19,62%

2. $[\text{PdBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5]$. Предыдущий хлорид растворяется в воде с прибавлением 1 мол. дисульфида, и осаждается при слабом нагревании бромистым кали до обесцвечивания раствора. Темнокрасный осадок; перекристаллизован из хлороформа. Т. пл. 159° . Анализ:

0,9370 гр. вещества дали 0,0240 гр. Pd.

Для формулы $\text{PdBr}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$.

Вычислено Pd : 25,60%	Найдено Pd : 25,61%.
-----------------------	----------------------

3. $[\text{PdI}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5]$. Соединение это получается по предыдущему осаждением иодистым кали. Образуется темный осадок, который высушен при 100° , перекри-

сталлизован из хлороформа при медленном испарении. Т. пл. 154°.

0,0864 гр. вещества дали 0,0182 гр. Pd.

Для формулы $\text{PdJ}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$.

Вычислено Pd : 20,88%

Найдено Pd : 21,06%

В поисках условий получения полимерной формы, осаждение хлорида велось при охлаждении льдом. Затем, свежее приготовленная соль извлекалась смесью хлороформа и спирта. Нерастворимая в избытке растворителя часть отделена и перекристаллизована отдельно из раствора, полученного долгим кипячением в смеси хлороформа со спиртом¹⁾. Но полученное вещество вряд ли можно считать за какое-нибудь видоизменение, так как растворимость обеих частей, растворимой и нерастворимой, оказалась почти одинаковой; однако следует отметить, что цвет раствора второй нерастворимой части является более светлым. Таким образом, попытку получения полимерной формы для $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$, следует считать неудавшейся.

Определения растворимости $\text{PdX}_2\text{S}''$ были сделаны при 25° для хлороформа и бензола, причем вещества взбалтывались с растворителем в течение 4 часов.

В хлороформе.

Комплексное соединение.	Количество CHCl_3 в гр.	Количество растворенного вещества.	Растворимость в 100 гр. CHCl_3 .	Средняя растворимость в 100 гр. CHCl_3 .
$\text{PdCl}_2\text{S}''$	1) 14,6188 2) 6,9739	0,0190 0,0104	0,129 0,147	0,138
$\text{PdBr}_2\text{S}''$	1) 6,1617 2) 5,0577	0,0181 0,0157	0,298 0,310	0,301
$\text{PdJ}_2\text{S}''$	1) 7,5448 2) 6,5652	0,0144 0,0130	0,190 0,198	0,194

1) Нагревание здесь является нецелесообразным в виду получения соединения при охлаждении и очень возможного распада предполагаемого полимера под влиянием температуры.

В бензоле.

Комплексное соединение.	Количество растворителя (бензола).	Количество растворенного вещества.	Растворимость в 100 гр. бензола.
$\text{PdCl}_2\text{S}''$	8,6490 гр.	0,0020	0,023
$\text{PdBr}_2\text{S}''$	8,0599	0,0030	0,037
$\text{PdJ}_2\text{S}''$	9,9036	0,0028	0,028

Значения растворимости для $\text{PdX}_2\text{S}''$ являются очень незначительными. В хлороформе легче всего растворяется бромистое соединение, труднее всего хлористое, тогда как иодистое занимает промежуточное положение; для бензола соотношения являются теми же самыми, что при хлороформе. В системе: изопентан и моносulfидные соединения — соотношения были обратные.

3. Отношение различных палладиевых комплексов к СО.

Палладий занимает по отношению к окиси углерода особое положение в том смысле, что некоторые его соединения легко восстанавливаются. Для комплексных соединений¹⁾ это должно явиться прямым следствием непрочной связи различных групп с Pd, как напр. в ряду аммиачных соединений. Мы исследовали несколько соединений Pd из различных рядов при различных условиях.

1. $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ — в разведенном водном растворе, при взбалтывании с СО при обыкновенной температуре редуцируется скоро.

2. $\text{Pd} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$ — в нейтральном водном растворе, при тех же условиях, что в первом случае, сильно редуцируется.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$ в избытке — сразу не восстанавливается, но чрез 1—2 ч. восстановление началось ясно.

4. $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}' \cdot \text{X}_2]$ — в водном растворе: из всех трех галоидных соединений разлагается хлорид.

5. $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}'\text{X}_2] + \text{S}'$ в избытке — тоже самое, что в предыдущем (4).

1) Некоторые указания в этом отношении встречаются и в работе Филиппса.

6. $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}' \text{X}_2]$ в хлороформе — ни одно соединение не разлагается.

7. $[\text{PdS}''\text{X}_2]$ в водном растворе: разлагается медленно только хлорид.

8. $[\text{PdS}''\text{X}_2] + \text{S}''$ с предварительным нагреванием: нет никакого восстановления даже по истечении 2—3 ч.

Из этих немногочисленных, но сравнимых между собой опытов, мы можем сделать некоторые заключения.

1. Аммиачные комплексные соединения очень легко разлагаются СО в водной среде при обыкновенной температуре.

2. Сульфидные соединения разлагаются гораздо труднее, причем моносulfидные легче дисulfидных.

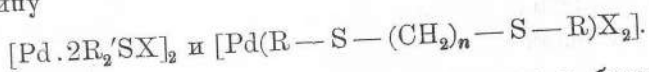
3. Прибавление органических сульфидов, безразлично, исходят ли из аммиачных или сульфидных соединений, оказывает в общем задерживающее влияние на скорость процесса.

4. Степень растворимости самого соединения как и СО несомненно имеет влияние на ход восстановления: так напр., разлагаются только хлориды, хотя бромиды, и особенно иодиды, неустойчивы; если воду заменить хлороформом, то и хлорид не разлагается, может быть вследствие меньшей растворимости СО или отсутствия всякого гидролиза в хлороформной среде.

Заканчивая на этом наше исследование, мы вкратце резюмируем главные результаты, достигнутые нами в области соединений палладия:

1. Хлористый, бромистый и иодистый палладий дают с моно- и дитиоэфирами соединения, которые по своему составу и свойствам совершенно аналогичны соответствующим соединениям двухвалентной платины, с той только разницей, что здесь не удалось наблюдать ни одного случая изомерии или полимерии.

2. Палладиево-сернистые соединения отвечают мономерному типу



Устойчивость их резко падает от хлористого к бромистому и иодистому, совершенно неустойчивому.

3. Были выведены некоторые закономерности для процесса восстановления палладиевых соединений под влиянием окиси углерода.

Физическая часть.

4. Молекулярная электропроводность. *Н. е*

Молекулярная электропроводность является вторым, после химического, важным способом для определения координационного строения, основанным на том, что в зависимости от числовых, на которые распадается данное комплексное соединение, меняется и величина первой.

Как известно, Вернер основал свою координационную теорию на своеобразном понимании процесса ионизации, который особенно ясно выступает у комплексных соединений.

Если мы, напр., будем рассматривать молекулу аммиака, комплексной соли или какого-нибудь комплексного соединения, то в ней, по Вернеру, хотя бы один атом играет особую руководящую роль и поэтому наз. центральным атомом. Определенное число (максимум 6) атомов или атомных групп, которое может существовать в прямой связи с центральным атомом, образует внутреннюю координационную сферу. Центральный атом таким образом окружен известного рода оболочкой, которая отделяет его от других составных частей молекулы, от т. наз. внешней или второй координационной сферы. Как границу между обоими сферами, по Вернеру, следует рассматривать то место у молекулы, в котором она распадается на соответствующие ионы.

Чтобы обосновать эту остроумную и разделяемую ныне многими исследователями теорию, Вернер со своими сотрудниками Миолати и Герти произвел систематические измерения электропроводности на самых различных объектах комплексных соединений. При этом оказалось, что те комплексные соединения, в которых, по координационной теории, все составные части молекулы должны находиться в одной единственной сфере, в действительности относятся к неэлектролитам. Отвечающие им значения молекулярной электропроводности в водном растворе практически равны нулю или во всяком случае очень малы. Наоборот, те комплексные соединения, составные части которых должно воображать распределенными в двух различных координационных сферах, являются хорошими проводниками электрического тока и могут быть разделены на несколько групп по значениям молекулярной электропроводности.

Каждой группе соответствует определенное число ионов (Cl , Br , J , NO_3 , K , NH_4 и т. д.), которые отщепляются одновременно с комплексным ионом от данной молекулы, а с другой стороны для каждой группы соответствующие значения проводимости движутся в пределах определенных, сравнительно узких границ. Так напр., молекулярная электропроводность бинарного электролита с одним комплексным ионом (1 гр. мол. в 1000 л. при 25°) составляет около 100 обр. омов, а для тройного электролита, также с одним комплексным ионом (и 2 простыми ионами)—около 200 обр. омов и т. д.

Таким путем Вернеру удалось не только подтвердить общие основы своей теории, но и создать простой и удобный метод для определения строения комплексного соединения.

К сожалению оказалось, что вода, примененная Вернером и его сотрудниками при всех своих измерениях проводимости, является не всегда для этих целей пригодным растворителем. Не говоря о том, что существует много комплексных соединений, которые практически не растворимы в воде, последняя имеет еще ту невыгоду—и это на первом плане нужно иметь в виду—что она с величайшей легкостью вытесняет электроотрицательные, сравнительно слабо связанные остатки из внутренней сферы и переводит их в ионизированное состояние. Такого рода процессы, протекающие в течение короткого промежутка времени и которые были установлены и ближе исследованы в особенности Вернером и Герти, могут само собою, при известных обстоятельствах, совершенно исказить результаты измерений проводимости и привести к ложным выводам.

Еще худшие отклонения могут быть вызваны одновременно протекающим процессом гидролиза.

Эти соображения склонили нас, при наших измерениях в качестве растворителя избрать метиловый спирт.

Следующие далее измерения проводимости были нами приняты с тою целью, чтобы дополнить наблюдения, приведенные в химической части, и окончательно выяснить координационное строение молекулы комплексного соединения в тех случаях, где оставались сомнения или некоторые неясности.