

Об электропроводности платиновых соединений моносульфидов в метилово-спиртовом растворе.

Д. Чугаев и Н. Владимиров.

Статья IX¹⁾.

Замечательные результаты, полученные А. Вернером и его сотрудниками Миолатти и Герти при изучении электропроводности комплексных металлоаммиачных соединений в водном растворе, вызывали желательность распространения подобных же исследований на неводные растворители, которые за последнее время, благодаря работам П. Вальдена, Джонса, Каррары, В. Плотникова, Саханова и др., привлекали к себе всеобщее внимание химиков. Интерес такого рода исследований увеличился благодаря тому обстоятельству, что и до сих пор еще, повидимому, истинный смысл кажущихся отклонений от простых законностей, указанных Вернером, обуславливаемых главным образом явлениями гидролиза, не достаточно ясен и убедителен для некоторых химиков, а это обстоятельство заставляло их проявить отрицательное отношение к выводам координационной теории.

В неводных растворителях можно было надеяться на устранение этих противоречий, так как здесь гидролиз представлялся невозможным. Эти соображения и дали повод к возникновению в нашей лаборатории целого ряда работ в только что упомянутом направлении. Из числа этих работ по разным причинам только три удалось закончить до настоящего времени. При выборе материала для исследования, мы должны были прежде всего считаться с своеобразными условиями растворения. Как металлоаммиачные соединения, так и двухкомплексные кислоты не растворимы в употребительных и доступных неводных растворителях. Одно из сравнительно немногих исключений соста-

¹⁾ Работа исполнена в 1913—14 г. и была доложена Л. А. в 1914 г. в одном из заседаний Русского Химического Общества (см. протокол. Ж. 46. 632). Статья составлена мною на основании числового материала из дневника Н. Владимирова, при чем в качестве введения я воспользовался наброском, сделанным самим Л. А. для упомянутого доклада и сохранившимся среди его бумаг. Э. Ф.

вляют соединения платины с тиоэфирами. На них мы и решили остановиться в первую очередь, избрав в то же время в качестве растворителя безводный метиловый спирт.

Бломстранд и его ученики установили среди соединений двувалентной платины с тиоэфирами существование характерного ряда тел общей формулы $[Pt_2S'X_2]$, соответствующих аммиачному типу $[Pt_2a.X_2]$; соединения эти постоянно существуют в двух изомерных формах. Затем было указано на вероятное существование высшего типа $[Pt.4S']X_2$. Эти результаты были затем подтверждены и несколько расширены П. Класоном. В ряде работ, сделанных в нашей лаборатории, было вне сомнения установлено существование этого высшего типа, что хорошо удалось на группе простых соединений (ср. работы В. Субботина, В. Хлопина, Э. Фрицмана). Настоящее исследование является существенным дополнением для доказательства существования неустойчивых соединений типа $[Pt.4S']X_2$ и продолжением работы Мальчевского, представляющей в этом отношении первую попытку, до сих пор незаконченную; кроме того оно сильно углубляет аналогию этих явлений, установленных с одной стороны нами для соединений платины и палладия с тиоэфирами и с другой стороны Э. Фрицманом для соответствующих соединений с селеноэфирами.

Экспериментальная часть.

В качестве растворителя нами применялся метиловый спирт, высушенный обычным образом над негашеной известью и металлическим кальцием и перегнанный с известными предосторожностями. Удельная электропроводность такого спирта равнялась 5×10^{-6} , установленная и многократно проверенная в течение опытов.

Измерения электропроводности производились в сосуде с неплатинированными электродами, при 25° . Для каждого определения брались свежес приготовленные растворы, обычно в разведении $v = 500$. Первое измерение электропроводности предпринималось всегда по истечении 15—20 мин. после растворения вещества, второе или последнее — по истечении 20 ч. или 48 час.¹⁾ (иногда еще и после 3—4 час.).

¹⁾ К этому моменту величина больше не изменялась или ничтожно мало.

Наблюдения производились над обоими изомерами комплексных соединений платины как с этилсульфидом так и с норм. пропиルスулфидом. При этом исследовалось изменение молекулярной электропроводности под влиянием прибавления возрастающих количеств тиоэфира, а с другой стороны и то изменение, которое происходит с течением времени со всяким раствором вследствие разного рода процессов, протекающих сравнительно медленно.

Результаты наблюдений, полученных при этом исследовании, систематизированы и сведены в нижеследующую таблицу, причем выпущены случайные и несущественные для данного вопроса числа.

$$\nu = 500.$$

Число при- бавл. мол. S.	[Pt. 2(C ₂ H ₅) ₂ S. Cl ₂]				[Pt. 2(C ₃ H ₇) ₂ S. Cl ₂].			
	α		β		α		β	
	начало	через 48 ч.	начало	через 48 ч.	начало	через 20 ч.	начало	через 20 ч.
0	0,95	2,5	4,0	4,0	3,8	3,8	3,8	3,8
1/2	1,8	19,4	24,2	21,7	—	—	22	21,7
1	2,5	26	33,4	31	14,8	24	28	27
2	3,5	36	42,5	37	16,7	29	36	34
4	4,7	48	50,2	—	19	38	44	—
8	7,6	—	54	—	23	46	50	—

Рассматривая вышеприведенные числа, мы приходим к заключению, что изомерные соединения [Pt. 2(C₂H₅)₂S. Cl₂] и [Pt. 2(C₃H₇)₂SCl₂] мало проводят электрический ток в метиловом спирте, при чем β проводит несколько сильнее, чем α. Далее, постепенное прибавление соответствующего тиоэфира влечет за собой повышение величины молекулярной электропроводности, которая стремится к пределу. В этом отношении вполне подтвердились первоначальные наблюдения В. Мальчевского.

Если величины молекулярной электропроводности, полученные нами в настоящем исследовании, изобразить в виде кривых, то мы получим следующие две диаграммы:

Диаграммы электропроводности этил-и пропил-сульфидных соединений платины (изомеры α и β).

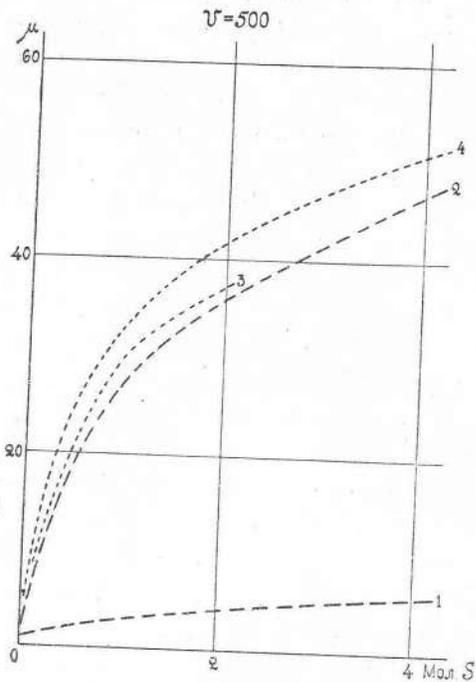


Рис. 4.

Кривая 1. $[Pt_2(C_2H_5)_2SCl_2]$ α в начале
 2. " " α после 48 ч.
 3. " " β после 48 ч.
 4. " " β в начале.

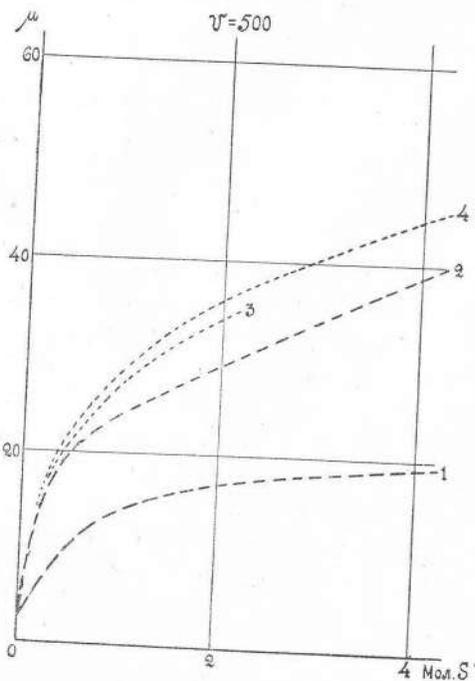
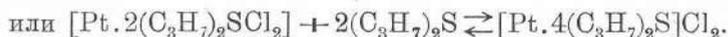


Рис. 5.

Кривая 1. $[Pt_2(C_3H_7)_2SCl_2]$ α в начале
 2. " " α после 20 ч.
 3. " " β после 20 ч.
 4. " " β в начале.

Ход кривых показывает, что наиболее крутой подъем происходит в пределах прибавления от 0 до 2 мол. S', после чего они становятся отлогими и постепенно стремятся переходить в горизонтальную линию, т. е. к пределу. Это подтверждает, что мы имеем дело с равновесной системой:



Сравнивая далее между собой кривые 1 и 2, 3 и 4, мы замечаем интересное явление, что равновесие (предельное значение μ) очень быстро достигается для β изомера, в то время как для α изомера требуется более значительный промежуток времени. Характерно, что при стоянии растворов в течение 20—48 ч., молекулярная электропроводность для обоих изомеров меняется совершенно различно: для α изомера величина μ сильно повышается, а для β изомера она немного падает.

Различное отношение обоих изомеров к явлениям изменения молекулярной электропроводности объясняется различным строением обеих форм. Транс-конфигурация, характеризующая β форму, является менее устойчивой и более склонной к ионизации (путем постепенного перехода хлора во внешнюю сферу), чем цис-конфигурация, свойственная α форме.

Таким образом мы пришли к следующим характерным выводам:

1) Соединения типа $[\text{Pt} \cdot 2\text{R}_2\text{S} \cdot \text{X}_2]$, существующие в двух изомерных формах, обладают ничтожной проводимостью в метиловом спирте.

2) Прибавление возрастающих количеств тиоэфира сильно увеличивает электропроводность этих соединений, постепенно приближающуюся к некоторой максимальной величине, что указывает на образование электролита $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{S}] \text{Cl}_2$ и появление равновесной системы.

3) Скорость достижения предела для β изомера значительно больше, чем для α изомера, что объясняется различной конфигурацией молекул обеих изомерных форм.

Здесь же следует упомянуть, что Х. Ф. Ивановым была исследована электропроводность палладиевых сульфидных соединений. К сожалению, материалы и дневник не сохранились; но исследование это было неполное, скорее предварительное; оно касалось соединений палладия с диэтилсульфидом и с диэтилдиметилендисульфидом. О результатах этого исследования Л. А. вскользь упоминает в „Кратком предварительном отчете о работах по исследованию некоторых металлов платиновой группы и их соединений“, напечатанном в „Издании Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова“ (Москва, 1913 г., стр. 16), следующим образом:

„Электропроводность этих соединений (т. е. $[Pd.2R_2SX_2]$ и $[Pd.RS(CH_2)SR.X_2]$ в метилово-спиртовом растворе ничтожна, что отвечает их строению.

При последовательном прибавлении тиоэфира она правильно возрастает, как и в случае соответственных соединений двухвалентной платины“¹⁾.

¹⁾ Это правильное возрастание проводимости у палладиевых соединений совершенно другого рода, чем у соответствующих платиновых соединений, в случае $X = Cl$, и не может быть смешиваемо с последним.