

1,2-дитио-эфирам присуща максимальная тенденция к образованию комплексных соединений $[Pt.2S''Cl_2]$. Затем в нисходящем порядке следуют 1,3-, 1,4- и 1,1-дитиоэфиры, и наконец дисульфиды с атомами серы, связанными непосредственно друг с другом.

Заканчивая эту статью, мы позволим себе резюмировать главные результаты этого исследования в виде следующих четырех основных положений:

1. Предпринятыми измерениями электропроводности в метилово-спиртовой среде получены значения проводимости для различных комплексных соединений, образуемых дитиоэфирами общего состава $R-S-(CH_2)_n-S-R$ с хлористой платиной.

2. Оказалось, что соединения $[Pt.S''Cl_2]$ почти совершенно не проводят электрического тока, но что проводимость по мере дальнейшего прибавления S'' быстро возрастает. Одновременно происходит переход к типу $[Pt.2S''Cl_2]$.

3. При обсуждении различных кривых проводимости выведено заключение, что наибольшая степень устойчивости присуща комплексным соединениям, образованным 1,2-дитиоэфирами. Менее устойчивы соответствующие производные 1,3- и 1,5-дитиоэфиров. Наименьшая способность к комплексообразованию приходится на долю 1,1-дитиоэфиров и в особенности дисульфидов $R-S-S-R$.

4. Все приведенные в этом исследовании факты находятся в полном согласии с координационной теорией Вернера.

Заключение.

Моносульфидные соединения платины близко аналогичны металлоаммиачным соединениям. Но при всей аналогии, изомерия платино-сульфидных комплексов отличается значительно меньшей устойчивостью и отчетливостью. Для двухвалентной платины в аммиачном ряду известны следующие четыре типа соединений:



Среди платино-сульфидных же соединений были известны и точно установлены соединения $[Pt_2S'X_2]$, соответствующие II типу, и лишь некоторые указания на существование соединений IV типа $[Pt_4S']X_2$ в виде растворов, отличавшихся крайней непрочностью. Для соединений II типа, отличающихся

устойчивостью, было установлено почти для всех случаев существование 2 изомеров: α и β , при условии $X = Cl$, и в одном только случае еще третий изомер γ , при $S' = (CH_3)_2S$. Но изомерия совсем исчезает, когда в соединениях $[Pt2S'X_2]$ $X = Br, I, NO_2, NO_3, SO_4$ или когда двухвалентная Pt (напр. в $Pt \cdot 2S' \cdot X_2$) переходит в четырехвалентную (напр. в $Pt \cdot 2S' \cdot X_4$); последнее относится и к соединениям смешанного типа $[PtX_2 \cdot R'_2S \cdot R''_2S]$ хотя они не твердо индивидуализированы.

Это в общих чертах все, что было известно по классическим работам Бломстранда, Класона и их учеников в этом отделе из области комплексных соединений. Обратимся теперь к тому, что сделано здесь Л. А. Чугаевым и его школой.

Твердо и точно установлено существование и строение соединений, соответствующих IV типу $[Pt \cdot 4A]X_2$, благодаря открытию нового ряда соединений PtX_2 с дитиоэффирами, обладающих большей устойчивостью и совершенно аналогичных по своим свойствам и строению соответствующим соединениям платины с диаминами. В этом ряду попутно открыто и установлено явление полимерии и существование (при $=xCl, Br, NO_2$) во всех случаях двух форм: димерной и мономерной. Димер, общей формулы $[Pt2S''] PtX_4$, является первым продуктом взаимодействия S'' с $K_2 PtX_4$ и аналогом зеленой соли Магнуса $[Pt \cdot 4NH_3] PtCl_4$ и отличается характерными признаками: красным цветом и нерастворимостью; мономер, общей формулы $[PtS''X_2]$, отличается постоянным характерным желтым цветом и большей или меньшей растворимостью. Установлено, что обычно димер, при нагревании до определенной температуры, переходит в мономер, с различной легкостью в зависимости от природы радикала S'' и природы кислотного остатка X (наибольшая при $S_2H_5 - S - CH = CH - S - S_2H_5$, наименьшая при NO_2) Далее установлено, что мономеры существуют в одной модификации и что изомерия здесь отсутствует вследствие циклического строения этих соединений; по теории Вернера здесь возможна только одна цис-конфигурация. Подробно разработаны методы и условия получения и синтеза обеих форм.

Кроме того выработаны химические методы определения строения этих соединений. Найден реактив на комплексные анионы $[PtCl_4]$ и $[PtCl_6]$ в лице I хлорида Рейзе, при чем образуется характерная зеленая соль Магнуса, и реактив на комплексные катионы $[Pt4S']$ и $[Pt2S'']$ — в лице пикрата натрия,

при чем образуется характерный желтый, хорошо кристаллизующийся пикрат; при этом остаток пикриновой кислоты легко вступает только во внешнюю сферу, что является очень ценным свойством. Благодаря открытию этих реакций, впервые было ясно формулировано строение γ изомера, как первого и единственного полимерного представителя среди моносulfидных платиновых соединений $[\text{Pt}2\text{S}'\text{Cl}_2]$; по отношению к последним он является типичным димером, строения $[\text{Pt}4\text{S}'] \text{PtCl}_4$, аналогом соли Магнуса, с теми же типичными признаками: красным цветом, нерастворимостью и способностью переходить в желтый растворимый мономер обеих модификаций α и β . Установлено также, что пикриновая кислота является реагентом и на комплексные катионы $[\text{Me}6\text{A}]$ и $[\text{Me}4\text{A}]$.

Открыт новый ряд соединений PtX_2 с полисульфидами; в частности для тетрасульфидов установлено существование двух типов: ненасыщенного $\text{PtCl}_2 \cdot \text{S}''''$ и насыщенного $\text{S}'''' \cdot 2\text{PtCl}_2$.

Кроме того, явления полимерии открыты и для соединений четырехвалентной платины. Получавшиеся до сих пор действием галоидов на $[\text{Pt}2\text{S}'\text{X}_2]$ соединения представляют собою соединения общего состава $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}' \cdot \text{X}_4]$, в которых Pt четырехвалентна. Но при взаимодействии K_2PtX_6 с S' и S'' , образуются димерные формы: $[\text{Pt} \cdot 4\text{S}']\text{PtX}_6$ и $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''']\text{PtX}_6$, содержащие в катионе двухвалентную, в анионе четырехвалентную платину. Для моносulfидных димеров установлена интересная интрамолекулярная перегруппировка, с образованием двух соединений, соответственно валентностям обоих атомов Pt в молекуле: $[\text{Pt}^{\text{II}} \cdot \text{S}' \cdot \text{X}_2]$ и $[\text{Pt}^{\text{IV}} \cdot 2\text{S}' \cdot \text{X}_4]$; при этом попутно открыта реакция на анион $[\text{PtCl}_6]$ с I хлоридом Рейзе. Наконец установлено, что палладий дает только соединения, отвечающие мономерному типу: $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}' \cdot \text{X}_2]$ и $[\text{Pd} \cdot \text{S}'' \cdot \text{X}_2]$.

Разработан и физический метод определения структуры платиново-сульфидных соединений: путем определения молекулярной электропроводности. Главная заслуга заключается в чрезвычайно удачном выборе растворителя, а именно метилового спирта, достоинства которого заключаются в том, что в нем растворимо большинство платиново-сульфидных комплексных соединений и что он не искажает истинных значений молекулярной электропроводности. Этим методом определенно установлено существование в ряду платиновых соединений

электролита $[\text{Pt4S}']\text{Cl}_2$, существующего только в растворе вследствие большой неустойчивости, и полное отсутствие его в ряду палладиевых соединений. Аналогичным же путем доказано существование электролита общей формулы $[\text{Pt2S}''']\text{Cl}_2$. Наконец этот метод впервые нашел себе применение и для определения степени устойчивости комплексных соединений кольчатого строения и степени способности различных дисульфидов к комплексообразованию.

Охватывая все эти вкратце приведенные главнейшие результаты, достигнутые в этом отделе обширной области комплексных соединений Л. А. Чугаевым и его учениками, и сравнивая их с таковыми Бломстранда, Класона и учеников, мы без преувеличения можем сказать, что достижения Л. Чугаева в этом отделе превосходят достижения всех его предшественников. Он не только открыл новые ряды соединений, но и открыл ряд интереснейших явлений полимерии, выработал изящную методику химического определения строения полимеров, разработал и расширил применение физического метода определения структуры комплексных соединений путем электропроводности. Его руководящей звездой при всех его работах в этой области была координационная теория Вернера, в которую он горячо верил и которую не менее горячо защищал от всяких нападков. И она оправдала эту веру, дав такие плодотворные и ценные результаты. Во всяком случае мы можем утверждать, что если эта теория и не соответствует абсолютной истине, то она все-таки является одним из самых крупных этапов к ней в области комплексных соединений, подобно тому как периодический закон Д. И. Менделеева был одним из самых крупных этапов на длинном вековом пути к познанию природы химических элементов.