

известью. Прокаливание ведут постепенно, начиная с открытого конца, как и при определении серы, для того, чтобы летучие продукты выделяющиеся при разложении вещества, и хлор проходили через раскаленный слой извести. После прокаливания содержимое трубки растворялось в слабой азотной кислоте, раствор отфильтровывался от платины и сернокислого кальция, и в фильтрате хлор осаждался азотнокислым серебром.

За последнее время в нашей лаборатории для такого рода определений стали применяться трубки из чистого никкеля, длиною в 35 см., диаметром в 1,0 см., открытые с обоих концов, при чем анализируемое вещество со смесью помещалось в середине и дальнейшие слои шли в том же порядке, как упомянуто выше, симметрично к обоим открытым концам. Прокаливание велось с обоих концов к середине. Для выпечалачивания содержимого трубки употреблялись специальные пробирки (длинною в 40 см., диаметром в 4—5 см.), в которые помещалась никкелевая трубка, затем наливалась дистиллированная вода и все это нагревалось до полного растворения или все содержимое удалялось и смывалось из трубки.

Такая замена стеклянных пробирок металлическими трубками имела целью избежать образования больших количеств кремнекислоты и возможного лопания стекла при прокаливании со щелочью. Кроме того никкелевая трубка могла служить большое число раз, тогда как стеклянная — обычно один раз, вследствие сильного разъедания стекла едкой щелочью.

Об изомерных платиновых соединениях, образуемых органическими сульфидами (тиоэфирами).

Д. Чугаева и В. Субботина.

Статья I¹⁾.

Способность органических сульфидов или тиоэфиров R_2S вступать в сочетание с металлическими солями, и в частности с солями платины, была открыта еще в 1853 г. Луаром ²⁾. Но только в 80 годах прошлого столетия Хр. Бломстранд ³⁾ и его

1) Ср. Ber. 43 (1910), 1200. Переделка статьи была начата самим Л. А. Чугаевым на русском языке.

2) Loir 1853. An. Chim. Pharm. 87. 369; C. R. 34. 1095.

3) C. W. Blomstrand J. pr. Ch. [2] 27. 161; 38. 345, 497.

ученики (Руделлиус, Энебуске, Лёндаль и Вейбуль) подвергли эти соединения более подробному изучению.

При этом Бломстранд, основываясь на близкой аналогии этих соединений с металло-аммиачными комплексами платины, распространил на них теоретические соображения, высказанные им ранее относительно химического строения платиново-аммиачных соединений.

В дальнейшем, изучением тех же соединений, главным образом в отношении их химического строения, занимался другой шведский химик П. Класон.

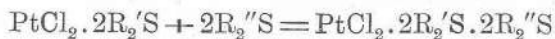
К наиболее характерному и распространенному типу платиново-сульфидных комплексов, отвечающих двухвалентной платине и общей формуле $PtX_{2 \cdot n}R_2S$, относится ряд соединений, для которых $n = 2$. Эти соединения отличаются устойчивостью и по большей части хорошо кристаллизуются. Кроме того имеются указания на существование другого ряда: $PtX_{2 \cdot 4}R_2S$, представители которого отличаются крайне малой прочностью, так что в чистом состоянии ни одному из только что названных химиков получить их не удалось.

Соединения ряда $PtX_{2 \cdot 2}R_2S$ известны в двух, а в некоторых случаях — в трех изомерных модификациях. Впрочем эта изомерия ограничена тем случаем, когда X в выше приведенной общей формуле равен Cl . Для соединений с другими кислотными остатками (Br , J , NO_2 и пр.) изомерия исчезает. Представители одного из двух изомерных рядов, т. наз. α ряда, по Бломстранду, получаются при встряхивании сульфидов R_2S с теоретическим количеством хлороплатинита калия в водном растворе. Они отличаются желтым цветом и нерастворимостью в воде, но зато по большей части хорошо растворяются в обычных органических растворителях, особенно в хлороформе, затем в спирте и эфире. При встряхивании с водой и с избытком сульфида R_2S , они переходят в раствор, который получается почти бесцветным и содержит вышеупомянутое неустойчивое соединение $PtCl_{2 \cdot 4}R_2S$. Последнее легко диссоциирует с образованием другого, т. наз. β изомера $PtCl_{2 \cdot 2}R_2S$. Этот последний, подобно α модификации, обладает желтым цветом, но уже другого, более бледного и слегка зеленоватого оттенка, нерастворим в воде и обычно обладает меньшей растворимостью в органических растворителях по сравнению с α модификацией. Сопоставляя условия образования и свойства этих соединений

с условиями образования и свойствами ди- и тетраминных соединений двухвалентной платины, Бломстранд приходит к заключению, что α модификация типа $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$ отвечает солям основания Пейроне, между тем как β модификация имеет своего аналога в солях II основания Рейзе, и что, наконец, неустойчивый тетрасульфидный комплекс $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{R}_2\text{S}$ аналогичен солям I основания Рейзе.

При всей аналогии с соответствующими соединениями аммиака и аминов, изомерия плато-сульфидных комплексов отличается, однако, значительно меньшей степенью отчетливости и устойчивости. Изомерные модификации α и β легко переходят друг в друга при нагревании или даже без повышения температуры при хранении, под влиянием растворителей и т. под. Выше уже было упомянуто, что при переходе от хлоридов в другие производные типа $\text{PtX}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$ и т. д., изомерия вообще исчезает: устойчивой оказывается только одна модификация. Бломстранд предполагает, что она (по крайней мере для бромидов и иодидов) отвечает β модификации хлоридов. Вейбуль, на основании кристаллографических исследований (изоморфизм), наоборот, считает бромиды и иодиды обладающими тем же строением, что α модификации по обозначению Бломстранда. Подобное же исчезновение изомерии наблюдается при переходе от соединений двухвалентной платины типа $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$ к соединениям типа $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$, где валентность платины = 4. Последнего рода соединения легко получают из первых через прямое присоединение галоидов.

Бломстранду и его сотрудникам удалось получить также смешанные соединения типа $\text{PtX}_2 \cdot \text{R}_2'\text{S} \cdot \text{R}_2''\text{S}$, следуя пути, совершенно аналогичному с тем, по которому Клеве и Йёргенсен получили смешанные платозаминные соединения, напр., $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. К хлориду $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2'\text{S}$ сначала присоединялся другой сульфид $\text{R}_2''\text{S}$:

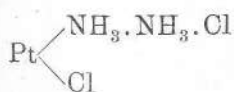


а затем полученное неустойчивое тетрасульфидное соединение ставилось в условия, благоприятные для его диссоциации; при этом отщепление распространялось, как в случае аминов, равномерно на оба тиозфира $\text{R}_2'\text{S}$ и $\text{R}_2''\text{S}$. В результате получалось смешанное соединение типа $\text{PtCl}_2 \cdot \text{R}_2'\text{S} \cdot \text{R}_2''\text{S}$.

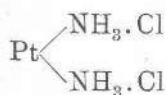
Относительно этих смешанных соединений можно в значительной степени повторить то, что было сказано об изомерии комплексов ряда $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$. Хотя существование этих соединений, повидимому, достаточно твердо установлено в отдельных случаях, особенно на основании кристаллографических определений Вейбуля, однако в индивидуальности каждого из них в отдельности далеко не остается той уверенности как в случае аналогичных соединений PtX_2 с аммиаком и аминами.

Причину этой неуверенности должно искать в меньшей устойчивости платосульфидных комплексов и в большей способности их к внутримолекулярным перемещениям. Ведь и в сульфониевых солях смешанного типа $(\text{SR}'\text{R}''\text{R}''')$ X, такие перемещения совершаются несравненно легче, нежели в соответствующих замещенных аммониевых солях. С этим обстоятельством несомненно связана очень сильно выраженная тенденция оптически деятельных соединений серы к рацемизации. Органические радикалы, связанные с атомом серы, вообще очевидно отличаются большей подвижностью, нежели те же радикалы, связанные с атомом азота.

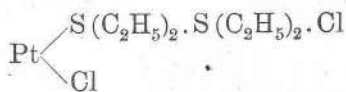
При рассмотрении вопроса о химическом строении соединений платины с тиоэфирами, Бломстранд, как уже было указано, опирается на аналогию их с платиновоаммиачными комплексами. Считая соединения α ряда аналогами солей ряда Пейроне (платосемидиаминовых), а соединения β ряда аналогами солей II основания Рейзе, он дает им соответствующую формулировку в духе своей теории:



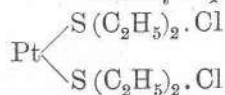
хлорид Пейроне



хлорид II основания Рейзе.

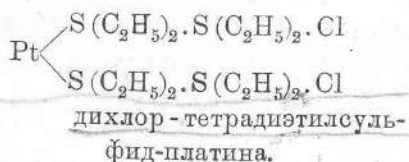
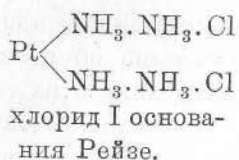


α изомер дихлор-бисди-этилсульфид-платины.



β изомер дихлор-бисди-этилсульфид-платины.

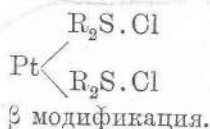
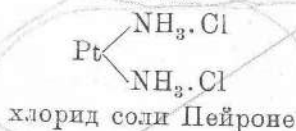
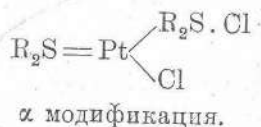
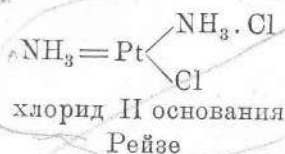
В соответствии с этим, строение тетрасульфидного соединения $\text{Pt} \cdot 4(\text{R}_2\text{S}) \cdot \text{X}_2$ он формулирует по аналогии с солями I основания Рейзе.



Класон ¹⁾, на основании изучения взаимодействия платиноаммиачных соединений с меркаптанами пришел к другим выводам. Меркаптаны RSH образуют с металлами меркаптиды RSM_e , отличающиеся неодинаковой степенью прочности. Меркаптиды щелочных и щелочноземельных металлов легко подвергаются гидролизу (I тип Класона). Меркаптиды большинства тяжелых металлов довольно прочны, трудно растворимы в воде и кислотами разлагаются лишь отчасти, давая с ними равновесные системы (II тип). Наконец, меркаптиды некоторых металлов, как платины, палладия и золота, весьма прочны и кислоты на них почти не действует (III тип).

Один из изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, соль Пейроне, дает мономеркаптид $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, легко теряющий аммиак, но не выделяющий с соляной кислотой даже следов меркаптана, другой изомер, соль II основания Рейзе, дает меркаптид, при действии соляной кислоты разлагающийся с выделением меркаптана.

На основании этого и целого ряда других данных Класон допускает двоякого рода связь аммиака с платиной: обычную в виде $\text{Pt}-\text{NH}_3-\text{X}$ и ангидридную $\text{Pt}=\text{NH}_3$. В связи с этим допущением и также опираясь на аналогию соединений платины и тиоэфиров с платиноаммиачными комплексами, Класон предпочитает следующую формулировку:



Наконец, по представляющимся наиболее вероятным в настоящее время воззрениям А. Вернера, рассматриваемая изо-

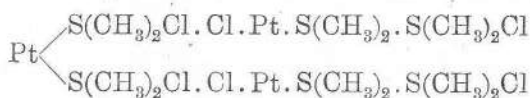
1) Ber. 28. 1477 (1895); 73. 134; J. pr. Ch. [2] 67. 1 (1907).

мерия имеет характер пространственный и находит себе выражение в следующих (плоскостных) схемах:

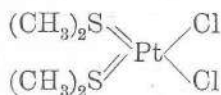


Только в виде исключения в случае производных метилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ Энебуске в лаборатории Бломстранда получил на ряду с двумя нормальными изомерами α и β , окрашенными в различные оттенки желтого цвета, еще третий γ изомер, окрашенный в телесный цвет и отличающийся от α и β модификаций почти полной нерастворимостью в воде. При хранении, быстрее при нагревании, он претерпевает изомеризацию, с образованием смеси α и β изомеров.

Бломстранд и Энебуске, правда только в виде возможности, придают этому веществу следующее сложное строение:

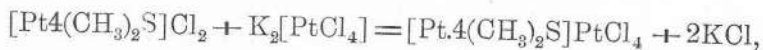


принимая для него утроенную молекулу, тогда как Класон допускает для γ модификации формулу:



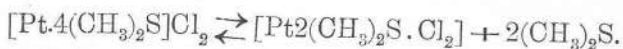
которой, согласно развитой им теории, как раз должно отвечать весьма мало устойчивое соединение.

Оба исследователя рассматривают еще и третью возможность, по которой γ изомер есть не что иное, как аналог зеленой соли Магнуса $[\text{Pt}4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\cdot\text{PtCl}_4$. Эту возможность они однако отвергают на том основании, что при попытке получить синтетически это соединение смешением растворов, содержащих тетрасоединение $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2$ и хлороплатинит калия по уравнению:



хотя и получалась γ модификация, но на ряду с ней образовывались также два другие изомера α и β .

Исследования, предпринятые одним из нас над комплексными соединениями платины с 1,2 дитиоэфирами, и полученные в этом направлении интересные результаты, заставили нас обратить внимание на выяснение химического строения γ изомера. Нам казалось, что только что приведенное заключение, сделанное Бломстрандом и Класоном о непригодности формулы $[\text{Pt}4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$ для этого изомера, не является достаточно обоснованным, так как известно, что тетрасоединение $[\text{Pt}4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2$ в растворе диссоциировано по уравнению:



и так как с этим именно обстоятельством могло быть связано появление изомеров α и β , которые, как в особенности выяснили работы Класона, обладают способностью легко переходить друг в друга.

Указанием, всего более заставившим нас остановиться как раз на формуле, отвергнутой Бломстрандом и Класоном, был цвет изомера, весьма близко подходящий к цвету хлороплатинатов. Предпринятое исследование всецело подтвердило правильность этого наведения.

Необходимую для исследования γ соль мы получали по указаниям Энебуске встряхиванием разбавленного и охлажденного (2—3%) раствора хлороплатинита калия с теоретическим количеством (1 мол.) метилсульфида. Реакция очень быстро заканчивается. Полученный продукт без промедления перенесен на фильтр, промывался водой, спиртом и эфиром.

При этом, в противоположность Энебуске и Класону, мы заметили, что γ изомер имеет ясно кристаллическое строение, что особенно резко выступает, если реакцию вести при сильном охлаждении. Кристаллики имеют вид микроскопических толстых табличек с квадратным основанием.

При встряхивании с водным раствором хлорида I основания Рейзе, он постепенно уже в течение нескольких минут утрачивает свой характерный сегожно-розовый или телесный цвет, принимая зеленоватый оттенок. До окончания реакции мы продолжали взбалтывание (на машине) в течение 3—4 часов.

Отфильтрованный от раствора осадок был промыт водой, спиртом и эфиром. Он оказался чистой зеленой солью Магнуса, что было установлено анализом и контрольными химическими реакциями.

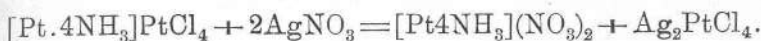
0,1451 гр. вещества дали 0,0939 гр. Pt.
0,1928 гр. " " 16,5 куб. см. N (22°, 754 мм.).



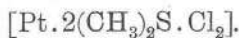
Вычислено % Pt: 64,97. N: 9,37

Найдено % Pt: 64,71. N: 9,56.

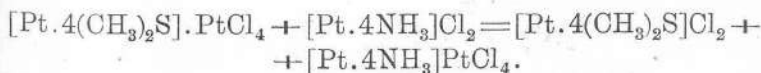
Смоченное раствором ляписа вещество изменяло свой зеленый цвет на сегожно-красный, — реакция, характерная для соли Магнуса:



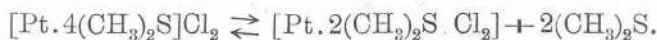
В фильтрате после удаления зеленой соли Магнуса, помимо избытка плато-тетраминовой соли легко могли быть обнаружены метилсульфид и дихлоро-диметилсульфид-платина



Эти результаты с ясностью указывают на то, что γ соль Энебуске представляет комбинацию из двух комплексных ионов, из которых один есть ион хлороплатинитовый $[\text{PtCl}_4]^-$; что касается до другого иона, то легко показать, что ему может отвечать только состав $[\text{Pt}4(\text{CH}_3)_2\text{S}]^{++}$. На это непосредственно указывает опыт, в котором было определено весовое количество соли Магнуса, образовавшееся из определенной навески γ соли; это количество довольно точно отвечало следующему уравнению реакции:

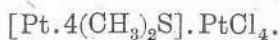


Образовавшееся при этой реакции тетрасульфидное соединение очевидно диссоциирует с выделением свободного сульфида:



Контрольные опыты показали нам, что ни α , ни β модификации дисульфидного соединения $[\text{Pt}2(\text{CH}_3)_2\text{S}.\text{Cl}_2]$, полученные

по указанию Бломстранда и Класона, не реагируют с хлоридом I основания Рейзе. Таким образом для γ модификации может считаться окончательно установленным координационное строение:



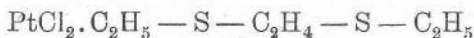
Как уже было указано выше, существование γ изомера, обладающего, как показали наши опыты, сложным двухкомплексным строением, представляет явление исключительное среди соединений, образуемых двуххлористой платиной с монотиоэфирами R_2S . Кроме случая метилсульфида, нам не удалось до сих пор встретить отсюда ни одного исключения. В частности отрицательные результаты, по опытам одного из нас, дал и смешанный метил-этил-тиоэфир $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Зато среди соединений, образуемых двуххлористой платиной с 1,2 и 1,3 дитиоэфирами строения:

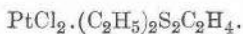


Образование двухкомплексных γ модификаций, как показали нижеприведенные опыты, является общим правилом.

Если диэтил-дитиогликолевый эфир (1 мол.) взбалтывать с разбавленным раствором хлороплатинита калия или аммония на холоду, то тотчас же начинается выделяться обильный осадок телесного цвета, состоящий из микроскопических иголочек или призмочек. Реакция заканчивается в течение часа, после чего осадок отфильтровывается от бесцветной жидкости, практически не содержащей платины, и последовательно промывается водой, спиртом и эфиром. Вещество очень трудно растворимо в воде и практически нерастворимо в обычных органических растворителях. Состав его отвечает формуле:



0,2274 гр. вещества дали 0,1058 гр. Pt; 0,1891 гр. вещества дали 0,1316 гр. AgCl; 0,2107 гр. вещества дали 0,2335 гр. BaSO_4 .



Вычислено % Pt 46,84; Cl 17,05; S 15,42.

Найдено % Pt 46,53; Cl 17,21; S 15,22.

При встряхивании этого соединения с хлоридом или нитратом I основания Рейзе, реакция протекает совершенно таким же

образом, как было описано выше для γ модификации соответствующего производного метилсульфида. Телесно-розовый цвет вещества постепенно переходит в характерный зеленый цвет соли Магнуса. По окончании реакции отфильтрованный от жидкости и промытый водой, спиртом и эфиром осадок действительно оказался чистой солью Магнуса, что было подтверждено анализом:

0,1444 гр. вещества дали 0,0933 гр. Pt.

$[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$.

Вычислено % Pt: 64,97.

Найдено % Pt: 64,61.

В фильтрате по удалении соли Магнуса остается, как показывает ближайшее исследование, комплексное соединение двуххлористой платины с 2 молекулами дисульфида и продукты диссоциации этого соединения. Одним из этих продуктов является свободный дисульфид, что и обнаруживается по сильному запаху, характерному для этого последнего.

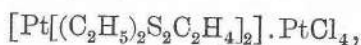
При повышении температуры только что описанное розовое соединение претерпевает своеобразное химическое превращение. Изменение это происходит, по крайней мере при быстром подъеме температуры, весьма резко при $136,5^\circ$. При этом цвет вещества из розового переходит в желтый; при дальнейшем нагревании это последнее плавится без разложения в темно-желтую жидкость при 188° .

Наблюдение за ходом этого превращения и контрольные анализы образующегося продукта приводят к заключению, что при этом не происходит изменения в составе, а так как желтое вещество обладает всеми признаками химического индивида — оно может быть без изменения состава и свойств перекристаллизовано из горячей воды или из спирта, — то надо признать, что мы имеем здесь дело с процессом изомеризации. Тот же самый желтый изомер может быть получен и в других условиях, а именно: во-первых, при кипячении розового изомера с водой; во-вторых, при взбалтывании его с водой и небольшим избытком дисульфида; если при этом взят избыток дисульфида, то сначала все переходит в раствор, а из этого последнего при кипячении, по мере удаления дисульфида, выделяется желтый изомер. Наконец желтый изомер может быть получен и непосредственно из дисульфида и хлороплатинита

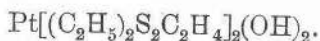
калия или аммония, если дисульфид взят в некотором избытке против теории, а взбалтывание продолжалось слишком долго.

В отличие от розового изомера, желтая модификация отличается растворимостью в горячей воде, в спирте, хлороформе и в ряде других органических растворителей; в отличие от розового изомера, она совершенно индифферентно относится к растворимым солям I основания Рейзе.

Все только что сказанное заставляет признать, что между розовой и желтой модификацией в данном случае существует то же самое соотношение, как между γ солью Энебуске с одной стороны и двумя другими мономерными модификациями, отвечающими тому же составу, с другой. Розовая модификация дисульфидного соединения очевидно является димером такого координационного строения:

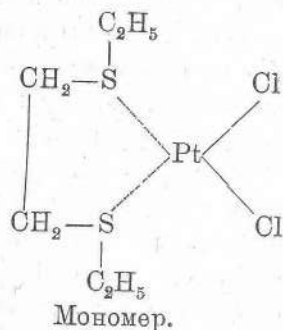
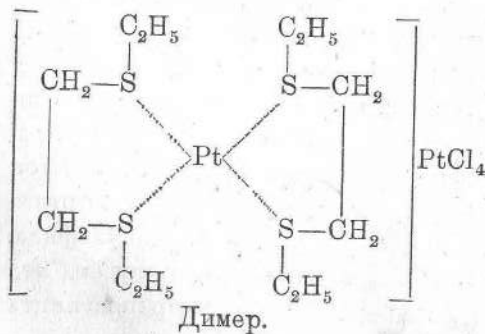


иначе говоря хлороплатинитом комплексного основания

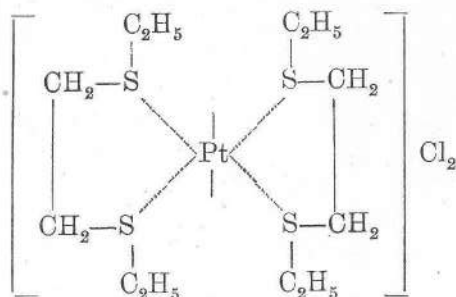


Наоборот желтая модификация представляет из себя мономер $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}_2]$.

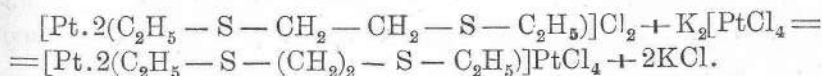
Сопоставляя эти формулы с теми, которые выражают строение соответствующих производных метилсульфида, мы видим, что в них одной молекуле дисульфида отвечают две молекулы моносулфида. Это обстоятельство находит себе вполне рациональное объяснение, если, становясь на точку зрения теории А. Вернера, придать производным дисульфида циклическое строение. Тогда тавтомерия рассматриваемых соединений выразится следующими структурными схемами:



Принятое нами строение розового димера находит новое подтверждение в возможности получения его путем синтеза. Для этого можно изойти из желтого изомера, растворив его в воде в присутствии небольшого избытка против теории (2 мол.) дисульфида при нагревании и прибавив к полученному почти бесцветному раствору (предварительно охлажденному и профильтрованному) хлороплатинит калия или аммония. Розовый изомер выделяется при этом в совершенно чистом состоянии. Легко видеть, что в первую стадию этой реакции происходит присоединение дисульфида к желтому мономеру с образованием комплексного хлорида



а во вторую стадию — взаимодействие этого последнего с хлороплатинитом:



То обстоятельство, что в данном случае реакция идет легко и гладко, находит себе простое объяснение в большей устойчивости розового димера, отвечающего дитиоэфиру и обладающего циклическим строением, нежели это имеет место для γ соли Энебуске с открытой цепью.

Есть еще одна отличительная черта, характеризующая платиновые соединения, образуемые дисульфидом

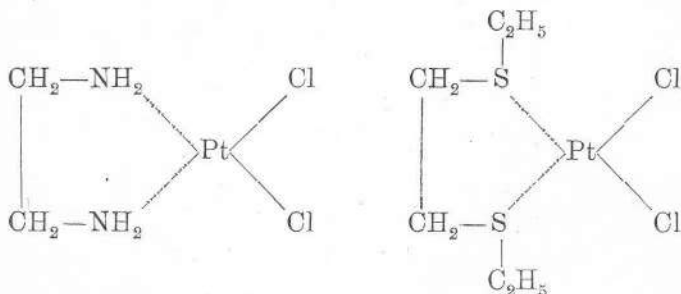


и его аналогами, в отличие от соответствующих производных, отвечающих органическим моносulfидам. Между тем как для

этих последних, как правило, всегда существует 2 изомерные модификации, мономер состава

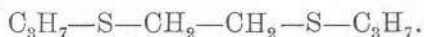


каким бы способом мы его ни получали, всегда образует одну и ту же форму, явления изомерии здесь не наблюдается. Это обстоятельство также объясняется циклическим строением комплексов, отвечающих дисульфидам, и имеет свою полную аналогию в поведении 1,2 и 1,3 диаминов. Этилендиамин, напр., образует с двуххлористой платиной только одно мономерное соединение состава $\text{PtCl}_2 \cdot \text{En}$. Здесь так же, как и в случае аналогичного соединения с дисульфидом, теоретически возможна только одна стереохимическая конфигурация, именно *cis*:

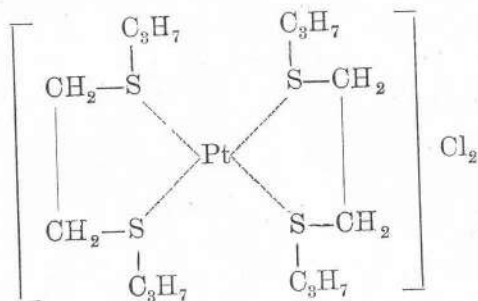


Наоборот, модификация *trans* не существует, ибо теоретически должна бы отвечать весьма мало устойчивому состоянию молекулы.

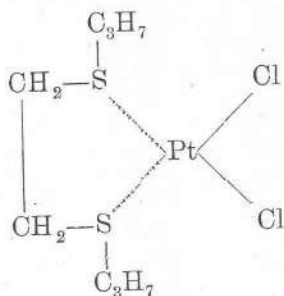
Совершенно аналогично диэтилдитиоэтиленовому эфиру ведет себя по отношению к комплексообразованию и соответствующее пропильное соединение



И в этом случае при встряхивании с раствором хлороплатината калия или аммония данный дисульфид образует розового цвета нерастворимое комплексное соединение, показывающее все характерные черты димера. При нагревании оно изомеризуется в желтый мономер, а при встряхивании с водным раствором хлорида I основания Рейзе образует соль Магнуса и продукты разложения комплексного хлорида



а именно свободный дисульфид и желтый мономер:

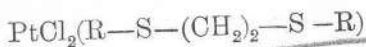


В заключение резюмируем главнейшие результаты настоящего исследования:

1. Было установлено координационное строение так называемой γ соли Энебуске $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$.

2. Доказано существование в ряду комплексных соединений, образуемых 1,2 дитиоэфирами с двухлористой платиной, димеров, аналогичных по своему строению γ соли Энебуске.

3. Установлено, что мономеры состава



существуют только в одной изомерной модификации, в полном соответствии с координационной теорией А. Вернера.