

О некоторых комплексных соединениях бромистой платины и органических моно- и ди-сульфидов.

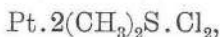
Л. Чугаев и Д. Френкель.

Статья II¹⁾.

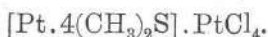
В предыдущей статье один из нас, совместно с В. Субботиным, показал, что органические дисульфиды общей формулы $R-S-CH_2-CH_2-S-R$ дают с растворимыми хлороплатинитами (напр., K_2PtCl_4) комплексные соли, аналогичные зеленой соли Магнуса, напр.



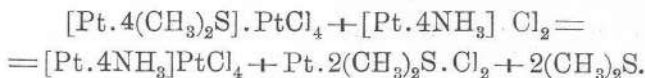
Эти вещества устойчивы при обыкновенной температуре и под влиянием нагревания превращаются в соответствующие мономеры. Также удалось доказать, что нерастворимый изомер, названный γ , отвечающий эмпирической формуле



и в свое время описанный Бломстрандом, представляется совершенно аналогичной формулой строения



С целью выяснения строения этих веществ, относящихся к новому ряду сернистых производных двуххлористой платины, их заставляют реагировать с солью Рейзе $[Pt.4NH_3].Cl_2$; в результате этой реакции путем двойного обменного разложения образуется зеленая соль Магнуса:



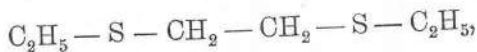
С другой стороны Бломстранд и его ученики установили с несомненностью как общее правило, что во всех случаях

¹⁾ Переведена мною с заметки в С. Р. 154 (1912) 33 и дополнена по записям из дневника г-жи Д. Френкель.

никогда не встречались два иодистых или бромистых соединения, соответствующих двум изомерным хлористым. Это явление объясняется различной степенью прочности связи между платиной и тремя галоидами, причем, по их осторожно выраженному мнению, только предположительно можно считать, что бромистые и иодистые соединения отличаются симметрическим строением (отвечающий β модификации хлоридов), так как только от последнего можно ожидать наибольшего постоянства.

В виду всего вышеизложенного, было чрезвычайно интересно выяснить возможность и для бромистой платины таких же случаев полимерий, какие были найдены нами для хлористой платины, т. е. возможность существования аналогов соли Магнуса с комплексным анионом PtBr_4 . Поэтому, продолжая это наше исследование, мы остановились на соответствующих производных платинисто-бромистоводородной кислоты H_2PtBr_4 .

Если на 2—3% водный раствор бромоплатинита калия (подкисленный бромистоводородной кислотой) подействовать теоретическим количеством дисульфида



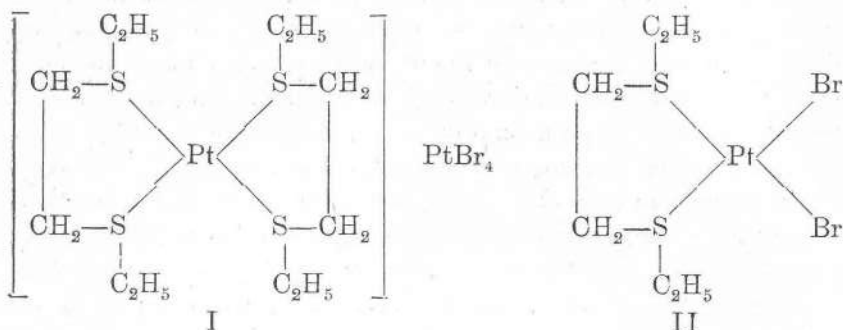
то тотчас же образуется микрокристаллический осадок сероватого вещества, плавящегося при 157° и нерастворимого в обычных растворителях. Анализ этого вещества привел к эмпирической формуле $\text{PtBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$:

0,2238 гр. вещества дали	0,0868 гр.	Pt	
0,2298 " " "	0,0285 гр.	S.	
Найдено	Pt. 38,80%	S 12,40%	
Вычислено для $\text{PtS}''\text{Br}_2$	38,65%	12,67%	

Нагретое до 100° , это вещество сероватого цвета подвергается молекулярной перегруппировке с образованием нового изомера, с той же темп. плавления, но окрашенного в светло-желтый цвет и растворимого, хотя и довольно трудно, в хлороформе и горячей воде. Анализ этого вещества привел к той же эмпирической формуле $\text{Pt} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{S}''$.

0,2700 гр. вещества дали	0,1042 гр.	Pt	
0,2506 гр. " " "	0,0313 гр.	S	
Найдено	Pt. 38,60%	S 12,50%	
Вычислено для $\text{Pt} \cdot \text{S}'' \cdot \text{Br}_2$	38,65%	12,67%	

Воспользовавшись выше приведенным методом, мы могли показать, что сероватое вещество отвечает строению I, а светло-желтое вещество строению II:



так как первое реагирует с бромистой солью Рейзе



причем образуются следующие продукты: 1) зеленая комплексная соль $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3] \text{PtBr}_4$, аналогичная соли Магнуса, 2) желтое соединение, плавящееся при $157-158^\circ$, о котором выше упомянуто и которое не реагирует с солью I основания Рейзе, и, наконец, 3) свободный дисульфид.

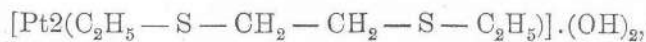
В одном опыте 0,5 гр. $[\text{Pt}2\text{S}''] \text{PtBr}_4$ и 0,025 гр. соли Рейзе дали 0,2399 гр. соли Магнуса. Соединение это промыто горячей водой, высушено и подвергнуто анализу:

0,2399 гр. вещества дали 0,1202 гр. Pt

Найдено Pt 50,10%.

Вычислено для $\text{Pt}4\text{NH}_3\text{PtBr}_4$: Pt 50,13%.

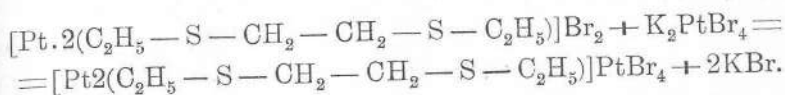
На основании этих данных, сероватое вещество не что иное, как бромоплатинит комплексного основания:



соли которого частью диссоциированы в водном растворе, тогда как желтый изомер отвечает мономерной формуле.

Этот вывод очень легко может быть также подтвержден путем синтетическим:

Приготавливают водный раствор, содержащий 1 мол. дисульфида и 1 мол. желтого соединения $PtS'' \cdot Br_2$, фильтруют и прибавляют разбавленный раствор, содержащий 1 мол. K_2PtBr_4 . Тотчас выделяется обильный осадок, который отфильтровывается, промывается водой, спиртом и эфиром; последний представляет все свойства сероватой соли димера (анализ, образование соли Магнуса, т. пл. и т. д.). Синтез его может быть выражен следующим уравнением:



Установив такие соотношения для дисульфида, мы обратились тогда к метильному моносульфиду.

Если разведенный и охлажденный водный раствор бромоплатинита калия (1 мол.) встряхивать с 1 мол. $(CH_3)_2S$, то очень скоро образуется мелко-кристаллический осадок, который отфильтровывается, промывается водой, спиртом и эфиром. Получается также сероватое вещество, ни в чем нерастворимое, плавящееся при 160° и представляющее собою соединение, по анализу отвечающее эмпирической формуле $Pt2(CH_3)_2S \cdot Br_2$.

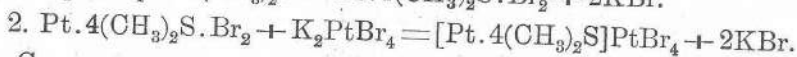
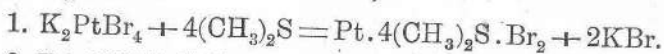
0,5946 гр. вещества дали	0,2386 гр.	Pt
0,1553 " " "	0,0206 гр.	S
Найдено	Pt 40,12%	S 13,26%
Вычислено для $PtBr_2 \cdot 2S$	40,07%	13,86%

Итак соединение, полученное из K_2PtBr_4 и $(CH_3)_2S$ обладает тем же сероватым цветом, как и соответствующее соединение дисульфида, но оно очень нестойко и уже при стоянии в течение 2—3 дней, при обыкновенной температуре, подвергается молекулярной перегруппировке, давая нацело изомерное вещество желтого цвета, которое можно перекристаллизовать из хлороформа или спирта и которое плавится при $160—161^\circ$. Эта перегруппировка совершается чрезвычайно быстро при нагревании, тогда как для упомянутого выше дисульфидного соединения такое превращение протекает в течение нескольких часов при нагревании до 100° .

Это вещество, существование которого было отмечено уже Бломстрандом, образуется также одновременно с солью Магнуса $[Pt4NH_3]PtBr_4$ при взаимодействии сероватого вещества

с солью Рейзе $Pt4NH_3 \cdot Br_2$; при этом образуется свободный метилсульфид, дающий о себе знать по появлению резкого характерного запаха; цвет осадка переходит в яркозеленый и образовавшийся зеленый продукт реагирует с раствором азотнокислого серебра, мгновенно изменяя свой зеленый цвет в сепомно-красный; в фильтрате, по удалении зеленой соли Магнуса, легко констатировать присутствие желтого мономера, который может быть выкристаллизован и идентифицирован по т. пл., анализу и растворимости.

Все, только что изложенное, доказывает, что сероватое вещество имеет строение $[Pt \cdot 4(CH_3)_2S]PtBr_4$ и что желтый изомер есть соответствующий мономер строения $Pt2(CH_3)_2S \cdot Br_2$. Взаимодействие между K_2PtBr_4 и $(CH_3)_2S$ может быть выражено двумя фазами:



Следовательно для метилсульфида все явления протекают в таком же порядке, как и для дисульфидов.

Попытки получить аналогичные результаты и для иодистой платины кончились неудачей. При действии дисульфида на иодоплатинит калия получается желто-бурое вещество с темп. плавл. 184° , по содержанию платины отвечающее соединению $PtJ_2 \cdot 2(CH_3)_2S$, но не реагирующее с солью Рейзе, следовательно представляющее собою мономер.

В параллельном опыте мы вызвали обменное разложение между солью Рейзе и K_2PtCl_4 , при нагревании с большим избытком иодистого калия ($4KJ$ на 1 мол. K_2PtCl_4) с целью получить аналог соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtJ_4$; действительно получился микро-кристаллический осадок оливкового цвета, который, на основании анализа, соответствует упомянутой соли Магнуса.

0,3781 гр. вещества дали 0,1518 гр. Pt.

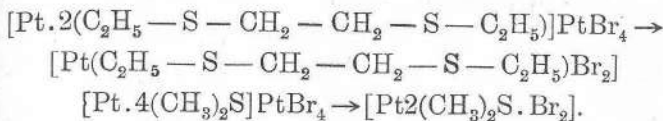
Найдено Pt 40,15%.

Вычислено для $[Pt4NH_3]PtJ_4$: Pt 40,88%.

Эти два последних опыта доказывают, что соль Магнуса с компонентами: аммиак и иод, способна к существованию, тогда как аналоги той же соли с компонентами сульфид и иод, если и способны к существованию, то во всяком случае чрезвычайно неустойчивы.

Заканчивая это исследование, мы отметим те конечные результаты, которые нами достигнуты:

1. Образование димеров наблюдается также и для производных бромистой платины, как это доказано для следующих соединений:



2. Димеров, отвечающих иодистой платине, получить не удается, так как, по видимому в силу своей крайней непрочности, они уже в момент образования изомеризуются в соответственные мономеры.

3. Прочность димеров постепенно падает: 1) по мере того, как в остатке PtX_4 совершается переход галоида X от хлора к иоду и 2) при переходе от производных дисульфидов к производным моносульфидов.

~~О соединениях, образуемых платонитритом с органическими дитиоэфирами.~~

~~Л. Чугаева и В. Хлопина.~~

~~Статья III¹⁾.~~

Исследованиями, произведенными в нашей лаборатории, было установлено, что при действии дитиоэфиров общей формулы $\text{R} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{R}$ на растворимые хлороплатиниты (напр., K_2PtCl_4) образуются сравнительно устойчивые димеры общей формулы $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']. \text{PtCl}_4$, представляющие собой хлороплатиниты комплексных оснований $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']. (\text{OH})_2$ и при нагревании деполимеризующиеся с переходом в мономеры строения $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{Cl}_2]$. Димеры отличаются розовым или телесным цветом и нерастворимостью в обычных растворителях; мономеры обладают желтым цветом и более или менее легко раство-

1) Статья эта переведена мною с немецкой в Z. f. an. Chem. 82 (1913) 401, без дополнений, первая половина была начата переводом самим Л. А. Чугаевым с некоторыми видоизменениями.