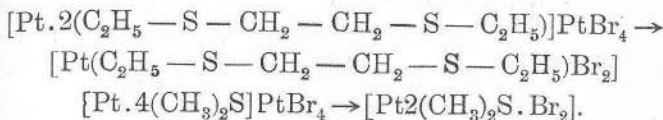


Заканчивая это исследование, мы отметим те конечные результаты, которые нами достигнуты:

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, повидимому 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.~~

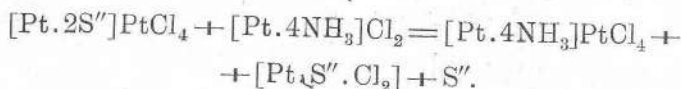
~~Статья III¹⁾.~~

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 $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''] \cdot \text{PtCl}_4$, 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-

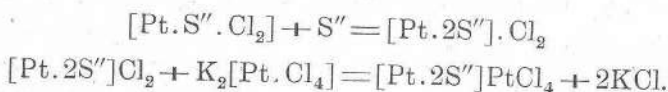
¹⁾ Статья эта переведена мною с немецкой в Z. f. an. Chem. 82 (1913) 401, без дополнений, первая половина была начата переводом самим Л. А. Чугаевым с некоторыми видоизменениями.

римы в горячей воде и во многих органических растворителях.

Химическое строение димеров было установлено: 1) по реакции обменного разложения с солями I основания Рейзе, так как при этом образуется зеленая соль Магнуса и продукты разложения комплексного хлорида $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$:



2) путем синтеза при помощи следующих превращений:



Бромоплатиниты, напр. K_2PtBr_4 , ведут себя в только что указанном отношении подобно хлороплатинитам; они также образуют в качестве первого продукта реакции димеры строения $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''']\text{PtBr}_4$, которые однако обладают значительно меньшей степенью устойчивости, нежели соответствующие хлористые соединения и гораздо легче, нежели эти последние переходят в мономеры $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{Br}_2]$.

Наконец в ряду иодистых соединений аналогичного состава, димерные модификации вообще не могли быть получены; непосредственным продуктом взаимодействия дитиоэфиров с иодоплатинитами, напр. с K_2PtJ_4 , являются в этом случае неизменно мономеры типа $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{J}_2]$.

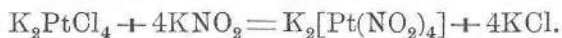
Таким образом в гомологическом ряду галоидов степень устойчивости димерной модификации уменьшается от Cl к J. Это обстоятельство ставит на очередь вопрос о влиянии, которое может проявить на степень устойчивости димерной модификации вида $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''']\text{PtX}_4$ природа других кислотных остатков X, вместе с атомом платины образующих комплексный анион $[\text{PtX}_4]^-$.

Ответить на этот вопрос по отношению к частному случаю иона $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$, когда следовательно $\text{X} = \text{NO}_2$, составляет предмет настоящей работы.

Соединения диэтил 1,2 дитиозтиленгликолевого эфира (диэтил 1,2 этилендисульфида) $C_2H_5 - S - CH_2 - CH_2 - S - C_2H_5$.

Имея в виду поставить реакцию образования комплексных соединений $Pt(NO_2)_2$ с дитиозэфиром в условиях аналогичных тем, в которых хлоро- и бромоплатиниты дают начало образованию димерных модификаций, мы начали с изучения реакции между платонитритом калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и дитиозэфиром.

Необходимый для работы платонитрит калия был получен по указанию Нильсона посредством взаимодействия хлороплатинита калия и азотистокалиевой соли, взятой в избытке:



Реакцию ведут на водяной бане, прибавляя от времени до времени немного разбавленной уксусной кислоты. По обезвреживании жидкости, последнюю в случае надобности концентрируют упариванием и выпавшие по охлаждении кристаллы очищают кристаллизацией из возможно меньшего количества горячей воды.

При встряхивании теоретического количества (1 мол.) дисульфида с разбавленным водным раствором платонитрита (1 мол.) немедленно начинает выделяться кристаллический осадок, и реакция в короткое время доходит до конца. Осадок, представляющий под микроскопом почти бесцветные иголки, был промыт водой, спиртом и эфиром. При нагревании он плавится при 168° без заметного разложения.

Анализ привел к результатам, указывающим на состав $PtS''(NO_2)_2$:

0,1160 гр. вещества дали 0,0519 гр. платины.
0,1462 гр. " " 7,8 куб. см. N (15° , 770 мм.)

$Pt(C_2H_5 - S - CH_2 - CH_2 - S - C_2H_5)(NO_2)_2$.

Вычислено $\% Pt : 44,65.$ N 6,41.

Найдено $\% Pt : 44,74.$ N 6,30.

По аналогии с поведением хлоро и бромоплатинитов в соответствующей реакции можно было ожидать, что вещество представляет из себя димер строения $[Pt_2S'']Pt(NO_2)_4$. Неожиданным образом оказалось, однако, что новое соединение обладает высокой степенью устойчивости. Оно сохраняется без изменения при нагревании вплоть до темп. плавления; без из-

менения оно может быть также перекристаллизовано из горячей воды, из которой оно выделяется в блестящих, довольно хорошо образованных призмах, точка плавления которых лежит при $170^{\circ} - 170,5$; — лишь немногим выше исходного вещества. Анализ перекристаллизованного вещества дал такие результаты:

0,0775 гр. вещества дали 0,0846 гр. платины
 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2$.
 Вычислено $\% \text{ Pt} : 44,65$
 Найдено $\% \text{ Pt} : 44,64$.

Чтобы не оставалось никакого сомнения в том, что вещество не испытывает существенного изменения при действии горячей воды, было сделано сравнительное определение растворимости непрерывно кристаллизованного (I) и перекристаллизованного (II) продукта, при одной и той же температуре 25° .

I	II
В 100 гр. насыщенного раствора содержится	В 100 гр. насыщенного раствора содержится
0,0075 гр.	0,0086 гр.
0,0070 гр.	0,0076 гр.
в среднем 0,0072 гр. вещества I.	в среднем 0,0081 гр. вещества II.

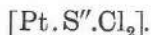
При малой растворимости вещества и небольших навесках надо признать, что разница между приведенными цифрами лежит в пределах возможной ошибки опыта. Но для большей уверенности было еще проделано определение растворимости со смесью обоих продуктов I и II, при чем в 100 гр. раствора (при 25°) было найдено практически одно и то же количество растворенного тела, что и в предыдущих опытах, а именно 0,0068 гр. (среднее из двух определений).

Высокая устойчивость рассматриваемого соединения могла бы быть истолкована таким образом, что мы имеем в данном случае дело с постоянной мономерной формой. Однако, дальнейшие исследования заставили нас отказаться от такого предположения.

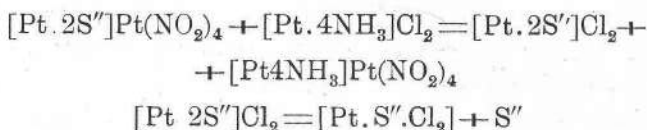
Если к горячему водному раствору только что описанного комплекса прибавить горячего раствора хлорида I основания Рейзе, то при охлаждении из жидкости выделяются характерные блестящие желтые палочки двукомплексной соли



представляющей из себя платонитрит I основания Рейзе и аналогичной зеленой соли Магнуса. В фильтрате уже по запаху легко обнаружить присутствие свободного дисульфида, по удалении которого испарением из охлажденного раствора выделяются характерные желтые кристаллы соединения



Легко видеть, что из этих данных опыта непосредственно вытекают следующие заключения: 1) что реакция между комплексом с т. пл. 170° и хлоридом I основания Рейзе может быть выражена следующими уравнениями:

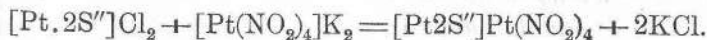


2) что рассматриваемое соединение является димером, аналогичным зеленой соли Магнуса $[\text{Pt} 2\text{S}''] \text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, иначе говоря платонитритом комплексного основания $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''](\text{OH})_2$; 3) что превращение платонитрита $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''] \text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ в соответствующий мономер не может быть осуществлено ни нагреванием до высокой температуры, ни кипячением с водой, и что следовательно в данном случае *димерная модификация* обладает необычайно *высокой степенью устойчивости*.

Платонитрит с т. пл. 170° , кроме выше приведенного, может быть получен и иными способами, из которых следующие два особенно заслуживают внимания.

1. Метод синтетический.

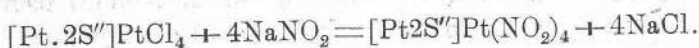
Димер $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''] \text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ может быть легко получен взаимодействием растворов хлорида $[\text{Pt} 2\text{S}''] \text{Cl}_2$ и платонитрита калия:



Препарат, полученный этим способом, ничем не отличается от образчиков того же соединения, приготовленных методом, описанным выше.

2. *Способ замещения*, сводится к взаимодействию между нитритом натрия и комплексным хлороплатинитом $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''] \text{PtCl}_4$. Взаимодействие между этими веществами происходит при осто-

рожном нагревании ингредиентов в присутствии воды и влечет за собой замещение всех атомов хлора в хлороплатините нитритными группами:



При этом надо тщательно избегать слишком сильного нагревания, так как в противном случае может произойти изомеризация димера $[\text{Pt.2S}'']\text{PtCl}_4$ в соответствующий мономер.

Продукт реакции, перекристаллизованный из воды, плавился при 170° и при анализе дал такие результаты:

0,1186 гр. вещества дали 0,0504 гр. Pt;
 0,1056 г. " " 6.1 куб. см. N (21° , 768 мм.).
 $[\text{Pt.2}(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5)]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$
 Вычислено % Pt: 44,65. N 6,41.
 Найдено % Pt: 44,56. N 6,63.

С хлоридом I основания Рейзе вещество дает характерный желтый платонитрит $[\text{Pt4NH}_3]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, состав которого был проконтролирован анализом:

0,0830 гр. вещества дали 0,0504 гр. Pt.
 0,0766 гр. " " 11,2 куб. см. N (18° , 772 мм.).
 $[\text{Pt.4NH}_3]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$
 Вычислено % Pt: 60,75. N 17,44
 Найдено % Pt: 60,72. N 17,25.

Установленная таким образом возможность в гладкой реакции перейти от двухкомплексного хлороплатинита $[\text{Pt2S}'']\text{PtCl}_4$ к соответствующему платонитриту естественным образом заставила нас попытаться осуществить и обратное превращение, вызвать замещение хлором групп NO_2 .

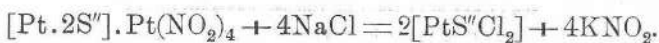
Первоначально было исследовано действие на это последнее соединение соляной кислоты. При этом, однако, с выделением окислов азота, образуется тело, повидимому, неоднородное и, вероятно, представляющее из себя в главной массе продукт окисления, появление которого связано с переходом платины в четырехвалентное состояние.

Совершенно иначе протекает реакция в нейтральной среде, если вместо соляной кислоты взять хлористый натрий. При долгом нагревании димера с раствором этой последней до ки-

нения, раствор окрашивается в бледно-желтый цвет, а по охлаждении выделяется смесь кристаллов $[\text{Pt.S}''\text{Cl}_2]$ и неизмененного димера с т. пл. 170° . Если выпавший осадок снова нагревать до кипения с раствором поваренной соли и повторить подобную обработку еще несколько раз, то удастся достигнуть полного замещения нитритных групп атомами хлора, причем, однако, конечным продуктом реакции является не димер



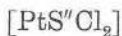
а происшедший вследствие изомеризации мономер $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$:



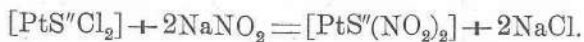
Таким образом намеченной цели удалось достигнуть только отчасти, очевидно по той причине, что замещение группы (NO_2) хлором идет во всяком случае несравненно труднее, нежели обратный процесс замещения хлора нитритной группой.

О мономере $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$.

В виду видимой невозможности осуществить превращение димера $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ в мономер $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$ с помощью приемов, позволяющих достигнуть аналогичного результата в ряду соответствующих хлоро- и бромо-соединений, мы должны были искать других путей для разрешения этой задачи. Один из таких путей основан на взаимодействии между мономером



и нитритом натрия или калия. Нитрит берется в небольшом избытке против количества, теоретически рассчитанного по уравнению:



Реакция довольно легко и гладко идет в разбавленном водном растворе при нагревании до кипения. Продукт реакции выделяется по охлаждении жидкости в виде кристаллического порошка, который затем очищают кристаллизацией из горячей воды, содержащей немного NaNO_2 . Полученное таким образом

вещество образует тонкие иглы с шелковистым блеском, плавящиеся без разложения при $161 - 161,5^\circ$ и ясно отличающиеся по своим свойствам от димерного платонитрита. В смеси с равным количеством этого последнего, вещество плавится при 156° , следовательно, заметно ниже каждого изомера. Растворимость его в большинстве растворителей больше, нежели у димера. При 25° для растворимости в безводном метиловом спирте были получены следующие цифры:

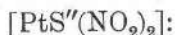
В 100 гр. раствора содержится :

- | | |
|----|---------------------|
| 1. | 0,8946 гр. вещества |
| 2. | 0,8966 гр. " |

В среднем 0,895 гр. вещества.

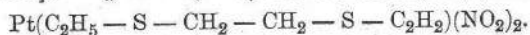
Таким образом растворимость в 55 раз больше, нежели у димера.

Анализ дал результаты, вполне отвечающие формуле



0,0781 гр. вещества дали 0,0848 гр. платины.

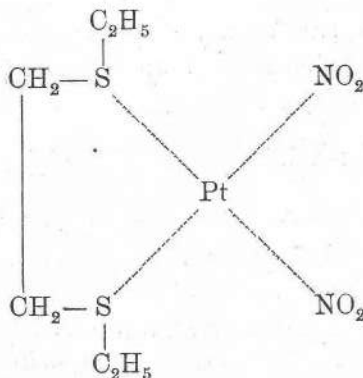
0,1244 гр. " " 7,0 куб. см. азота ($12^\circ, 5,757$ мм.)



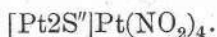
Вычислено $\% \text{ Pt. } 44,65 \quad \text{N } 6,41.$

Найдено $\% \text{ Pt. } 44,56 \quad \text{N } 6,60.$

Если к только что сказанному о рассматриваемом соединении прибавить, что оно совершенно не реагирует с хлоридом и другими солями I основания Рейзе, то станет ясно, что здесь дело идет о мономере, которому можно приписать только такое строение:



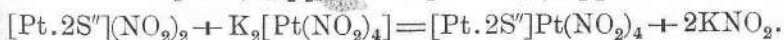
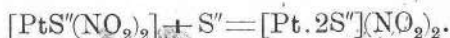
Когда мономер уже был приготовлен только что описанным путем, мы нашли, что его можно также получить, хотя и значительно труднее, исходя из димерного платонитрита



Если димер встряхивать с дисульфидом и избытком воды, то на холоду не наблюдается никакого изменения; при кипячении однако постепенно все переходит в раствор, из которого при испарении выделяется смесь мономера с димером.

С другой стороны из предыдущего ясно, что раз при действии хлористого натрия на димерный платонитрит можно получить мономерное хлоросоединение $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$, то ясно, что переводя это последнее посредством NaNO_2 в мономер $(\text{Pt}.\text{S}''(\text{NO}_2)_2)$, можно этим косвенным путем также осуществить превращение димера с т. пл. 170° в мономер. Имея в виду ближе охарактеризовать взаимоотношения между мономером и димером, мы обратились к изучению реакций, позволяющих осуществить превращение первого соединения во второе.

При встряхивании с водой и избытком дисульфида мономер постепенно уже на холоду, быстрее при нагревании, переходит в раствор. Если к профильтрованной после охлаждения жидкости прибавить платонитрита калия, то немедленно выделится кристаллический осадок димера. Происходящие при этом процессы могут быть выражены следующими уравнениями:

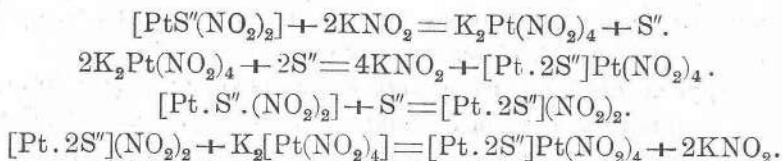


Другая весьма своеобразная реакция, приводящая к тому же конечному результату, заключается в продолжительном кипячении мономера с большим избытком нитрита калия или натрия. При этом выделяется свободный дисульфид, легко обнаруживаемый по запаху, а осадок, образующийся после охлаждения жидкости, реагирует с хлоридом I основания Рейзе, давая неоднократно упоминавшийся уже аналог зеленой соли Магнуса



Механизм этой, очевидно, весьма сложной реакции, в существенных чертах сводится к тому, что растворимый нитрит вы-

тесняет дитиоэфир из части мономера с образованием щелочного платонитрита; освободившийся дитиоэфир частью действует на этот последний с образованием димера $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$; частью же дисульфид, присоединяясь к мономеру, дает начало образованию комплексного нитрита $[\text{Pt}2\text{S}''](\text{NO}_2)_2$, который со щелочным платонитритом, в свою очередь образует димер. Все это может быть выражено совокупностью следующих равенств:



В общем надо признать, что хотя возможно осуществить переход от мономера к димеру и обратно, но процессы первого рода происходят значительно легче, нежели процессы обратного направления.

Соединения диметил—1,2 дитиогликолевого эфира



Димер $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, отвечающий этому тиоэфиру легко получается таким же способом, как и в случае рассмотренного выше гомолога этого соединения, а именно встряхиванием метилового тиоэфира с разбавленным раствором платонитрита калия; образуется желтоватый мелкокристаллический порошок, трудно растворимый в холодной воде и в спирте, несколько легче растворимый в горячей воде; перекристаллизованный из горячей воды, плавится при $214,5^\circ - 215,5^\circ$ с сильным разложением; после многократной кристаллизации совершенно теряет желтоватую окраску и становится совершенно безцветным. Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте дало такие результаты:

При 25° в 100 гр. раствора содержится:

1. 0,0128 гр. вещества
2. 0,0115 гр. „

В среднем: 0,022 гр. вещества.

Анализ дал цифры, отвечающие теоретическому составу:

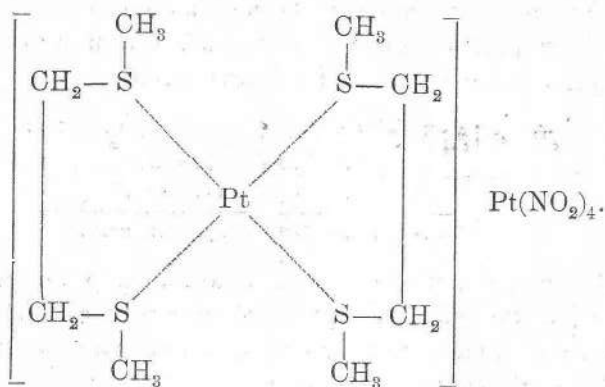
0,1055 гр. вещества дали 0,0502 гр. платины

$\text{Pt} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3$

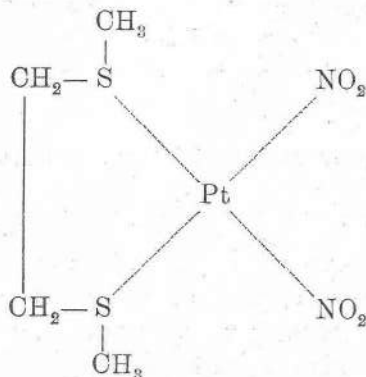
Вычислено % Pt 47,65.

Найдено % Pt 47,58.

При кипячении с хлоридом I основания Рейзе в водном растворе, вещество ведет себя совершенно также, как и соответствующее этиловое производное. По охлаждении из жидкости выделяются характерные желтые иголки платонитрита $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3] \text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, которые для идентификации были переведены в зеленую соль Магнуса действием хлороплатинита калия. Таким образом можно считать доказанным, что данное вещество представляет димер $[\text{Pt}_2\text{S}']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ строения:



От димера можно и в этом случае перейти к мономеру:



Для осуществления этого перехода димер встряхивался с избытком дитиозэфира и водой в течение нескольких часов, после чего раствор подвергался сильному упариванию. При этом в первую стадию реакции, очевидно, образуется соединение высшего порядка $[\text{Pt}_2\text{S}''](\text{NO}_2)_2$, которое затем теряя молекулу дисульфида превращается в мономер $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$.

Для получения мономера в чистом состоянии предпочтительнее, однако, действовать кипящим раствором нитрита натрия, взятым в избытке, на мономерный хлорид $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$. Реакция в этом случае протекает не так гладко, как для соответствующего этилового производного, так что для окончания реакции приходится дважды повторять обработку нитритом натрия. Таким образом получают микроскопические бесцветные иголки, плавящиеся при $210,5—211^\circ$ с разложением и не реагирующие с солями I основания Рейзе. Последнее доказывает мономерную природу вещества. Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте показало, что и в этом отношении вещество резко отличается от димера.

При 25° в 100 гр. раствора содержится:

- | | |
|----|---------------------|
| 1. | 0,0766 гр. вещества |
| 2. | 0,0801 гр. „ |

В среднем: 0,078 гр. вещества.

Таким образом и в этом случае мономер по растворимости стоит далеко впереди димера, хотя разница и далеко не столь значительна, как для соответствующих этиловых производных.

Анализ мономера дал такие результаты:

0,1028 гр. вещества дали 0,0462 гр. платины.

$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3)$.

Вычислено % Pt 47,65.

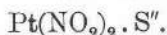
Найдено % Pt 47,51.

Соединения дипропил—1,2 дитиогликолевого эфира

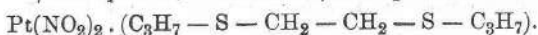


Совершенно таким же образом, как для соответственных этилового и метилового эфиров и в данном случае может быть получено два платиновых комплекса с $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$: димер $[\text{Pt}_2\text{S}'']$. $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ и мономер $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$.

Димерная форма получается при встряхивании дисульфида с разбавленным раствором платонитрита калия в виде мелкокристаллического почти бесцветного осадка, значительно труднее растворимого в горячей воде, нежели соответствующий метиловый и этиловый дериват. Промытое водой, спиртом и эфиром, вещество плавилось при $184,5—185^{\circ}$ без заметного разложения. С хлоридом I основания Рейзе оно реагировало вполне нормально с образованием платонитрита $(Pt.4NH_3)Pt(NO_2)_4$. Таким образом мы имеем здесь действительно димерную форму. Анализ подтвердил, что нашему веществу отвечает состав



0,1082 гр. вещества дали 0,0432 гр. платины.



Вычислено $\% Pt$ 41,98.

Найдено $\% Pt$ 41,71.

Определение растворимости в безводном метиловом спирту дало для 25° такие результаты.

В 100 гр. раствора заключается:

1. 0,0407 гр. вещества

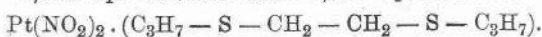
2. 0,0448 гр. „

В среднем 0,042 гр. вещества.

При встряхивании димера с водой и дисульфидом не наблюдается видимого взаимодействия, но при кипячении все постепенно переходит в раствор, а по испарении и охлаждении, из последнего выделяется смесь кристаллов димера с мономером.

Для получения мономера в чистом состоянии и в этом случае целесообразно исходить из соответствующего хлорида $[Pt.S''.Cl_2]$ и действовать на него избытком нитрита натрия в кипящем водном растворе. Перекристаллизованный из кипящей воды с прибавкой небольшого количества $NaNO_2$, мономер выделяется в тонких бесцветных иглах с т. пл. $179—179,5^{\circ}$, как и следовало ожидать, не реагирующих с хлоридом I основания Рейзе, и отвечающих теоретическому составу, как на то указывают данные анализа.

0,0892 гр. вещества дали 0,0372 гр. платины.



Вычислено $\% Pt$ 41,98.

Найдено $\% Pt$ 41,70.

Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте при 25° дало такие результаты.

В 100 гр. раствора содержится :

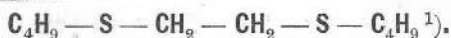
- | | |
|----|--------------------|
| 1. | 0,656 гр. вещества |
| 2. | 0,665 гр. " |
| 3. | 0,659 гр. " |

В среднем 0,660 гр. вещества.

Таким образом и в этом случае растворимость мономерной формы значительно (в 16 раз) превышает растворимость димера.

При встряхивании мономера с сульфидом и водой, комплексное соединение переходит в раствор, из которого платонитрит калия выделяет осадок димера. Этим путем, следовательно, можно вызвать обратный переход мономера в димер.

Соединения ди-норм-бутил — 1, 2 дитиогликолевого эфира

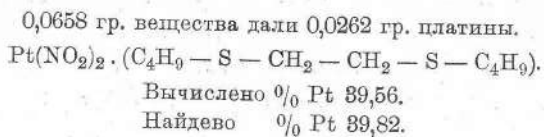


Димерная модификация $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ была получена обычным путем из $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ и дитиоэфира на холоду. Она образует бесцветный неясно кристаллический порошок, нерастворимый в обыкновенно употребляемых растворителях. Промытый водой, спиртом и эфиром, он плавился при 181 — 181,5° с сильным разложением. С хлоридом I основания Рейзе он не дает заметной реакции. Это обстоятельство не может однако служить аргументом против его димерной природы и против наличия в его молекуле ионогенного остатка $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ по той причине, что растворимость его даже в горячей воде практически равна нулю, а потому вполне возможно и даже вероятно, что произведение растворимости образующих это соединение ионов

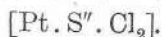
¹⁾ Отвечающие этому тиоэфиру хлоросоединения состава $\text{PtCl}_2\text{S}''$ были получены в двух модификациях. Димер, обладающий буровато-розовым цветом, получается обычным путем из дисульфида и K_2PtCl_4 . Он реагирует с хлоридом I основания Рейзе, давая начало образованию зеленой соли Магнуса, а потому ему должно принадлежать строение $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{PtCl}_4$. При нагревании per se или же с водой, он легко переходит в желтый мономер, лишенный способности реагировать с хлоридом I основания Рейзе. Состав этих соединений был установлен анализом.

$[\text{Pt} \cdot 2\text{S}']^{++}$ и $[\text{PtCl}_4]^{--}$ меньше, нежели произведение растворимости для соли Ланга $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$.

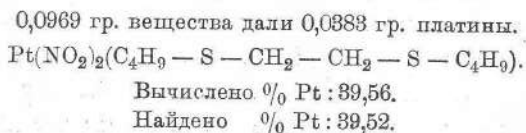
Анализ его во всяком случае подтверждает принимаемый для него состав:



О том, что данное вещество с большой долей вероятности следует считать димером, свидетельствует то обстоятельство, что отвечающий тому же составу мономер существует и легко может быть получен обычным путем через замещение хлора нитритной группой в соответствующем хлоросоединении



Реакция идет в водной среде при кипячении с NaNO_2 . Мономер бесцветен и отличается от димера растворимостью в горячей воде и в метиловом спирте. В этом последнем он сравнительно легко растворим и может быть из него перекристаллизован. Температура плавления его лежит при $172 - 172,5^\circ$.



К сожалению, из-за недостатка материала не удалось произвести сравнительного определения растворимости обеих модификаций в метиловом спирте.

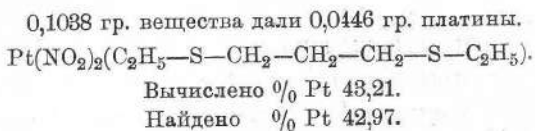
Соединение диэтил—1,3 дитио—триметиленглоколевого эфира



При встряхивании этого тиоэфира с разбавленным раствором платонитрита калия, сейчас же образуется обильный осадок, бесцветный и неясно кристаллического сложения. Вещество отличается необыкновенно трудной растворимостью в воде и спирте, даже при температуре кипения. Промытое водой,

спиртом и эфиром, и высушенное, оно плавилось при 229 — 229,5° с сильным разложением; с хлоридом I основания Рейзе не реагирует. Последнее обстоятельство и в этом случае не может служить аргументом против димерного строения $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ в виду крайне малой растворимости рассматриваемого соединения в воде и по мотивам, изложенным по поводу бутилового эфира дитиоэтиленгликоля.

Состав соединения отвечает принятой формуле:



Определение растворимости в метиловом спирту при 25° привело к величине того же порядка, как и для других димеров аналогичного состава.

В 100 гр. раствора содержится:

- | | |
|----|---------------------|
| 1. | 0,0244 гр. вещества |
| 2. | 0,0245 гр. „ |

В среднем 0,023 гр. вещества.

Вероятно эти числа, как здесь, так и при ближайших следующих определениях немного слишком высоки, так как нам не удавалось получить совершенно прозрачного раствора.

При обработке этого соединения избытком дитиоэфира как на холоду, так и при нагревании, не происходит дальнейшего присоединения дисульфида.

Соответствующий мономерный продукт мы пытались приготовить взаимодействием мономерного хлорида (см. следующую статью Л. Чугаева и Коблянского) с нитритом натрия. Реакция в этом случае протекает с большим трудом и необходимо повторное продолжительное кипячение хлорида с большим избытком нитрита натрия для того, чтобы достигнуть полного замещения. При этом жидкость сильно пахнет свободным дитиоэфиром и образовавшийся продукт обладает теми же свойствами как и вышеописанное соединение. После промывки и сушки вещество плавится при 229 — 229,5° с сильным разложением.

Определение растворимости в метиловом спирту при 25° дало следующие результаты:

В 100 гр. раствора содержится.

- | | |
|----|----------------------|
| 1. | 0,0259 гр. вещества. |
| 2. | 0,0289 гр. " |

В среднем 0,027 гр. вещества.

Видимо мы здесь имеем дело с тем же веществом, которое образуется при прямом взаимодействии дитиоэфира с раствором платонитрита.

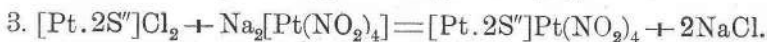
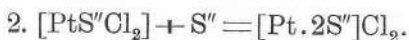
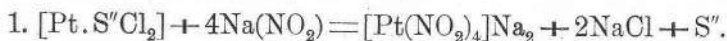
Если для определения растворимости взять смесь обоих препаратов, полученных различными путями, то значение последней незначительно изменяется:

В 100 гр. раствора содержится:

- | | |
|----|---------------------|
| 1. | 0,0338 гр. вещества |
| 2. | 0,0327 гр. " |

В среднем: 0,033 гр. вещества.

Если этому веществу присуще строение димерного тела $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, то только что приведенная реакция может быть выражена следующим образом:

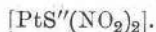


Соединения диэтил — 2-окси — 1,3 дитиогликолевого эфира



Оказалось, что 2-окси — 1,3 дитиоэфир относится к платонитриту калия совершенно аналогично, как только что описанный 1,3 дитиоэфир. Образующееся и в этом случае бесцветное соединение очень трудно растворимо даже в горячей воде. После промывки и сушки плавится при $182^\circ - 182,5^\circ$ с разложением и отвечает эмпирическому составу $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$, установленному анализом:

0,0879 гр. вещества дали 0,0865 гр. платины.



Вычислено % Pt 41,75.

Найдено % Pt 41,52.

Определение растворимости в метиловом спирте дало следующие результаты:

В 100 гр. раствора содержится:

- | | |
|----|--------------------|
| 1. | 0,025 гр. вещества |
| 2. | 0,028 гр. „ |

В среднем: 0,026 гр. вещества.

Реакция с I хлоридом Рейзе и в этом случае не происходит.

Если соединение оставить реагировать на холоду или при нагревании с избытком дитиоэфира, то не происходит дальнейшего присоединения дисульфида.

При обработке соответствующего мономерного хлорида избытком нитрита натрия, реакция протекает совершенно аналогично как при вышеупомянутом 1,3 дитиогликолевом эфире. Замещение происходит только после продолжительного кипячения с большим избытком нитрита, при чем раствор сильно пахнет дисульфидом, и полученный продукт оказывается совершенно идентичен с только что описанным. Температура плавления $182-183^{\circ}$ с разложением. Определение растворимости в метиловом спирте дало следующие результаты:

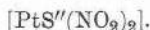
В 100 гр. раствора содержится:

- | | |
|----|--------------------|
| 1. | 0,026 гр. вещества |
| 2. | 0,029 гр. „ |

В среднем 0,027 гр. вещества.

Эмпирический состав препарата, полученного таким путем, подтверждается анализом:

0,0979 гр. вещества дали 0,0408 гр. платины:



Вычислено $\% \text{ Pt } 41,75.$

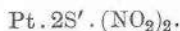
Найдено $\% \text{ Pt } 41,67.$

Из вышеизложенного видно, что и в этом случае, как и при ранее описанном 1,3 дитиогликолевом эфире, нам удалось получить только один единственный изомер, которому по всем видимостям, присуща димерная формула.

Соединения метилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Среди платиновых соединений с моносulfидами (тиоэффирами) установлено существование димерной γ -модификации только у производных метилсульфида, при чем получены и описаны следующие два соединения: $[\text{Pt}.4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$ и $[\text{Pt}.4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtBr}_4$. Поэтому нам казалось чрезвычайно интересным изучить ближе отношение метилсульфида к платонитритам. При встряхивании разбавленного раствора платонитрита калия с теоретическим количеством сульфидом происходит образование бесцветного осадка. Отфильтрованное, промытое водой и эфиром и высушенное над хлористым кальцием, соединение это оказалось совершенно идентичным с тем, которое получил Бломстранд. Оно легко растворимо в хлороформе и в горячей воде, гораздо меньше в спирте и совершенно нерастворимо в эфире. Анализ сухого продукта дал следующие результаты:

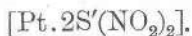
0,0746 гр. вещества дали	0,0851 гр. платины
0,0742 " " "	0,0852 гр. "
0,1193 " " "	6,9 куб. см. N (18°, 767 мм.).



Вычислено	% Pt 47, 48	N 6,81.
Найдено	% Pt 47, 30 и 47, 44.	N 6,70.

При встряхивании этого соединения на холоду с I хлоридом Рейзе или при взаимодействии хлорида с водным раствором его, не наблюдается никакой реакции.

Это обстоятельство, равно как и легкая растворимость нашего соединения в хлороформе, что чрезвычайно характерно для мономерной формулы, говорит за отсутствие комплексного радикала $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ в молекуле и за принятие формулы



Так как при непосредственном взаимодействии метилсульфида с платонитритом калия не удалось получить димерной модификации, то мы старались получить ее другими путями. Здесь мы упомянем только о двух таких попытках:

1. Если димерный хлорид $[\text{Pt}.4\text{S}']\text{PtCl}_4$ встряхивать продолжительное время на холоду с избытком раствора нитрита на-

трия, то происходит полное замещение всех атомов хлора нитрогруппой, с образованием бесцветного вещества. Последнее после промывки и просушки оказалось совершенно идентичным с только что полученным веществом.

2. Если мономерную модификацию $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'(\text{NO}_2)_2]$ обработать избытком метилсульфида, то она переходит в раствор. При прибавлении платонитрита калия к профильтрованному раствору, выделяется кристаллический осадок, который опять оказался мономерной модификацией.

После этих тщетных попыток получения димерной формы $[\text{Pt} \cdot 4\text{S}']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, можно вывести законное заключение, что последняя неспособна к существованию или представляет совершенно неустойчивое вещество. Дальнейшие опыты показали, что этилсульфид относится к платонитритам совершенно так же при чем образуется только одна мономерная модификация.

Заключение.

Из всех выше приведенных данных прежде всего следует, что образование димерных членов в ряде комплексных соединений дитиоэфиров общего состава $\text{R} - \text{S} - (\text{CH}_2)_4 - \text{S} - \text{R}$ с платонитритом происходит с такой же легкостью, как это раньше нами наблюдалось при соответствующих галоидных соединениях. Всегда выступает димерная модификация в качестве первого продукта при взаимодействии дитиоэфиров с растворимыми двойными соединениями двувалентной платины: с хлороплатинитами, бромоплатинитами и платонитритами.

Однако значительная разница заключается в том, что для галоидных соединений димерная, т. наз. γ , модификация сравнительно менее устойчива, тогда как для нитритных соединений наблюдается как раз противоположные соотношения.

В полном согласии с этим находится переход димерной формы в мономерную, который легко может быть проведен для галоидных соединений, для нитритных же соединений — в общем трудно осуществимый, а в некоторых случаях совершенно невозпроизводимый при данных условиях опыта. Мономерная форма, соответствующая формуле $[\text{PtS}''(\text{NO}_2)_2]$, лучше всего получается при действии растворимых солей азотистой кислоты на хлористое соединение $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$.

Что касается соединений, производных 1,3 дитиозэфиров, то их можно было получить только в виде одной изомерной формы, которая по всем видимостям должна быть принята за димерную. Поразительную разницу в этом отношении представляют соединения моносulfидов, для которых димерная форма вообще не могла быть получена. В качестве единственного продукта взаимодействия тиозэфиров состава R_2S с $K_2Pt(NO_2)_4$ всегда является мономерная форма.

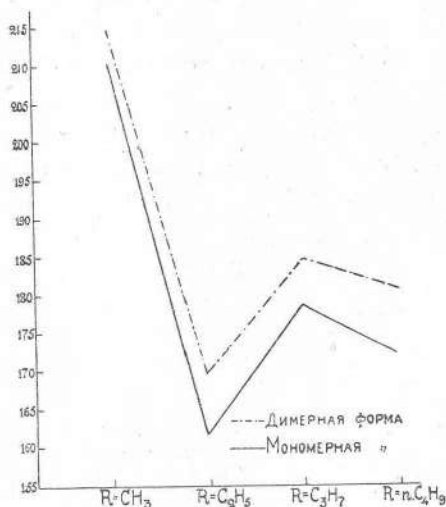


Диаграмма плавкостей соединений платодинитрита
с $R-S-CH_2-CH_2-S-R$.

Рис. 2.

Сравнительное изучение физических и химических свойств этих изомерных модификаций показало, что они в некоторых отношениях очень резко отличаются друг от друга.

Температура плавления димерных соединений лежит всегда выше, чем соответственных мономерных. При этом можно наблюдать известную правильность: с увеличением молекулярного веса дитиозэфира на $(CH_2)_2$ (например, при переходе от диметилового эфира к диэтиловому и т. д.) температуры плавления в рядах обоих изомеров попеременно повышаются и снова

понижаются, совершенно аналогично тому, что наблюдается в гомологических рядах некоторых органических соединений.

Графическое изображение кривой температуры плавления представляют собою восходящую и нисходящую линию, как видно из прилагаемой диаграммы.

Растворимость, например в метиловом спирте, составляет характерную черту, которая позволяет отличить обе изомерные формы друг от друга.

Что касается химических свойств, то димерные соединения отличаются (хотя и с некоторыми исключениями) тем свойством, что они реагируют с солями I основания Рейзе с образованием характерной соли Ланга $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, аналога зеленой соли Магнуса.

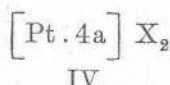
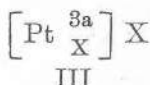
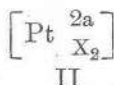
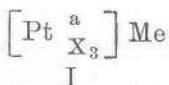
Другой характерной реакцией димерных веществ, (хотя тоже, видимо, не общераспространенной) является их образование из соответствующих димерных хлоридов при взаимодействии их с растворимыми нитритами. При этом хлор замещается нитритной группой и в результате достигается гладкий переход от иона PtCl_4 к платонитритному иону $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$.

~~О платиновых соединениях органических сульфидов, аналогичных солям I основания Рейзе.~~

~~Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин.~~

~~Статья IV¹⁾.~~

Между тем как для солей двухвалентной платины PtX_2 давно известен ряд комплексных соединений с возрастающим содержанием аммиака и аминов в молекуле:



для вполне аналогичных соединений PtX_2 с органическими сульфидами (S') до последнего времени были известны только комплексы $\left[\text{Pt} \begin{array}{c} 2\text{S}' \\ \text{X}_2 \end{array} \right]$, отвечающие типу II. Что касается до

¹⁾ Перевод с немецкой статьи в Z. f. an. Chem. 86 (1914). 241.