

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.

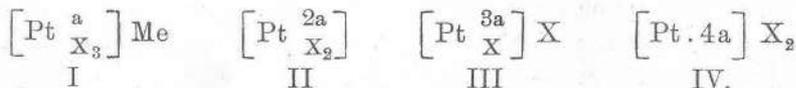
Другой характерной реакцией димерных веществ, (хотя тоже, видимо, не общераспространенной) является их образование из соответствующих димерных хлоридов при взаимодействии их с растворимыми нитритами. При этом хлор замещается нитритной группой и в результате достигается гладкий переход от иона  $\text{PtCl}_4$  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 IV<sup>1)</sup>.~~

Между тем как для солей двухвалентной платины  $\text{PtX}_2$  давно известен ряд комплексных соединений с возрастающим содержанием аммиака и аминов в молекуле:



для вполне аналогичных соединений  $\text{PtX}_2$  с органическими сульфидами ( $\text{S}'$ ) 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

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

соединений других типов, то они не могли быть получены и только на существование соединений высшего типа  $[Pt\ 4S']X_2$  мы находим косвенные намеки в классических работах Бломстранда и его учеников. Впервые существование соединений типа  $[Pt\ 4S']X_2$  было поставлено вне всякого сомнения благодаря работам, сделанным в нашей лаборатории, притом с помощью двух независимых друг от друга приемов. С одной стороны было доказано, что электропроводность соединений типа  $[Pt\ \frac{2S'}{X_2}]$  в метиловом спирте, ничтожная сама по себе, быстро возрастает от прибавления тиоэфира  $S'$ . Такое возрастание очевидно обуславливается образованием электролита  $[Pt\ 4S']X_2$  из неэлектролита  $[Pt\ \frac{2S'}{X_2}]$ . Наиболее полным образом до сих пор исследовано в этом направлении отношение комплексов  $[PtS''X_2]$ , происходящих от дитиоэфиров  $S''^1$ ), напр. от



При этом оказалось, что резкое нарастание электропроводности (по крайней мере в типичном случае) происходит лишь до тех пор, пока количество прибавленного дисульфида составляет 1 мол. на 1 мол. первоначального соединения  $[PtS''X_2]$ , что как раз соответствует образованию комплекса  $[Pt2S''X_2]$ . При дальнейшем прибавлении дисульфида кривая делается более пологой. Таким образом, существование соединения высшего типа и в этом случае документируется самым ходом кривой молекулярной электропроводности.

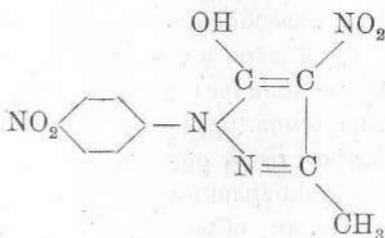
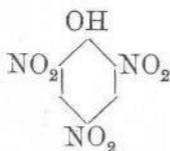
С другой стороны существование катионов  $[Pt\ 4S']$  и  $[Pt2S''$  могло быть установлено еще и иным более непосредственным путем. Исследования показали, что ряд соединений, образующихся при действии дитиоэфиров, а также метилсульфида<sup>2)</sup> на комплексные соли  $K_2[PtCl_4]$ ,  $K_2[PtBr_4]$ ,  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  пред-

1) В этом случае одна молекула  $S''$  дитиоэфира играет ту же роль, что две молекулы сульфида  $S'$ , подобно тому как этилендиамин (En) играет ту же роль в платиниаках, что две молекулы аммиака, и следовательно занимает два координационных места по теории Вернера:  $[Pt2En]Cl_2$  аналогично  $[Pt4NH_3]Cl_2$ , как  $[Pt2S'']Cl_2$  аналогично  $[Pt4S']Cl_2$ .

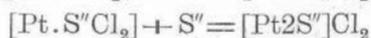
2) С  $(CH_3)_2S$  не удалось однако получить соединения  $[Pt_4(CH_3)_2S]$   $[Pt(NO_2)_4]$ .

ставляют из себя хлороплатиниты, бромоплатиниты и платонитриты комплексных оснований  $[Pt_2S''](OH)_2$  и  $[Pt_4(CH_3)_2S](OH)_2$  напр.  $Pt_2S''PtCl_4$ ,  $[Pt_4(CH_3)_2S]PtCl_4$  и т. п.

Хотя строение всех этих двухкомплексных солей, вполне аналогичных зеленой соли Магнуса  $[Pt_4NH_3]PtCl_4$ , и было доказано вполне убедительным путем, однако в каждой из них на 1 атом платины все-таки приходится только 1 молекула дисульфида или 2 молекулы моносульфида, а потому представлялось интересным приготовить соединения комплексных ионов  $[Pt_4S']$  и  $[Pt_2S'']$  с анионами, вообще не содержащими платины, притом достаточно устойчивые, чтобы получение их в аналитически чистом состоянии не представило затруднений. В поисках за такими соединениями мы естественным образом остановились на группе двухкомплексных солей, к которой относятся упомянутые выше хлороплатиниты, бромоплатиниты и платонитриты наших платиново-сернистых оснований, а также на солях таких кислот, как пикриновая и пикролоновая:



способность которых образовать характерные соли и со сложными основаниями хорошо известны. Для получения этих сложных солей мы сначала растворяли соединения  $[Pt_2S'Cl_2]$  и  $[Pt.S''Cl_2]$  в воде с прибавкой соответствующего тио- или ди-тиоэфира. Полученные таким образом растворы соединений высшего типа:



осаждались затем прибавлением соли соответствующей кислоты АН, или, что лучше, какой-либо ее растворимой соли напр.



В этих условиях более или менее характерные осадки комплексных солей были получены со следующими соединениями:  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ ; с фосфорновольфрамовой кислотой, с натриевыми солями пикриновой и пикролоновой кислот.

Из них до сих пор более подробно были исследованы только соли оснований



с кислотами нитропруссидной, пикриновой и пикролоновой. Состав этих солей, установленный анализами, а также величина их молекулярной электропроводности, измеренной в тех случаях, когда тому не препятствовала слишком малая растворимость, не оставляли никакого сомнения в том, что в них содержатся комплексные катионы  $[\text{Pt}4\text{S}']$  и  $[\text{Pt}2\text{S}'']$ , а потому существование платиново-сульфидных соединений типа  $[\text{Pt}4\text{a}]\text{X}_2$ , аналогичных солям I основания Рейзе, может считаться окончательно установленным.

Среди соединений  $[\text{Pt}4\text{S}']\text{X}_2$  и  $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{X}_2$  особенно характерными по трудной растворимости и способности кристаллизоваться являются пикраты. Интересно, что остаток пикриновой кислоты, легко вступает, по видимому, только во внешнюю сферу и наоборот не обладает склонностью вступать в комплексный радикал и переходить в неионизированное состояние. В виду этого пикриновой кислотой, всего лучше в виде пикрата натрия, можно пользоваться для отыскания комплексных ионов  $[\text{Pt}4\text{S}']$  и  $[\text{Pt}2\text{S}'']$  в сложных комплексных солях, в которых присутствие этих ионов не вытекает непосредственно из данных анализа.

Пользуясь пикратом натрия нам удалось, напр., подтвердить строение недавно описанного нами комплексного платонитрита, приписанное ему только предположительно



Соединение это не реагирует с хлоридом I основания Рейзе, а потому присутствие катиона  $[\text{Pt}2\text{S}'']$  в нем и не могло быть доказано. Опыт показал однако, что при нагревании с раствором пикрата натрия оно реагирует по следующему уравнению:  $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 + 2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)_3\text{Na} = [\text{Pt} \cdot 2\text{S}''][\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)_3]_2 +$

$+Na_2Pt(NO_2)_4$ , а потому наличие в нем иона является бесспорной.

Таким образом в пикрате натрия мы, повидимому, имеем реактив, столь же ценный для определения структуры двухкомплексных солей, как и соли I основания Рейзе, неоднократно уже оказывавшие нам в этом отношении ценные услуги. Притом пикрат натрия и соли I основания Рейзе представляют реактивы, взаимно дополняющие друг друга, так как первый характеризует комплексные катионы, тогда как соли Рейзе позволяют распознавать такие комплексные анионы, как  $PtCl_4$ ,  $PtBr_4$  и др.

### Экспериментальная часть <sup>1)</sup>.

#### I. Производные нитропруссидной кислоты.

##### 1. $[Pt_2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)] [Fe(CN)_5NO]$ .

Для приготовления этой соли, соединение  $[PtC_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5Cl_2]$  нагревалось с водой и избытком дисульфида, пока все не перешло в раствор. Почти бесцветный раствор охлаждался, отфильтровывался и к нему добавлялся  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  в избытке, при том лучше всего в виде кристаллов. Почти немедленно раствор начинал мутнеть от выделения серовато-фиолетовых игл соединения  $[Pt_2S']$

<sup>1)</sup> Считаю необходимым сделать несколько замечаний относительно аналитических методов, применявшихся в этой работе.

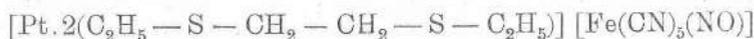
Для отделения платины от железа, вещество разрушается несколькими каплями  $H_2SO_4$  или  $HNO_3$  с последующим прокаливанием в тигле. Смесь  $Pt + Fe_2O_3$  обрабатывается крепкой  $HCl$  при нагревании на водяной бане; раствор отфильтровывается от металлической платины, и из него железо осаждается аммиаком в виде  $Fe_2O_3$ . В производных пикриновой и пикролоновой кислоты  $Pt$  определялась путем осторожного разрушения соединения серной или азотной кислотой в кварцевой пробирке и последующего прокаливания. Азот определялся по Дюма. При определении его в производных пикриновой и пикролоновой кислоты, вещество смешивалось с прокаленным песком и затем осторожно сжигалось. Для определения серы вещество окислялось в кьельдаевской колбе смесью  $HNO_3 + Vg_2$ ; раствор после нейтрализации едким натром переливался в платиновую чашу, выпаривался до суха по прибавлении соды и сплавлялся в течение  $1/2$  ч. Сплав обрабатывался разбавленной соляной, отфильтровывался от  $Fe_2O_3$  и  $Pt$ , а в фильтрате хлористым барием осаждалась образовавшаяся таким путем серная кислота.

[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. Осадок отфильтровывался под давлением, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и затем сушился над серной кислотой. Полученный таким образом препарат в воде на холоду почти нерастворим, но растворяется довольно хорошо при нагревании, с желтовато-розовым цветом, и по охлаждении вновь выкристаллизовывался в виде хорошо образованных игл. В спирте, хлороформе и эфире не растворим. Крепкие кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HCl растворяют это соединение и раствор может быть нагрет до кипения, при чем соль не разлагается. Такой раствор, напр. в HCl или даже в царской водке, не дает реакции на платину (ни с муравьиной кислотой ни с KCl), а только на железо. При нагревании в сухом виде это соединение разлагается без предварительного плавления.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,0734 гр. вещества дали	0,0283 гр. Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0,1111 " " "	0,0124 гр. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0,1211 " " "	13 куб. см. N (при 20° и 750,5 мм.).
0,0778 " " "	0,1040 гр. BaSO <sub>4</sub> .

Для формулы

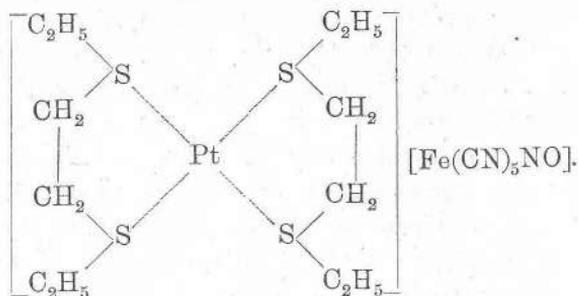


Вычислено	Найдено
Pt = 27,42%	Pt = 27,40%
Fe = 7,87	Fe = 7,81
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 38,66	Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 38,56
N = 11,83	N = 12,04
S = 18,03	S = 18,38

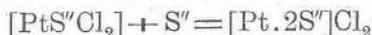
Молекулярная электропроводность в водном растворе при 25° равна:

ν	μ.
1000	175,5.
2000	201,8.

Таким образом и анализы и электропроводность указывают нам на то, что мы имеем здесь дело с соединением такого состава и строения:



Реакция его получения может быть выражена следующим образом:



## 2. $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3)] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

Это соединение получено, как и в предыдущем случае, смешением раствора  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3)]\text{Cl}_2$  с избытком твердого нитропруссидного натрия. Выделение соединения  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  в данном случае наступает значительно медленнее, чем для этилдисульфида. Осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Высушенный препарат представляет из себя кристаллы красновато-коричневого цвета, собранные в друзы, очень трудно растворимые в холодной воде, легче в горячей, нерастворимые в спирте, хлороформе и эфире; растворяются в концентрированных кислотах, еще легче при нагревании. Разбавленные кислоты действуют таким же образом, но слабее. При нагревании без растворителя, вещество разлагается, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,1098 гр. вещества дали 0,0462 гр. Pt + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0,0327 гр. Pt и 0,0133 гр. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для формулы

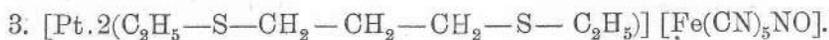
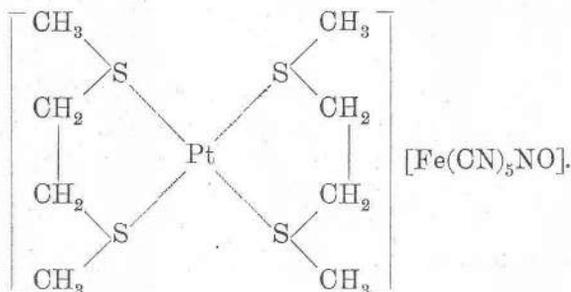


Вычислено	Найдено
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 41,94%	Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 41,89%
Pt = 29,76	Pt = 29,78
Fe = 8,52	Fe = 8,47

Молекулярная электропроводность этого соединения в водном растворе при 25° равна:

ν	μ
1000	191,0
2000	210,0

Таким образом и этой соли отвечает формула с двумя комплексными ионами:



Если перейти от дисульфидов, содержащих серу в положении 1, 2, к дисульфидам, содержащим ее в положении 1, 3, то и для них могут быть выделены соединения высшего типа, содержащие ион  $[\text{Pt}2\text{S}']$ , но реакция обменного разложения соответствующего хлорида с нитропруссидным натрием дает в результате здесь маслянистое вещество, которое лишь после продолжительного стояния затвердевает в красновато-коричневое вещество, не имеющее ясно кристаллического строения. Полученный таким образом продукт отсасывался, промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой.

Соединение это нерастворимо в холодной воде, спирте, хлороформе и эфире; при нагревании же с водой отчасти растворяется, превращаясь при этом опять в маслообразный продукт. При охлаждении водного раствора, из него выпадает желтоватая муть и при этом раствор все время пахнет дисульфидом, так что, по видимому, происходит разложение соединения. Крепкие кислоты на холоду его растворяют, при нагревании же с ними соединение разлагается с выделением дисульфида; то же самое происходит и при нагревании его с разбавленными кислотами. Нагретое в сухом состоянии, оно разлагается не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

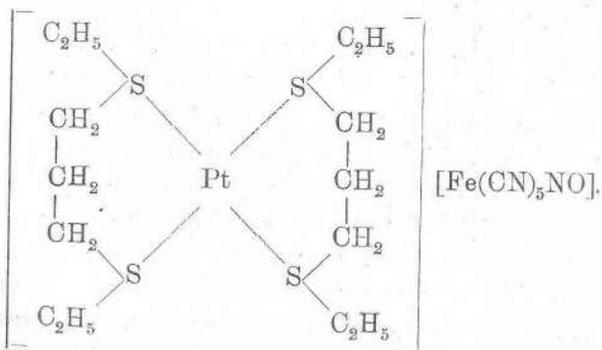
0,1051 гр. вещества дали 0,0393 Pt + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0,0274 гр. Pt и 0,116 гр. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для формулы [Pt. 2S<sup>n</sup>] [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]

Вычислено	Найдено
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 37,18%	Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 37,39%
Pt = 26,38	Pt = 26,07
Fe = 7,56	Fe = 7,72

Таким образом мы и в этом случае имеем дело с соединением высшего типа, которому следует приписать такую формулу:



4.  $\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_2\text{S} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

После того, как нам удалось выделить в чистом виде ряд соединений высшего типа для дисульфидов, мы сделали попытки получить соответствующие производные и для моносульфидов. Здесь, в виду отсутствия циклической группировки, эти соединения естественно должны быть гораздо менее устойчивы. И действительно, даже для метилсульфида получение соединения  $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_2\text{S} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  настолько затруднительно, что нам удалось только один раз выделить его в чистом состоянии. При смешении раствора  $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2$  с нитропруссидным натрием, он почти сразу мутнеет если же прибавить большой избыток  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , то эта муть снова исчезает. Один раз, при смешении раствора хлорида с  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , нам удалось получить осадок в виде блестящих коричневых табличек, которые после отфильтровывания, промывки и сушки над серной кислотой имели состав, отвечающий теоретической формуле:

0,1106 гр. вещества дали 0,0457 гр.  $\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0,0324 гр.  $\text{Pt}$  и 0,0132 гр.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для формулы  $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_2\text{S} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Вычислено	Найдено
$\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 41,68\%$	$\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 41,32\%$
$\text{Pt} = 29,58$	$\text{Pt} = 29,29$
$\text{Fe} = 8,47$	$\text{Fe} = 8,35$

Вещество это оказалось нерастворимым в воде и в органических растворителях. Однако, в виду того, что все попытки получить в другой раз соединение такого же состава не увенчались успехом, мы пока оставляем вопрос о его существовании открытым.

Интересно отметить, что комплексный радикал  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  может быть введен и во внутреннюю сферу молекулы при действии на соединения  $[\text{Pt}_4\text{2S}'\text{Cl}_2]$  или  $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$ . Последние растворяются в воде только при нагревании. При этом атомы хлора, первоначально прочно связанные, приобретают большую подвижность, быть может благодаря мимолетному образованию нестойких аквосоединений.  $[\text{Pt}_4\text{2S}'(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  и  $[\text{PtS}''(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ .

Поэтому и становится возможным замещение хлора остатком  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . На самом деле, прибавление нитропруссиды натрия к горячему раствору упомянутых хлористых соединений влечет за собою выделение нерастворимых продуктов, состав которых отвечает формуле  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$  или  $[\text{PtS}''(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$ , Подробное изучение этих соединений не входило в наши прямые задачи, поэтому мы ограничимся здесь описанием всего лишь двух из них.

1.  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$ .

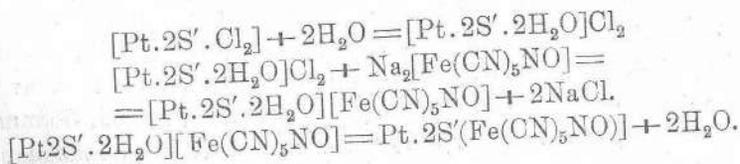
Это соединение легко может быть получено прибавлением  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  к горячему водному раствору хлорида  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SCl}_2]$ , причем образуется микро-кристаллический осадок розоватожелтого цвета. Осадок этот отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром, и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество нерастворимо в обычных растворителях, крепкие кислоты на холоду не действуют, при продолжительном нагревании — постепенно разлагаются. При нагревании этого соединения в сухом виде, оно разлагается не плавясь. Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,0758 гр. вещества дали 0,0391 гр.  $\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
0,0276 гр.  $\text{Pt}$  и 0,0115 гр.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для формулы  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$

Вычислено:	Найдено:
$\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 51,36\%$	$\text{Pt} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 51,58\%$
$\text{Pt} = 36,45\%$	$\text{Pt} = 36,41\%$
$\text{Fe} = 10,44\%$	$\text{Fe} = 10,61\%$

Реакция образования этого соединения по всей вероятности может быть выражена следующими уравнениями:



2.  $[PtC_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5(Fe(CN)_5NO)]$ .

Для получения этого соединения, горячий водный раствор хлорида  $[PtS''Cl_2]$  осаждался нитропруссидным натрием. Осадок отфильтровывался, промывался и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество окрашено в розовато-желтый цвет и в обычных растворителях не растворимо.

Анализ его дал следующие результаты:

0,0638 гр. вещества дали 0,0311 гр.  $Pt+Fe_2O_3$  и 0,0221 гр. Pt.

Для формулы  $[Pt.C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5(Fe(CN)_5NO)]$ .

Вычислено:	Найдено:
$Pt+Fe_2O_3 = 48,96\%$	$Pt+Fe_2O_3 = 48,74\%$
Pt = 34,75%	Pt = 34,63%
Fe = 9,95%	Fe = 9,98%

Таким образом выяснилось, что и в случае солей нитропруссидной кислоты, растворимость соединений насыщенного в координационном отношении типа  $[Pt.2S''] [Fe(CN)_5NO]$  гораздо более значительна, чем ненасыщенного  $[Pt.S''.Fe(CN)_5NO]$ ; что вообще растворимость солей этой комплексной кислоты, как и следовало ожидать, значительно меньше, чем у соответствующих солей простых кислот, вследствие чего и представилась возможность изолировать в отдельных случаях отвечающие ей соединения высшего типа. Опыт показал далее, что нитропруссидным натрием можно воспользоваться и для осаждения соответствующих высших производных селенидов. Так, если к водному, предварительно профильтрованному и охлажденному раствору, содержащему соединение  $[Pt.2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-Se-(CH_2)_3-Se-C_2H_5)]Cl_2$ , прибавить кристаллик соли  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ , то раствор немедленно мутнеет и по прошествии некоторого времени, на стенках пробирки осаждаются кристаллы красновато-коричневого цвета соответствующей нитропруссидной соли.

Интересно отметить тот факт, что ни красная ни желтая соль Гмелина не осаждают из растворов соединений типа  $[Pt2S'']Cl_2$  соответствующих им солей.

## II. Соли пикриновой кислоты.

1.  $[Pt.2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ .

Если к охлажденному и профильтрованному водному раствору соединения  $[Pt.2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)]Cl_2$

прибавить раствора пикрата натрия, то немедленно же начинается выделение обильного осадка. После оседания, осадок отсасывался, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Полученный таким образом препарат интенсивно-желтого цвета. В воде на холоду практически нерастворим (вода лишь окрашивается в слабо-желтый цвет), при кипячении наблюдается очень незначительное растворение. Метиловый спирт, при взбалтывании с этим веществом, окрашивается в желтоватый цвет, но сколько-нибудь заметного растворения не наблюдается; в хлороформе и эфире оно совершенно нерастворимо. Крепкая серная кислота на холоду почти не растворяет его, при слабом нагревании несколько растворяет, а при сильном нагревании разлагает его со вспышкой. Крепкая азотная и соляная кислота на холоду заметно не действуют, но при нагревании его разлагают. Разбавленные кислоты при нагревании несколько его растворяют. При нагревании в сухом виде соединение это разлагается со вспышкой.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,1000 гр. вещества дали 0,0207 гр. Pt,  
0,1180 " " " 8,70 куб. см. N (при 15° и 770,5 м/м.)

Для формулы  $[Pt_2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$

Вычислено:

Pt = 20,45%

N = 8,80%

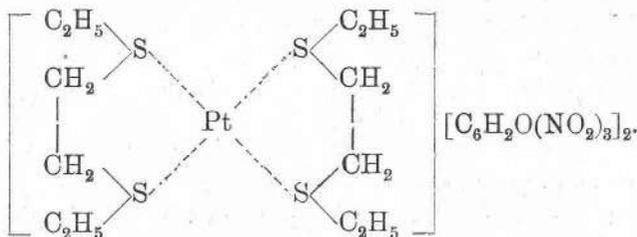
Найдено:

Pt = 20,70%

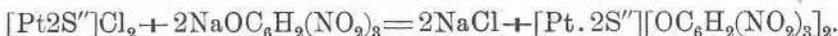
N = 8,72%

От определения молекулярной электропроводности этого соединения пришлось отказаться в виду его очень плохой растворимости (не удалось даже приготовить водного раствора 1:2000 л. не смотря на то, что оно лучше всего растворимо в воде).

Результаты анализов, а также тот факт, что растворы, содержащие соединение  $[PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2]$ , совсем не осаждаются пикратом натрия, позволяют нам приписать полученному соединению следующую формулу строения:



Реакция образования этого соединения может быть выражена следующим уравнением:



Дальнейшие опыты показали, что все вообще водные растворы, содержащие соединения типа  $[\text{Pt}2\text{S}'']\text{X}_2$  — где S'' обозначает дисульфиды, содержащие серу как в положении 1,2 так и в положении 1,3 — осаждают при прибавлении к ним раствора пикрата натрия соответствующие трудно растворимые соли пикриновой кислоты состава  $[\text{Pt}2\text{S}''][\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ , напротив растворы соединений типа  $[\text{PtS}''\text{X}_2]$  с пикратом натрия заметно не реагируют.

## 2. $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}][\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)_3]_2$ .

Для получения этой соли к профильтрованному и охлажденному водному раствору соединения  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2$  прибавлялся раствор пикрата натрия. Выделившийся обильный желтый осадок, после оседания, отсасывался, промывался тщательно водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество ярко желтого цвета, в воде на холоду почти нерастворимое; при нагревании несколько растворяется. По охлаждении горячего раствора (скорее при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки) вновь выделяются мелкие желтые чешуйки. В присутствии избытка пикрата натрия, соединение это в воде практически совершенно нерастворимо. Метиловый спирт на холоду при взбалтывании с веществом окрашивается в желтый цвет, не растворяя его заметным образом; при нагревании растворимость его несколько больше. В хлороформе и эфире вещество это нерастворимо; крепкими кислотами при нагревании разла-

гается. Если это соединение нагреть в сухом виде, то оно разлагается со вспышкой, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,0945 гр. вещества дали 0,0205 гр. Pt  
 0,1045 " " " 8,2 куб. см. N (при 17° и 760 мм)

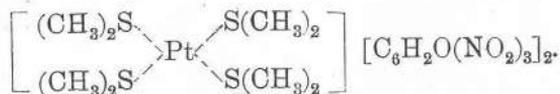
Для формулы  $(Pt \cdot 4(CH_3)_2S) [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ .

Вычислено:	Найдено:
Pt = 21,65%	Pt = 21,69%
N = 9,32%	N = 9,11%

Определение молекулярной электропроводности этого соединения в водном растворе при 25° дало следующие величины:

$\nu$	$\mu$
2000	185,8
4000	219,6

Таким образом и результаты анализов и изучение электропроводности приводят к следующей формуле строения:



Если вместо метилсульфида взять этилсульфид, то и в этом случае из водного раствора соединения  $[Pt_4S']Cl_2$  пикрат натрия осаждает соответствующую соль пикриновой кислоты (присутствие метилового спирта мешает осаждению). Растворы же, содержащие соединения мономерного типа  $[Pt_2S'X_2]$ , и в этом случае пикратом натрия не осаждаются.

Таким образом пикриновая кислота является реагентом на ионы  $[Pt_2S'']$  и  $[Pt_4S']$  и поэтому, как уже упомянуто в теоретической части, очень пригодна для установления структуры комплексных соединений платины с органическими сульфидами. Комплексные соединения с димерной структурой  $[Pt_2S'']PtX_4$  дают при взбалтывании с раствором пикрата натрия характерные интенсивно желтого цвета производные пикриновой кислоты. Иногда для ускорения реакции требуется нагревание.

Интересно и практически важно, что пикриновая кислота дает характерные, трудно растворимые соли со многими комп-

лексными основаниями, комплексные катионы которых представляются насыщенными в координационном отношении и относятся к типам  $[Me.6A]$  и  $[Me.4A]$ . Так, напр. нами были получены, но ближе не исследованы, следующие соединения: 1.  $[Pt.2(C_2H_5-Se-(CH_2)_3-Se-C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$  путем осаждения водного раствора, содержащего соответствующее соединение хлорида, пикратом натрия, в виде ярко-желтого, трудно растворимого осадка (под микроскопом чечевицеобразные кристаллы).

2.  $[Pd.2(C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$  осаждением водного раствора хлорида пикратом натрия (желтый микрокристаллический осадок);

3.  $[Pt.4NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ <sup>1)</sup> — осаждением раствора хлорида I основания Рейзе пикратом натрия (красивые желтые иглы);

4.  $[Rh.6NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$  — осаждением водного раствора соответствующего хлорида (золотисто-желтые иглы);

5.  $[Rh.5NH_3Cl][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$  — как в предыдущем случае (желтые иглы);

6.  $[Rh.2NH_3.D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$ , где  $D_2H_2$  обозначают два остатка метилглиоксима (желтые иглы).

Такое же соединение было получено и для соответствующего иона, содержащего метилэтилглиоксим<sup>2)</sup>.

7.  $[Co.6NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$  — осаждением раствора лутеосоли (желтые иглы);

8.  $[Co.2NH_3.D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$  — осаждением раствора соответствующего хлорида (оранжево-желтый осадок). Раствор содержащий соединение  $[Co.D_2H_2NH_3Cl]$  пикратом не осаждается.

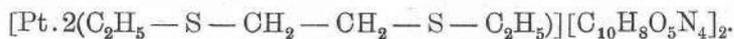
### III. Соединение пикролоновой кислоты.

Пикролоновая кислота также позволила нам подтвердить существование соединений высшего типа среди платиново-

1) Это соединение, о котором уже упоминает Клеве, недавно проанализировано в нашей лаборатории П. Я. Теару; анализ подтвердил выше приведенную формулу.

2) Согласно анализу, произведенному в нашей лаборатории В. В. Лебединским, это соединение имеет состав  $[Rh.2NH_3.D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]_3 + H_2O$ .

сульфидных соединений, хотя до сих пор в совершенно чистом состоянии удалось выделить только один пикролонат, именно отвечающий основанию  $[Pt.2S''](OH)_2$ , где  $S'' =$  диэтилендисульфид.



Для получения этой соли водный раствор соединения  $[Pt.2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)]Cl_2$  осаждался раствором пикролоновокислого натрия, немедленно наступило помутнение раствора и по истечении некоторого времени выпал осадок в виде красивых оранжевых игл. Отфильтрованный, тщательно промытый водой, спиртом и эфиром осадок сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество в воде на холоду практически не растворимо, при кипячении немного растворяется с желтым цветом. Таким же образом оно относится и к метиловому спирту. В хлороформе и эфире не растворяется; при нагревании с крепкими кислотами, оно разлагается. При нагревании в сухом виде, оно разлагается со вспышкой, не плавясь.

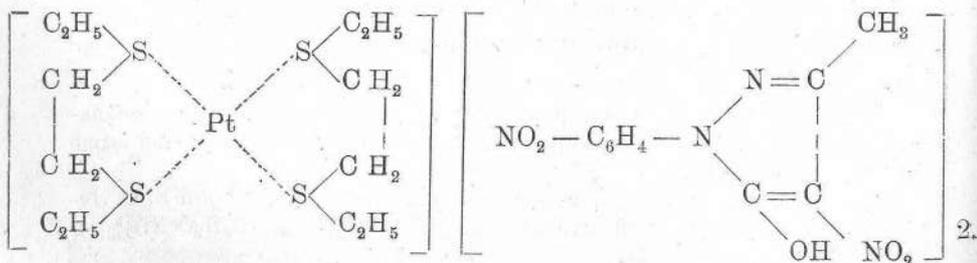
Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0,0537 гр. вещества дали 0,0102 гр. Pt.  
0,0812 " " " 7,9 куб. см. N (при 18° и 755 мм.).

Для формулы  $[Pt2(C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5)][C_{10}H_8O_5N_4]_2$

Вычислено Pt = 19,05% N = 10,95%  
Найдено Pt = 18,99% N = 11,10%.

Таким образом результаты анализов указывают, что мы имеем здесь дело с веществом следующего состава и строения:



Кроме перечисленных выше кислот, растворы соединений  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{X}_2$  осаждаются еще и фосфорно-вольфрамовой кислотой с образованием объемистых белых аморфных осадков.

В заключение приведем результаты предварительных опытов, показывающих, что целый ряд комплексных кислот с хлоридами  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$  дают трудно растворимые соединения, ближе нами пока не исследованные.

Реагент.	О С А Д О К.
$\text{Na}_2\text{OsCl}_6$	$[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{OsCl}_6$ , нерастворимый, микрокристаллический, желтого цвета; при долгом стоянии чернеет. $[\text{Pd} \cdot 2\text{S}'']\text{OsCl}_6$ , нераствор. желтый мелко-крист. осадок.
$\text{Na}_3\text{RhCl}_6$	$[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']_3[\text{RhCl}_6]_2$ труднораствор., розовый осадок.
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	$[\text{Pd} \cdot 2\text{S}''] [\text{PtCl}_4]$ ? розово-окрашенный.
$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	$[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''] [\text{PdCl}_4]$ ? розово-окрашенный.

### Заключение.

1. Химическим путем удалось доказать для комплексных соединений платины с органическими сульфидами существование соединений высшего типа  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{X}_2$  и  $[\text{Pt} \cdot 4\text{S}']\text{X}_2$ , аналогичных солям I основания Рейзе.

2. Был получен, проанализирован и изучен ряд солей оснований  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''](\text{OH})_2$  и  $[\text{Pt} \cdot 4\text{S}'](\text{OH})_2$  с кислотами  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$  (пикриновой) и  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$  (пикролоновой).

3. В растворимых солях пикриновой кислоты был найден реагент, пригодный для определения строения платиново-сернистых соединений, содержащих ионы  $[\text{Pt} \cdot 4\text{S}']$  и  $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']$ .