

Параллельно дисульфид получен в колбе с обратным холодильником, при нагревании на водяной бане в течение 3 час. Получен тот же дисульфид, т. к. 140—142° при 25 мм. Выход около 50%. Был немного более загрязнен и требовал трехкратной перегонки для своей очистки.

2. Тетрасульфид $C(CH_2.S.C_2H_5)_4$. Исходные вещества брались по расчету согласно аналогичным уравнениям, что и в предыдущем случае, и нагревались в трубках: в течение 1 час. — до 100°, 2 час. — до 150°. Получена фракция 216—218° при 14 мм. Выход 40%. Жидкость бледножелтого цвета (даже после трехкратной перегонки).

Анализ на S по Кариусу:

0,1581 гр. вещества дали	0,4736 гр. $BaSO_4$	или	0,0651 гр. S
0,1749 " " "	0,5213 " $BaSO_4$	"	0,0716 " S

Для формулы $C(CH_2.S.C_2H_5)_4$.

Вычислено S 41,04%

Найдено S 41,19% и 40,94%.

Полученный параллельно в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане, тетрасульфид был тоже немного загрязнен (желто-красного цвета). После 4-х кратной перегонки получена бледно-желтая жидкость, т. к. 190—192° при 5 мм. Выход 30%. Удельный вес за недостатком материала не определен. Необходимый тетрабромид пентаэритрита получен согласно статье в J. pr. Ch. 54. 98 (1896).

О комплексных соединениях органических сульфидов с четырехвалентной платиной.

Л. Чугаев и И. Беневоленский.

Статья VI¹⁾.

Бломстранд и его ученики, впервые изучившие подробно комплексные соединения платины с органическими тиоэфирами, описывают два ряда соединений: $PtX_2 \cdot 2R_2S$ и $PtX_4 \cdot 2R_2S$.

1) Статья эта мною переведена с немецкой Z. f. an. Chem. 82 (1913) 420 и отчасти дополнена по записям И. Беневоленского и по записям Д. Френкель.

Из них первый соответствует двухвалентной платине, а второй, отдельные представители которого были получены из таковых первого ряда действием соответствующих галоидов, — четырехвалентной платине. Но странным является то обстоятельство, что до сих пор характерные явления изомерии установлены только для производных двухвалентной платины, но не для соединений ряда $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$. В надежде и в этом, последнем, случае встретить какую-нибудь изомерию, мы попытались получить соединения четырехвалентной платины с органическими сульфидами каким-нибудь другим путем, а именно взаимодействием тиоэфиров с хлороплатинатами Me_2PtCl_6 , в частности со свободной платинохлористоводородной кислотой H_2PtCl_6 . При этом мы руководствовались здесь аналогией с отношением хлороплатинитов к некоторым определенным сульфидам, а именно, один из нас, отчасти совместно с В. Субботиным, как упомянуто выше в статье I, показал, что при действии диметилсульфида и дисульфидов строения



на K_2PtCl_4 регулярно получают нерастворимые соединения красного цвета, которые в своей структуре показывают полную аналогию с зеленой солью Магнуса:



Можно было предположить, что и при действии определенных сульфидов на хлороплатиновую кислоту и ее соли образуется по одной новой изомерной, или правильнее говоря, димерной форме предполагаемого строения $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2]\text{PtCl}_6$.

Наше предположение подтвердилось в том смысле, что мы действительно получили соединения, содержащие по два комплексных иона. Но ни их строение, ни их состав не соответствовали выше приведенной схематической формуле, а реакция образования их оказалась не столь простой, как это можно было принять на основании аналогий.

Если метилсульфид (2 мол.) встряхивать с 5% водным раствором хлороплатиновой кислоты (1 мол.), то вскоре образуется обильный неясно кристаллический осадок бледно-красного цвета. Вещество, отфильтрованное от жидкости, промытое по-

следовательно водой, спиртом и хлороформом и высушенное над серной кислотой, при анализе дало следующие результаты:

0,1511 гр. вещества дали	0,0689 гр. платины	
0,2108 " " "	0,2329 " BaSO ₄	
0,2554 " " "	0,2550 " AgCl.	

Вычислено для Pt. $2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$: Найдено:

Pt	45,84	45,60
S	15,07	15,17
Cl	24,99	24,80

Таким образом результаты анализа соответствуют эмпирической формуле $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$. Соединение это нерастворимо в обычных органических растворителях и в воде. Оно очень устойчиво по отношению к реактивам и главным образом к кислотам.

При нагревании до 110° — 115° вещество сначала делается темнокрасным, после чего вдруг происходит изменение цвета в желтый. При этом получается смесь двух однородных веществ, которые легко могут быть разделены перекристаллизацией из хлороформа. Одно, более трудно растворимое вещество, выделяется большею частью в виде довольно больших, прекрасно образованных темножелтых кристаллов, повидимому гексагонального вида. Оно не обладает ясно выраженной т.пл.; около 150° оно начинает темнеть и выше 200° совершенно разлагается. Эти свойства, а также аналитические данные (определение серы) указывают на то, что здесь мы имеем дело с соединением $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_4$, уже описанным Бломстрандом и Энебуске. Для более точного отождествления приготовлена проба из $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$ и хлора. При непосредственном сравнении действительно оказалось, что оба препарата совершенно идентичны.

Что касается другой, легче растворимой в хлороформе составной части нашей смеси, то оказалось, что она представляет собою соединение двухвалентной платины: $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$, знакомством с которым мы также обязаны Бломстранду и Энебуске. Вещество плавилось при 157° , растворялось в горячей воде и могло быть легко перекристаллизовано из последней. Определение платины дало:

0,1598 гр. вещества дали	0,0791 гр. платины.
Найдено Pt: 49,66%	Выч. для $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$: 49,98%

Если же принять во внимание, что удвоенная молекулярная формула соединения: $\text{Pt}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_3$ равна сумме обеих формул $\text{Pt}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$ и $\text{Pt}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_4$, то естественно, реакцию, сопровождаемую изменением цвета, считать за разложение, протекающее по уравнению:



Для выяснения строения димерного соединения, мы подействовали на него хлоридом I основания Рейзе.

При обыкновенной температуре реакция протекает очень медленно и неполно. Поэтому нагревают сперва слабо, и доводят наконец температуру до температуры кипения.

Взаимодействие протекает повидимому совершенно подобным же образом, как при соединении $[\text{Pt}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}] \text{PtCl}_4$, а именно с образованием зеленой соли Магнуса, которая была отождествлена ее реакциями и, главным образом, отношением к AgNO_3 . Одновременно с солью Магнуса образуется ряд дальнейших продуктов, из которых прежде всего выделяется метилсульфид по своему характерному запаху. Отфильтрованный от соли Магнуса, еще горячий водный раствор дал при охлаждении обильную кристаллизацию. Но лучше всего выпарить его до суха и извлечь хлороформом. Легко растворимая в хлороформе составная часть плавилась при 157° и по всем прочим данным оказалась многократно уже упомянутым соединением $\text{Pt}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$. В нерастворимом остатке можно было установить присутствие хлорида Грасса $[\text{Pt}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$.

На основании всего изложенного мы приписываем соединению, принятому нами за $\text{Pt}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_6$, координационную формулу $[\text{Pt}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}] \text{PtCl}_6$ с двумя комплексными ионами. В катионе платина двухвалентна, в анионе-четыревалентна. Мы предпочитаем эту формулу другой, тоже возможной: $[\text{Pt}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2] \text{PtCl}_4$, на том основании, что реакция с I хлоридом Рейзе, как мы только что видели, протекает очень вяло, что не могло иметь места, если судить по существующим аналогиям с анионом PtCl_4 . Другая причина, которая также может быть приведена в пользу этого воззрения, в дальнейшем будет еще обсуждаться.

Положив в основу выше упомянутую формулу, мы можем выразить разложение соединения $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6$ следующим образом:



С точки зрения координационной теории процесс этот можно объяснить таким образом, что два атома хлора у аниона, которые координационно равновалентны двум молекулам метилсульфида у катиона, меняются местами и что одновременно связь всей молекулы так ослабляется, что возникают две новые молекулы.

Не менее ясно можно формулировать взаимодействие соединения $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6$ с I хлоридом Реизе:

1. $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6 + [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_6 +$
 $+ [\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2.$
2. $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_6 + [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 +$
 $+ [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4.$
3. $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2] + 2(\text{CH}_3)_2\text{S}.$

Приблизительно количественно проведенный опыт в самом деле дал результаты, довольно точно согласующиеся с этими уравнениями ¹⁾.

Далее следует отметить еще тот факт, что если исходить из теоретических количеств H_2PtCl_6 и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, то образуется красноватый осадок, соответствующий эмпирической формуле $\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_3$, причем реакция идет до конца и вещество получается сразу в довольно чистом виде; если же взять недо-

1) Само собою возникает вопрос, каким образом происходит частичное восстановление платины при образовании соединения $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6$ вместо ожидаемого $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SCl}_2]\text{PtCl}_6$. Не входя в подробное рассмотрение этого вопроса, мы ограничимся только тем, что указываем на вероятное объяснение, которое дается наблюдением, сделанным несколько лет тому назад Ф. Германом (Ber. 38. 2818; 39. 3818). Этот исследователь показал, что при действии хлорного золота AuCl_3 на органические сульфиды, напр. на бензилсульфид, последние окисляются до сульфоксида R_2SO (с образованием R_2SCl_2 в качестве промежуточного продукта), причем одновременно золото переходит в одновалентное состояние. Хотя мы не предприняли попыток к выделению соответственных сульфоксида, но нам кажется очень вероятным предположение, что и в нашем случае реакция протекает совершенно аналогичным образом, как при изученном Германом переходе от хлорного золота к хлористому.

статочное количество сульфида, то выпадают осадки, различно окрашенные: светло-желтые, розовые и светло-красные.

Совершенно аналогичным же образом, как диметилсульфид, относится и диэтилэтилендисульфид



к хлороплатиновой кислоте. Целесообразнее всего провести эту реакцию в присутствии избытка соляной кислоты, чтобы задержать гидролиз кислоты H_2PtCl_6 .

Таким образом получают осадок красноватого цвета с оттенком к оранжевому, состоящий из ясно выраженных, хотя и микроскопических, кристаллов. Получающееся соединение нерастворимо в воде и в других обычных растворителях. Анализ его привел к эмпирической формуле



0,1244 гр. вещества дали	0,0537 гр. платины
0,1146 " " "	0,0493 " "
0,1339 " " "	0,1360 " BaSO_4
0,1287 " " "	0,1361 " "
0,2227 " " "	0,2124 " AgCl
0,1339 " " "	0,1258 " "

Вычислено для $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5)/\text{Cl}_3$		Найдено %
Pt	43,20 %	43,16 43,01
S	14,20	13,96 14,52
Cl	23,54	23,59 23,24

Это соединение не имеет т. пл. и постепенно разлагается при нагревании до высокой температуры. Его строение



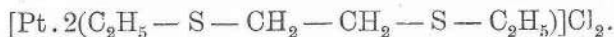
может быть выведено совершенно аналогичным образом, как для соответствующего метильного производного, из того обстоятельства, что оно, при нагревании с хлоридом I основания Рейзе, дает зеленую соль Магнуса и кроме того соединение, уже описанное одним из нас:



Правильность этой формулы может быть подтверждена еще и следующим образом. Если взять соединение



производное двухвалентной платины, и растворить с избытком дисульфида (около 2 мол.) в воде, то получается раствор сравнительно непостоянного соединения

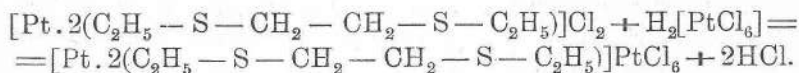


Если на этот раствор подействовать H_2PtCl_6 или Na_2PtCl_6 , то тотчас образуется обильный осадок, представляющий все свойства и состав красного соединения:

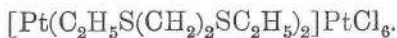
0,2253 гр. вещества 0,0973 гр. платины

Найдено Pt: 43,18% Выч. для $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$: 43,17%.

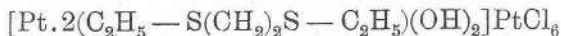
Таким образом красное соединение может быть явно получено и синтетическим путем, и именно согласно следующему уравнению:



Если вместо хлороплатиноводородной кислоты употребить Na_2PtCl_6 и не прибавлять соляной кислоты, то получаются очень бледно окрашенные осадки, которые содержат немного меньше платины, чем требуется для формулы



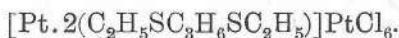
Так напр. при взаимодействии 1 мол. Na_2PtCl_6 с 1 мол. дисульфида получается I осадок, бледно-розового цвета. После отфильтрования осадка, фильтрат разбавляют и прибавляют еще дисульфида, получается II осадок; таким же образом и III, IV и т. д. осадки, все сильнее окрашенные, причем содержание платины увеличивается: I—42,20%, II—42,26, III—42,60 IV—42,74. Видимо при этом образуются производные платиновых кислот $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{H}_2$, $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ и т. д., знакомством с которыми мы обязаны прекрасным исследованиям Миолати и Беллучи. Меньшее содержание платины при этом, может быть, зависит от того, что из гидроксильированных кислот образуются комплексы с четырехвалентными атомами платины, напр.



и т. д. При таком предположении, пожалуй, может быть объяснено и то обстоятельство, что бледнорозовые осадки показы-

вают и меньшее содержание серы; напр. для II осадка найдено S: 13,96% вместо 14,22 (выч. для $[\text{Pt}2\text{S}''']\text{PtCl}_6$). При нагревании с соляной кислотой все осадки переходят в описанное выше красное соединение, ясно кристаллического строения и нормального состава.

Хлороплатиноводородная кислота с $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_2\text{H}_5$ дает красноватого цвета вещество, нерастворимое в обычных растворителях. С I хлоридом Рейзе реагирует при нагревании, с образованием зеленой соли Магнуса. По аналогии с тем, что упомянуто выше при производных дисульфида $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$, этому веществу следует приписать строение



Наконец параллельно с этими исследованиями, одним из нас совместно с Д. Френкель было изучено взаимодействие H_2PtBr_6 с $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$. Были получены соответствующие соединения $\text{Pt}2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Br}_3$; $\text{Pt}.2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{Br}_3$ и $[\text{Pt}.2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5)]\text{PtBr}_6$; все они реагируют с I хлоридом Рейзе, образуя зеленую соль Магнуса. Кроме того соединение $[\text{Pt}.2\text{S}''']\text{PtBr}_6$ было получено также синтетическим путем (о котором выше упомянуто) и подвергнуто действию $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{NO}_3)_2$, в результате чего тоже образовалась зеленая соль Магнуса.

Для соединения $\text{Pt}.2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{Br}_3$ также установлено, что при нагревании оно распадается на два вещества: одно, легко растворимое в спирте, и другое, оставшееся при этом и растворимое только при продолжительном кипячении в спирте. Анализ первоначального исходного соединения дал:

0,1357 гр. вещества дали 0,0430 гр. платины.

Найдено Pt: 31,70% Выч. для $\text{Pt}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{Br}_3$: 31,580%.

Далее анализ соединения $\text{Pt}.2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5)\text{PtBr}_6$ дал:

0,2506 гр. вещества дали 0,0832 гр. платины

0,1376 " " " 0,0300 " серы

Найдено

Выч. для $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$

Pt 33,20%

33,33

S 10,90

10,94

На основании этих данных¹⁾ и ввиду полной аналогии явлений для хлористых и бромистых соединений двухвалентной платины, мы можем сделать заключение, что и для четырехвалентной бромистой платины явления изомерии совершенно те же, какие наблюдаются у четырехвалентной хлористой платины.

Итак мы можем вкратце резюмировать результаты настоящего исследования таким образом: 1) при действии сульфидов состава R_2S на хлоро-и-бромоплатиноводородные кислоты и их соли, образуется димерная комплексная форма, общего строения $[Pt.4R_2S]PtX_6$, которая в катионе содержит двухвалентную платину, а в анионе — четырехвалентную. 2) Эта димерная форма, при нагревании до известной температуры (определенной для каждого тиоэфира), претерпевает интрамолекулярную перегруппировку, давая начало двум новым соединениям; одно двухвалентной платины: $[Pt.2R_2S.X_2]$ и другое четырехвалентной платины: $[Pt.2R_2S.X_4]$; при этом два атома хлора у аниона, равноценные в координативном смысле двум молекулам R_2S у катиона, меняются местами с последними, в результате чего связь целой молекулы разрушается и образуются две новые молекулы. 3) При действии дисульфидов состава $R.S(CH_2)_nS.R$ на хлоро- и бромоплатиноводородные кислоты образуются соединения красного цвета, общего строения



эти последние, с одной стороны, дают при взаимодействии с 1 хлоридом Рейзе соль Магнуса



и мономер состава $[Pt.S''Cl_2]$, с другой стороны могут быть получены синтетически из димерной формы $[Pt.2S'']Cl_2$ и H_2PtX_6 .

1) На этом аналитические данные заканчиваются, так как далее записи обрываются вообще.