

Об электропроводности некоторых платиновых соединений органических моносульфидов.

Л. Чугаев и В. Мальчевский.

Статья VIII<sup>1)</sup>.

Первые определения электропроводности в области комплексных соединений платины с органическими сульфидами были предприняты П. Класоном<sup>2)</sup> в 1895 году. Было известно одно из характерных различий между изомерными формами  $\alpha$  и  $\beta$  для соединений хлористой платины с этилсульфидом. Если спиртовой раствор чистого  $\alpha$  изомера смешать со спиртовым раствором  $\text{AgNO}_3$ , то раствор некоторое время остается прозрачным, затем начинает мутнеть и постепенно выделять  $\text{AgCl}$ ; если же к спиртовому раствору  $\beta$  изомера прибавить того же серебряного раствора, то выделение  $\text{AgCl}$  происходит сразу, как будто мы имеем тут дело с раствором хлористого натра. Переводя оба изомерных хлорида в соответствующие бромиды и иодиды, Класон установил, что и последние вяло реагируют с серебром, подобно  $\alpha$  хлориду; из этого он правильно заключил, что бромистые и иодистые соединения относятся по своей структуре к типу соединений  $\alpha$  хлорида, а не  $\beta$  — как утверждал Бломстранд, что находится в полном согласии и с кристаллографическими измерениями Вейбуля, по которым они изоморфны с  $\alpha$  хлоридом.

Такая значительная и резкая разница в скорости, с которой серебро реагирует с обеими изомерными формами, навела Класона на мысль, что это явление находится в связи с различной степенью диссоциации их в растворе. Получивши совершенно чистые препараты обоих изомеров, Класон отправляет их к творцу учения об электролитической диссоциации С. Арре-

<sup>1)</sup> Это исследование было произведено примерно в 1909—1910 г., Статья составлена мною на основании отрывочных записей числовых данных В. Мальчевского, найденных мною среди бумаг Л. А. Чугаева. Э. Ф.

<sup>2)</sup> P. Klason. B. 28. 2. 1493. (1895 г.).

ниусу, с просьбой измерить их проводимость. Последняя определена Аррениусом для двойного рода растворов: в 97° этиловом спирте и в 50% водном спирте при  $t=18^{\circ}$ . Оказалось, что молекулярная электропроводность для  $\alpha$  хлорида в самом начале очень мала, в то время как для  $\beta$  хлорида очень велика (примерно в 8 раз больше); для обоих бромидов, полученных из  $\alpha$  и  $\beta$  изомеров, молекулярная электропроводность оказалась также очень незначительной и близкой к таковой  $\alpha$  хлорида. У всех четырех солей проводимость по истечении 4 суток после приготовления раствора возрасла в 2—4 раза. По этому поводу Класон говорит, что странное для всех 4 солей сильное повышение проводимости с течением времени указывает на очень медленно идущие перегруппировки после растворения. Так как наблюдаемая у  $\alpha$  хлорида и у бромидов проводимость составляет незначительную часть проводимости растворителя, то очень возможно, что эти вещества при растворении совершенно не проводят тока. Иные отношения у  $\beta$  хлорида, сказывающиеся сразу по приготовлении раствора; это все таки электролит, хотя и проводящий значительно хуже, чем щелочь.

Хотя электропроводность обоих изомеров  $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  и выражается неодинаковыми величинами, но эти последние настолько незначительны, что подходят под Вернеровский тип неэлектролитов. Действительно Вернер показал, что если вся молекула комплекса заключается в одной координационной сфере, то данное вещество в водном растворе не распадается на ионы и практически не проводит тока ( $\mu$  близка к нулю или равна немногим единицам). Имея в виду ближе характеризовать соединения двувалентной платины с моносulfидами, мы предприняли изучение влияния различных факторов на проводимость или степень ионизации соединений двуххлористой платины с этилсульфидом. В виду того, что платино-сернистые комплексы по большей части нерастворимы в воде, то в качестве растворителя мы избрали метиловый спирт; но где это было возможно, мы исследовали для сравнения и в водной и водно-спиртовой среде.

Прежде чем приступить к изучению электропроводности, необходимо было получить совершенно чистые соединения, что представляет большие затруднения. Столкнувшись с последними, Класон выработал тогда же метод разделения обоих изомеров и получения их в чистом виде. Для этой цели он одну

часть сухого вещества извлекает 2 частями альдегидного спирта (смесь равных объемов этилового спирта и альдегида), при слабом нагревании; при этом  $\alpha$  соединение остается в почти чистом состоянии в осадке; перешедшая же в раствор  $\beta$  форма, с некоторою примесью  $\alpha$ , лучше всего обработать избытком этилсульфида в присутствии воды при  $80^\circ$  до полного растворения; после испарения воды и сульфида при обыкновенной температуре получается чистое  $\beta$  соединение. Таким путем Класон доказал, что обе формы имеют одну и ту же т. пл.  $108^\circ$  (по Бломстранду было:  $\alpha$ — $81^\circ$ ,  $\beta$ — $106^\circ$ ); так как в сухом виде оба изомера постоянны до  $108^\circ$ , а в растворенном состоянии легко переходят друг в друга при слабом нагревании (уже при  $60^\circ$ ), то одинаковая т. пл. объясняется тем, что это есть точка перехода их в сухом состоянии.

Нуждаясь в совершенно чистых препаратах для предстоящей нам работы и применивши только что упомянутый метод Класона, мы нашли в нем некоторые недостатки, как, напр., необходимость легкого нагревания, трудность совершенного удаления альдегида и др.; поэтому мы воспользовались замеченной нами различной растворимостью изомеров в эфире. Смесь обеих форм, полученная взаимодействием теоретических количеств этилсульфида и хлороплатинита калия, отфильтрованная, промытая и высушенная, извлекается затем эфиром при обыкновенной температуре, при чем в раствор переходит  $\alpha$  соединение; по испарении эфира,  $\alpha$  изомер окончательно перекристаллизуется из смеси равных объемов спирта и ацетона<sup>1)</sup>. Получаются хорошие кристаллы светло-желтого цвета с т. пл.  $108^\circ$ . Другой  $\beta$  изомер обрабатывается этилсульфидом в воде при  $80^\circ$ . Получаются кристаллики зеленовато-желтого цвета с т. пл.  $108^\circ$ .

Метиловый спирт приготовлен из чистого продажного препарата двухмесячным настаиванием над безводной окисью кальция и последующей отгонкой со всеми необходимыми предосторожностями. Удельная проводимость такого спирта достигала  $3,16 \times 10^{-6}$  ( $t=25^\circ$ ) и несколько раз проверялась во время исследования. Растворы готовились таким образом, что в хорошо пропаренную и высушенную мерную колбочку (ем-

1) Отсутствие  $\beta$  соединения проверялось раствором  $\text{AgNO}_3$  на холоду: при совершенной чистоте  $\alpha$  хлорида осаждения  $\text{AgCl}$  или помутнения не наблюдалось.

костью в 50—100 куб. см.) вносились определенные (вычисленные) навески комплексного соединения и моносульфида, а потом последние растворялись в метиловом спирте до метки. По растворении веществ, полученный раствор тотчас переводился в сосуд с неплатинированными электродами и затем в термостат. В дальнейшем мы будем пользоваться обозначениями:  $v$  — число литров, заключающих в себе 1 граммолекулу соединения,  $\mu$ -молекулярную электропроводность. При всех измерениях, упомянутых в этой статье, разбавление  $v$  всюду равнялось 300.

Прежде всего нами были предприняты измерения электропроводности обоих изомеров в этиловом и водно-этиловом (50%) спирте при 25°. Измерения эти подтвердили в общем исследования Класона. Для иллюстрации приводим только несколько данных.

В 50% этиловом спирте на 100 куб. см. взято 0,262 гр.  $\alpha$  соединения  $v=175$ :  $\mu=290,2$  непосредственно после изготовления раствора; после разбавления раствора вдвое —  $\mu=409,5$ ; после стояния в течение суток, для разбавленного раствора —  $\mu=976,5$ .  $\beta$  соединение дало аналогичные результаты, при чем значения  $\mu$  оказались во много раз большими.

Затем интересна попытка, получить данные для  $\alpha$  соединения в водном растворе при  $v=300$ :  $\mu=129,6$  в начале, а после 12 ч. стояния  $\mu=228,4$ . Однако следует заметить, что для получения раствора приходилось прибегнуть к легкому подогреванию и прибавке трудно учитываемых количеств этилсульфида до полного растворения. Поэтому эти числа имеют относительную ценность, показывая все-таки, что в воде происходит гидролиз и что  $\mu$  здесь гораздо выше, чем при аналогичных условиях в метилово-спиртовой среде, где  $\mu$  равно приблизительно 40,0.

Ориентирующие измерения проводимости обоих изомеров в метиловом спирте показали, что соотношения здесь те же самые, что и при этиловом спирте. Так, для  $\alpha$ , сразу по изготовлении раствора  $\mu=0,3$ , для  $\beta$  —  $\mu=0,96$ ; после 18 ч.  $\mu_{\alpha}=0,57$ ; после 42 ч.  $\mu_{\alpha}=1,14$  и т. д.

При дальнейших наших исследованиях мы занялись изучением влияния тиоэфира на значения проводимости обоих изомеров. Для этого к раствору соединения определенной концентрации прибавлялись определенные количества тиоэфира, со-

ответствующие определенному числу молекул. Полученные результаты приведены в следующей таблице:

$\nu = 300.$		
Мол. $C_2H_5-S-C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot 2C_2H_5-S-C_2H_5$	$\mu$ для $\alpha$ после 42 ч.	$\mu$ для $\beta$ после 42 ч.
0	0,3	0,9
1,5	44,7	—
2,6	54,8	54,0
4,0	60,8	—
5,0	64,5	62,3
8,0	73,9	72,2
16,0	73,8	72,9

Определения сделаны по прошествии 42 ч. по изготовлении раствора, для лучшего установления равновесия между соединением и сульфидом, так как отдельными опытами было установлено, что изменение  $\mu$  во времени происходит очень медленно, напр. при прибавлении 2,6 мол. тиоэфира  $\mu$  в течение 4 суток повысилось с 54 до 56.

Наконец мы остановились еще на определении электропроводности сернокислого соединения  $PtSO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ , в виду его очень легкой растворимости в воде. Полученное обменным разложением между  $\alpha$  хлоридом и сернокислым серебром в воде и перекристаллизованное сульфатное соединение было проверено на чистоту аналитическим путем. Измерения производились при одной и той же концентрации в метиловом спирте и в воде, без добавления тиоэфира, при 25°. Оказалось следующее:

в метиловом спирте, при  $\nu = 300$ ,  $\mu = 2,98.$   
 в воде (для проводимости), „  $\nu = 300$ ,  $\mu = 197,5.$

С течением времени и по мере разбавления  $\mu$  сильно возрастает.

Подводя итоги нашему исследованию, мы должны отметить, что полученные нами немногочисленные данные являются чрезвычайно интересными и важными.

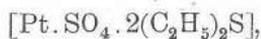
Нашими исследованиями были подтверждены и расширены наблюдения Класона, о которых упомянуто в начале статьи. Мы показали, что  $\alpha$ -хлорид платиново-этилсернистого соединения, соответствующий цис-конфигурации Вернера, действительно обладает меньшей электропроводностью как в этиловом, так и в метиловом спиртах, и не реагирует на холоду с  $\text{AgNO}_3$ ; другой изомер, получаемый из  $\alpha$  формы через присоединение тиоэфира и последующее отщепление и отвечающий транс-конфигурации, обладает большею электропроводностью и легко реагирует с  $\text{AgNO}_3$ . Большая способность хлора к реакциям солевого обмена в последнем случае, как бы противоречит на первый взгляд теории Вернера, по которой вся молекула заключается во внутренней сфере  $[\text{Pt} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]$ . Это кажущееся противоречие легко объясняется тем, что если транс-положение галогенов повышает основные свойства молекулы, то можно ожидать, что в зависимости от этого увеличится и тенденция хлора к ионизации путем постепенного перехода его во внешнюю сферу. Действительно, электропроводность обоих изомеров в спиртовых растворах не остается постоянной, а непрерывно возрастает с течением времени, что указывает на постепенно прогрессирующий процесс ионизации. Далее, хотя электропроводность обоих изомеров и выражается неодинаковыми величинами, эти изомеры все-таки подходят под Вернеровский тип неэлектролитов, так как эти величины очень незначительны.

Но картина сразу резко меняется, если к раствору этих изомеров в метиловом спирте прибавлять все возрастающие количества тиоэфира. Как видно из диаграммы кривых, электропроводность растет, сначала очень быстро, потом медленнее, постепенно приближаясь к некоторой максимальной величине. Если проследить ход обеих кривых, то мы увидим, что очень крутой подъем их приходится как раз в пределах прибавления до 2 мол. тиоэфира, после чего подъем становится менее резким, и начиная с 8 мол. — кривые практически горизонтальны, достигнув известного предела. С другой стороны характерно, что разница в проводимости обоих изомеров быстро, почти сразу сглаживается. Наконец молекулярная электропроводность достигает крупной величины в 75, приближаясь к молекулярной электропроводности электролита, молекула которого распадается на два иона, т. е. к 95. Опираясь на теорию Вернера,

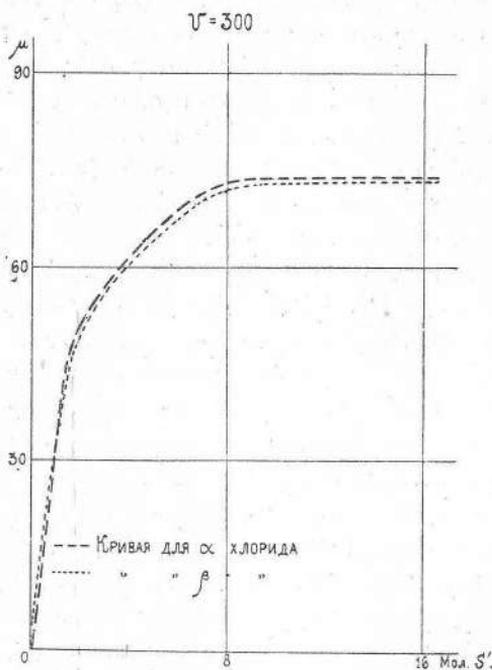
мы должны признать, что все эти явления легко объясняются если принять, что этот подъем очевидно соответствует переходу от низшего типа, неэлектролита  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2]$ , к высшему типу, электролиту  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}] \text{Cl}_2$ .

Что же касается до измерений электропроводности в водном спирте и воде, то они подтвердили правильность нашего выбора: метилового спирта в качестве растворителя. Сульфатное соединение, являющееся по Вернеру неэлектролитом

$[\text{Pt} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]$ , в абсолютном спирте действительно почти не проводит тока ( $\mu = 3$ ), тогда как в воде происходит очень легко отщепление электроотрицательного, сравнительно слабо связанного



остатка  $[\text{SO}_4]^{--}$ , с переводом из внутренней сферы во внешнюю, т. е. в ионизированное состояние, сопровождаемое здесь по всей вероятности, одновременно идущим процессом гидролиза, что все вместе взятое совершенно изменяет величину проводимости  $\mu$  до 198.



остатка  $[\text{SO}_4]^{--}$ , с переводом из внутренней сферы во внешнюю, т. е. в ионизированное состояние, сопровождаемое здесь по всей вероятности, одновременно идущим процессом гидролиза, что все вместе взятое совершенно изменяет величину проводимости  $\mu$  до 198.