

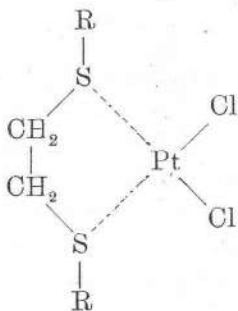
Электропроводность некоторых платиновых соединений органических дисульфидов.

Л. А. Чугаев и А. Г. Коблянский.

Статья X¹⁾.

Работами нашей лаборатории установлено, что при взаимодействии 1, 2-дисульфидов с хлороплатинитом калия образуются двоякого рода соединения, которые содержат 1 мол. дисульфида на 1 мол. PtCl_2 . Соединения, возникающие как первый продукт реакции, отличаются своей окраской от красной до красновато-коричневой и своей трудной растворимостью. Нам удалось доказать, что здесь мы имеем дело с димерными веществами общей формулы $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{PtCl}_4$. При нагревании само по себе или легче при кипячении с водой, красная модификация обычно превращается в другую желтую, которой присущ тот же состав, но только половинная молекулярная формула $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$.

По теории Вернера мономерная модификация должна иметь следующую циклическую структуру:

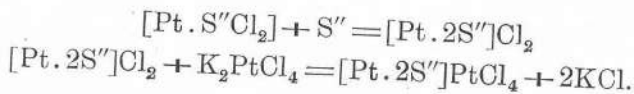


Соответственно этому в действительности у нее оба атома хлора крепко связаны.

Желтое соединение (далее будет речь о том соединении, которое соответствует дитиоэфиру $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—C}_2\text{H}_5$) растворяется в горячей воде со слабо-желтой окраской. Если к такому раствору прибавлять возрастающие количества соответствующего дисульфида, то таковой обесцвечивается и дает

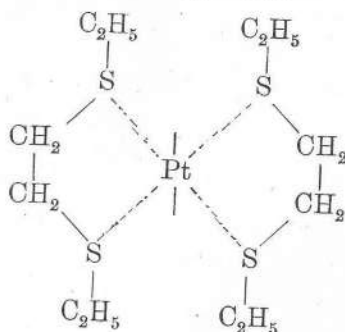
1) Перевод с немецкой в Z. f. an. Chem. 83 (1913), 3.

теперь (после охлаждения) с хлороплатинитом калия красный осадок димерного тела:



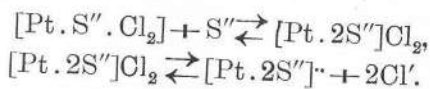
Очевидно в бесцветном растворе содержится соединение $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$ или его ион, с чем согласуется тот факт, что при этом оба атома хлора выступают в легко подвижном (ионизируемом) состоянии.

Комплексному катиону $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']$ соответственно этому следует приписать следующую структуру:



Раствор соединения $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$ пахнет свободным дисульфидом. Последний, следовательно, обладает определенным парциальным давлением и постепенно выделяется из раствора, если таковой находится в открытом сосуде. При испарении на водяной бане в конце концов остается соединение $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{Cl}_2]$.

Мы приходим таким образом к заключению, что здесь имеется равновесная система, в которой одновременно совершаются два обратимых процесса:



Когда мы поставили себе задачей, изучить при помощи измерений электропроводности условия равновесия в этой и подобных ей системах, то мы вскоре пришли к заключению, что обе только что упомянутые реакции в водном растворе будут существенно сложнее, вследствие упомянутых выше в общем введении побочных явлений, и поэтому мы были принуждены и в этом случае работать в метилово-спиртовом растворе.

Соответственно этому, ряд различных дитиоэфиров



мы заставляли взаимодействовать с хлоро-платинитом калия; образующаяся при этом красная модификация переводилась в желтую мономерную форму, а последняя испытывалась на электропроводность в метилово-спиртовом растворе, сама по себе или после прибавки определенных количеств соответствующего дитиоэфира.

Следующие дитиоэфиры или дисульфиды были изучены:

- А. 1. $CH_3-S-CH_2-CH_2-S-CH_3$
 2. $C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$
 3. $(n)C_3H_7-S-CH_2-CH_2-S-C_3H_7(n)$
- Б. 1. $C_2H_5-S-CH_2-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$
 2. $(n)C_3H_7-S-CH_2-CH_2-CH_2-S-C_3H_7(n)$
 3. $C_2H_5-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-C_2H_5$
- В. 1. $C_2H_5-S-CH_2-S-C_2H_5$
 2. $C_2H_5-S-(CH_2)_5-S-C_2H_5$
 3. $(n)C_3H_7-S-(CH_2)_5-S-C_3H_7(n)$
 4. $C_2H_5-S-S-C_2H_5$

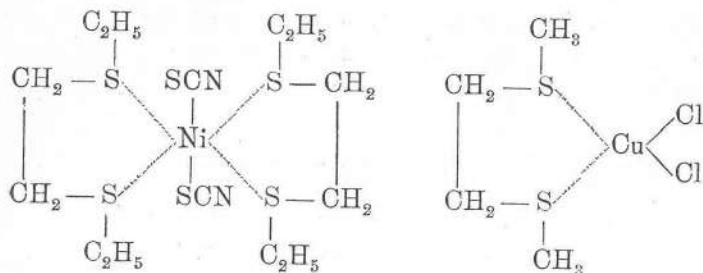
Мы произвели выбор таким образом, чтобы были представители возможно различных типов. Прежде всего нам было важно, иметь возможность сравнивать между собою дисульфиды с различным взаимным положением своих атомов серы (с различным числом n промежуточных атомов углерода), и именно, в виду некоторых наблюдений, сделанных много лет тому назад главным образом в нашей лаборатории, касательно относительной устойчивости циклически построенных комплексных соединений.

Для ряда таких случаев доказано, что определенным кольцеобразным комплексным соединениям присуща большая степень постоянства, чем соответствующим соединениям с открытой цепью; что далее в общем пятичленные, а также большей частью и шестичленные кольца представляют наиболее устойчивые комбинации атомов.

У комплексных соединений органических сульфидов (тиоэфиров) и дисульфидов (дитиоэфиров), только те дисульфиды обладают способностью образовать определенные кристалличе-

ские соединения с $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, NiI_2 и CuCl_2 , у которых атомы серы отделены друг от друга двумя группами CH_2 .

Это составляет как раз те случаи, когда образование комплексного соединения из соответствующих компонентов ведет к образованию пятичленного кольца. Напр.



Напротив, органические моносulfиды и дисulfиды $\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{R}$, в которых $n \leq 2$, не образуют характерных комплексных соединений с вышеупомянутыми солями, видимо вследствие того, что здесь образование 4-, 7-, 8-членных колец, или вообще необразование колец, сопровождало бы возникновение соответствующих комплексов.

Нам казалось интересным, проследить эти соотношения у платиновых соединений дисulfидов, в связи с измерениями электропроводности, и в особенности еще по той причине, что у платины в высшей степени развита способность к образованию комплексов, содержащих серу.

Экспериментальная часть.

Применявшийся для последующих измерений метиловый спирт был приготовлен из чистого продажного препарата (от Кальбаума) многочасовым кипячением с обратным холодильником над металлическим кальцием и последующей перегонкой в хорошо пропаренную и тщательно высушенную бутылку, защищенную от влажности. Удельная проводимость такого препарата, которая многократно проверялась во время исследования, составляла $3,57 \times 10^{-6}$ ($t = 25^\circ$).

Все измерения производились при помощи мостика Кольрауша с телефоном. Температура была постоянно 25° . Постоянная сосуда в начале опытов определена в 0,2055; в конце их осталась неизменной. В дальнейшем применяются следующие

обозначения: μ для молекулярной электропроводности, ν — для разбавления (число литров раствора, содержащего 1 граммоллекулу платинового соединения).

А. Производные 1,2-дитиогликолевых эфиров



1. Если диметил-дитиоэтиленгликолевый эфир



взбалтывать при обыкновенной температуре с вычисленным количеством (1 мол.) хлороплатинита калия в 4—5% водном растворе, то короткое время спустя начинается выделение обильного осадка персиково-красного цвета, который, при рассматривании под микроскопом, состоит из мелких игл. Спустя около $\frac{1}{2}$ ч. реакция практически закончена и водный раствор стал почти бесцветным. Отфильтрованный и промытый последовательно водой, спиртом и хлороформом осадок, после просушки в вакуумэксиккаторе, отвечал составу



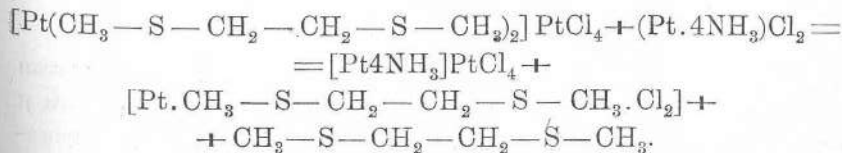
Вещество это, оказавшееся нерастворимым в обычных органических растворителях и в воде, при нагревании постепенно превращается в соответствующую желтую модификацию. Последняя плавится при 226° и, в противоположность красному изомерному веществу, растворима, хотя и очень трудно, в воде, метиловом и этиловом спирте и в хлороформе. Анализ дал следующие результаты:

0,1262 гр. вещества дали 0,0634 гр. Pt.

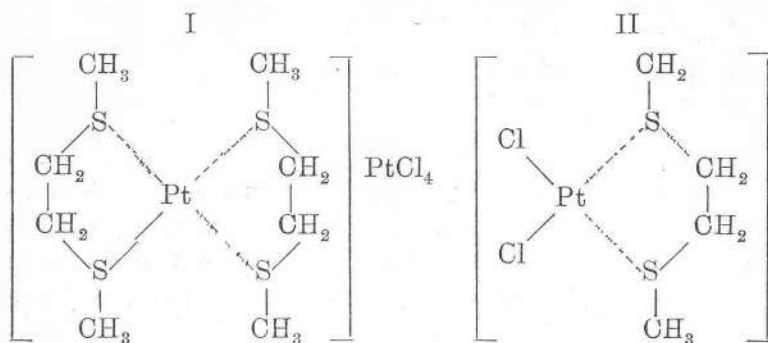
Для формулы $PtCl_2 \cdot CH_3-S-CH_2-CH_2-S-CH_3$.

Вычислено Pt: 50,24%. Найдено Pt: 50,25%.

При взбалтывании с водным раствором I хлорида Рейзе желтый изомер остается без изменения, тогда как красный взаимодействует, с образованием зеленой соли Магнуса и свободного дисульфида по следующему уравнению:



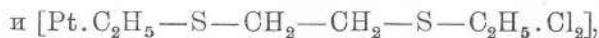
Таким образом и здесь существуют те же соотношения, какие мы раньше установили для соответствующих соединений диэтил-дитио-этиленгликолевого эфира. Красная димерная модификация соответствует, по своему строению (I), зеленой соли Магнуса, а желтая мономерная (II)—соли Пейроне.



Измерения проводимости сделаны для желтой модификации. Вследствие трудной растворимости вещества, можно было изучить только очень разбавленные ($1/1500$ мол. в литре) растворы. Получены следующие результаты.

$\nu = 1500.$	
Мол. дисульфида на 1 мол. $\text{Pt}(\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	μ
0	3,3
0,125	32,3
0,25	56,2
0,50	99,2
1,0	143,8
2,0	152,5

2. Соответствующие соединения диэтил-дитиоэтиленгликолевого эфира: $[\text{Pt}.2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)]\text{PtCl}_4$



из которых первая тоже красная и димерная, вторая желтая и мономерная, уже раньше получены в нашей лаборатории и определено их строение (см. Л. Чугаев и В. Субботин). Для изме-

рений мы и здесь воспользовались желтой модификацией, плавающей при 188° , чистота которой была проверена анализом:

0,0972 гр. вещества дали 0,0455 гр. Pt.

Для $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)$.

Вычислено Pt : 46,86% Найдено Pt : 46,81%.

$\nu = 500.$		$\nu = 1500.$	
Мол. дисульфида на 1 мол. $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)$	μ	Мол. дисульфида на 1 мол. $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)$	μ
0	1,48	0	3,1
0,125	23,9	0,125	26,6
0,25	41,4	0,25	47,5
0,50	72,7	0,50	91,4
1,00	115,3	1,00	140,0
2,00	124,7	2,00	150,4
8,00	125,8	—	—
24,00	126,1	—	—

3. Как уже раньше упомянуто в одной из работ нашей лаборатории (Л. Чугаев и В. Субботин), взаимодействие между *n*-пропиловым дисульфидом $\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7$ и разбавленным раствором хлороплатинита калия протекает совершенно таким же образом, как при соответствующем метиловом производном, с образованием красного вещества состава $\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7)$, переходящего при нагревании в сухом виде или при недолгом кипячении с водой в желтый изомер, т. пл. 255° . Совершенно аналогичным, выше упомянутым путем нам удалось доказать, что красной модификации соответствует строение соли Магнуса, желтой — строение соли Пейроне. Анализ желтой мономерной модификации дал следующие результаты:

0,0442 гр. вещества дали 0,0194 гр. Pt.

Для $\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7)$.

Вычислено Pt: 44,0%. Найдено Pt: 43,9%.

Измерения проводимости для желтой модификации дали:

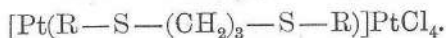
$\nu = 500.$		
Мол. дисульфида на 1 мол. $\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7)$	μ	
	Непосредственно по изготовлении раствора.	После 48 ч. пре- бывания раствора при 25°.
0	1,6	1,6
0,125	19,3	19,3
0,25	37,4	37,5
0,50	66,8	67,0
1,0	108,8	108,8
2,0	118,5	118,7

Чтобы установить, не изменяются ли с течением времени значения электропроводности, мы выдерживали все растворы в течение 48 ч. при 25° и затем вновь подвергали их измерению. Как видно из таблицы, между обеими колоннами чисел нет существенной разницы. Следовательно равновесие восстанавливается во всяком случае довольно быстро.

Б. Производные 1,3-дитио-гликолевых эфиров:



Как в ряду этиленового ряда, так и здесь при взаимодействии дитиоэфира с холодным разбавленным раствором K_2PtCl_4 прежде всего образуются димерные соединения коричнево-красной окраски. Но реакция идет довольно вяло и требует 2—3 часового встряхивания на машине. Как при соответствующих производных дитиоэтиленгликолевых эфиров, так и здесь с помощью хлорида I основания Рейзе доказано, что коричнево-красным веществам присуще строение



При нагревании красные вещества переходят в соответствующие желтые мономерные $[\text{Pt}(\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{R})\text{Cl}_2]$, которые в этом ряду отличаются сравнительно большой растворимостью в спирте и других органических растворителях.

1. Соответствующее диэтил-дитио-триметиленгликолевому эфиру $C_2H_5-S-CH_2-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$ мономерное платиновое соединение¹⁾ выделяется из горячей воды в виде довольно больших игл т. пл. 135° . Чистота препарата проверена определением платины:

0,1408 гр. вещества дали 0,0638 гр. Pt.

Для $PtCl_2.C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$.

Вычислено Pt : 45,31 %.

Найдено Pt : 45,33 %.

$\nu = 250.$		$\nu = 500.$	
Мол. дисульфида на 1 м. $PtCl_2.C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$	μ	Мол. дисульфида на 1 м. $PtCl_2.C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$	μ
0	1,25	0	2,0
0,125	15,2	0,125	15,9
0,25	25,1	0,25	26,5
0,50	40,9	0,50	42,2
1,00	58,5	1,00	60,9
2,00	68,6	2,00	71,6

И в этом случае мы поставили специальные опыты, чтобы узнать, претерпевают ли значения проводимости с течением времени какие-либо изменения, но опять получен отрицательный результат, как видно из следующего сопоставления.

$\nu = 250.$		
Мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2.C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$	μ измеренное непосредственно по изготовлении раствора.	μ измеренное после 24 ч. стояния раствора при 25° .
0	—	—
0,125	15,2	15,3
0,25	25,1	25,4
0,50	40,9	41,0
1,00	58,5	58,9
2,00	68,6	68,7

¹⁾ По данным И. Беневольского Т. перехода димера в мономер около 93° .

2. Соответствующее ди-н-пропил-дитио-триметилен-гликолевому эфиру $C_3H_7-S-(CH_2)_3-S-C_3H_7$ мономерное платиновое соединение выделяется из разбавленного спирта в виде неясно кристаллической массы, с т. пл. 133° .

0,0998 гр. вещества дали 0,0424 гр. Pt.

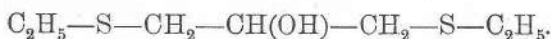
Для $C_3H_7-S-(CH_2)_3-S-C_3H_7.PtCl_2$.

Вычислено Pt:42,52%.

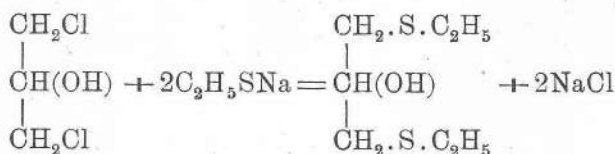
Найдено Pt:42,48%.

$\nu = 500.$	
Мол. дисульфида на 1 м. $PtCl_2 \ C_3H_7-S-(CH_2)_3-S-C_3H_7$	μ
0	2,0
0,125	16,1
0,25	25,8
0,50	41,4
1,0	58,5
2,0	69,0

3. Среди производных дитиотриметиленгликоля мы остановились еще на оксидиэтиловом эфире



Это до сих пор неизвестное вещество получено нами взаимодействием α -дихлоргидрина с меркаптитом натрия:



Оно представляет собою бесцветную жидкость, своеобразного запаха (грибов), кипящую при 143° при 16 мм. $d_{40}^{20} = 1,0606$. Анализ вещества дал:

0,0676 гр. вещества дали 0,1742 гр. $BaSO_4$

0,1012 гр. " " 0,2606 гр. "

Для $C_7H_{16}OS_2$

Вычислено S : 35,58%.

Найдено S : 35,40% и 35,38%.

Образование коричнево-красной димерной модификации в этом случае протекает довольно быстро; также и переход димера в мономер совершается легко (уже при 98°). Мономер выделяется из разбавленного спирта в виде игол с т. пл. 156°.

0,1202 гр. вещества дали 0,0524 гр. Pt.

0,1628 гр. " " 0,1664 гр. BaSO₄.

Для PtCl₂·C₂H₅—S—CH₂—CH(OH)—CH₂—S—C₂H₅.

Вычислено Pt:43,70%

Найдено Pt:43,59%

" S:14,38%

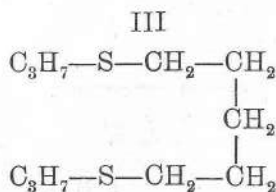
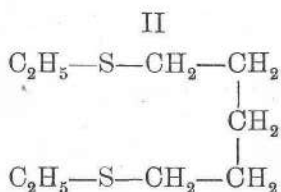
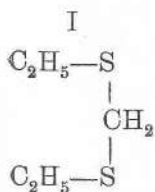
" S:14,04%

$\nu = 500$.

Мол. дисульфида на 1 мол. PtCl ₂ ·C ₂ H ₅ —S—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —S—C ₂ H ₅	μ
0	1,89
0,125	15,5
0,25	23,8
0,50	38,3
1,00	55,2
2,00	66,6

В. Производные 1,1- и 1,5-дитиогликолевых эфиров.

Произведено несколько опытов, с целью получения платиновых соединений следующих дитиоэфиров:



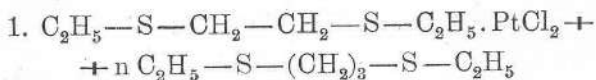
Результаты получились отрицательные, в том смысле, что ни в одном случае не удалось получить соединений, аналитически чистых. Из дисульфидов II и III можно было получить обычным путем вещества шоколадного цвета, реагировавшие с I хлоридом Рейзе с образованием соли Магнуса и представлявшие собой поэтому димерные формы. При нагревании они также переходили в изомеры, но нам и их не удавалось полу-

чить аналитически чистыми. Анализы неясно кристаллических препаратов всегда давали значительно меньшее содержание платины. (Напр. соединение, соответствующее дисульфиду II, содержало в % Pt: 38,1, 41,4, 40,3 вместо теорет. 42,55).

С дитиозэфиром I реакция с раствором K_2PtCl_4 идет без образования красно-коричневого соединения. Образовалась полутвердая масса светло-желтого цвета, которая в главной своей части растворялась в хлороформе. При медленном испарении растворителя остается вещество в виде аморфного порошка, содержащее 47,2—47,4% Pt вместо теор. 50,3% и не реагирующее с I хлоридом Рейзе.

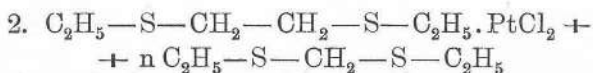
В виду этих данных, мы оставили попытки предпринять измерения проводимости этих заведомо нечистых препаратов. Но чтобы получить хотя бы приблизительное представление об относительной способности этих трех дисульфидов принять участие в комплексообразовании, мы пытались получить в растворе комплексы из двух различных дисульфидов и в подобных системах измерить электропроводность. Мы руководствовались здесь данными Бломстранда, по которым подобные смешанные комплексные соединения, по крайней мере у органических моносulfидов, способны к существованию. Для сравнения мы изучили по этому способу и отношение диэтил-дитио-три-метиленгликолевого эфира.

Следующие комбинации были нами изучены:



$\nu = 500.$

Мол. $C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5$	μ
0	2,00
0,125	16,7
0,25	28,1
0,50	45,5
1,00	67,9
2,00	80,2



$\nu = 500.$

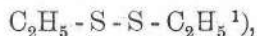
Мол. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ на 1 мол. $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	μ
0	2,0
0,125	10,1
0,25	17,6
0,50	27,8
1,00	41,4
2,00	54,4



$\nu = 500.$

Мол. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ на 1 мол. $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	μ
0	2,0
0,125	19,0
0,25	33,0
0,50	50,2
1,00	66,1
2,00	72,7

4. Наконец мы изучили еще отношение дисульфида



не относящегося, собственно говоря, к настоящим дитиоэфирам, к соединению $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$.

1) Соединение реагирует с K_2PtCl_4 с образованием желто-красного масла, из которого, нельзя было получить сколько-нибудь аналитически чистого препарата.

$\nu = 500$	
Мол. $C_2H_5-S-S-C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5$	μ
0	2,0
0,125	4,2
0,25	5,0
0,50	6,6
1,00	8,3
2,00	11,6

Заключение.

Сводя результаты всех вышеприведенных опытов, мы приходим к первому основному заключению, что всем исследованным здесь дитиоэфирам или дисульфидам свойственна способность к образованию комплексов с хлористой платиной, но что соответствующие соединения отличаются очень различной степенью устойчивости.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что только те дитиоэфиры (1,2 и 1,3), у которых атомы серы отделены друг от друга 2 или 3 углеродными атомами, реагируют нормальным образом, образуя с K_2PtCl_4 красные димерные вещества, превращением которых легко можно получить в совершенно чистом состоянии желто-окрашенные мономерные формы. Из остальных дисульфидов только 1,5-дитиоэфиры способны к образованию красных димерных форм, но ни в одном случае не удалось получить однородных мономерных модификаций. Эти результаты очень напоминают те наблюдения, которые несколько лет тому назад были сделаны у соединений органических диаминов с сукцинимидом никкеля и меди.

Из этих соединений только те оказались совершенно однородными, которые происходили от 1,2- и отчасти от 1,3-диаминов. Напротив 1,4- и 1,5-диамины¹⁾ образовали только аморфные продукты изменчивого состава. Что эти явления объясняются неодинаковой устойчивостью колец с различным числом членов, об этом говорилось уже во введении.

1) Вег. 39 (1906), 3199. — Л. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. Москва 1906 г. (Диссертация).

Что же специально касается результатов измерений электропроводности, то следует отметить следующее:

Соединения, которые отвечают общей формуле $[PtS''.Cl_2]$, т. е. мономерные, показывают, все без исключения, в разбавленном метилово-спиртовом растворе совершенно незначительные числа молекулярной электропроводности, показывают следовательно отношение, находящееся в полном согласии с теорией Вернера.

При постепенном прибавлении соответствующего дисульфида к такому еще проводящему раствору, электропроводность быстро возрастает, очевидно стремясь к определенному пределу. И здесь координационная теория находит себе полное подтверждение.

Рассматривая эти соотношения на рис. 6 для случая диэтил-дитиоэтиленгликолевого эфира, мы видим, что соответствующие кривые круто поднимаются до прибавления 1 мол. дисульфида, чтобы затем перейти в более пологую часть. Соотношение 1 мол. S'' к 1 мол. $[PtS''.Cl_2]$ отвечает как раз образованию соединения $[Pt.2S'']Cl_2$, в котором оба атома хлора должны быть ионогенны.

Из рис. 6 мы далее видим, что проводимость для одного и того же соединения сильно возрастает с разбавлением, при одинаковых количествах прибавленного дисульфида, вероятно вследствие развивающейся электролитической диссоциации.

С другой стороны природа радикалов R дисульфида



также играет известную роль, так как значения проводимости с возрастанием веса соответствующих групп немного понижаются. Соответственно этому кривая пропилового соединения (при одинаковом разбавлении) лежит немного ниже таковой этилового соединения, а эта в свою очередь немного ниже кривой метилового соединения. Однако, проявляющиеся здесь различия так незначительны, что все кривые, соответствующие 1,2-дитиоэфирам, при равных разбавлениях можно считать приблизительно одинакового положения.

Совершенно подобным же образом ведут себя производные 1,3-дитиоэфиров, ибо и здесь все кривые ($\nu=500$) лежат прямо друг около друга, в частности кривая пропилового соеди-

нения немного ниже кривой этилового. Но в данном случае подъем кривой не такой крутой, как у 1,2-дисульфидов, причем здесь предельное значение проводимости, даже при содержании в растворе 2 мол. S'' на 1 мол. $[Pt.S''.Cl_2]$, во всяком случае еще не достигнуто.

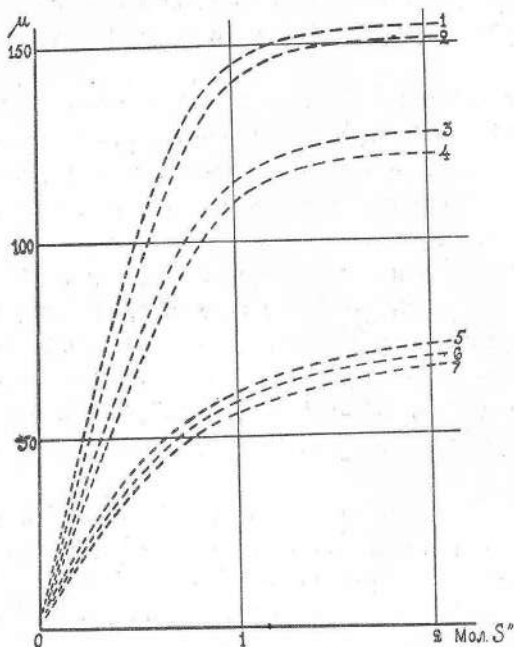


Рис. 6.

- | | |
|--|------------|
| Кривая 1. $S'' = CH_3 - S - (CH_2)_2 - S - CH_3$; | $v = 1500$ |
| 2. $S'' = C_2H_5 - S - (CH_2)_2 - S - C_2H_5$; | $v = 1500$ |
| 3. $S'' = C_2H_5 - S - (CH_2)_2 - S - C_2H_5$; | $v = 500$ |
| 4. $S'' = C_3H_7 - S - (CH_2)_3 - S - C_2H_5$; | $v = 500$ |
| 5. $S'' = C_2H_5 - S - (CH_2)_3 - S - C_2H_5$; | $v = 500$ |
| 6. $S'' = C_3H_7 - S - (CH_2)_3 - S - C_3H_7$; | $v = 500$ |
| 7. $S'' = C_2H_5 - S - CH_2CHOH - CH_2 - S - C_2H_5$; | $v = 500$ |

Но особенно следует подчеркнуть, что кривые 1,2-дитиоэфиров при равных разбавлениях лежат значительно выше кривых 1,3-дитиоэфиров.

Принимая во внимание, что относительная высота кривых, или абсолютные значения молекулярной электропроводности, при постоянном разбавлении и определенном соотношении между содержанием в растворе соединения $[Pt.S''.Cl_2]$ и S'' , по всей вероятности, обуславливаются главным образом способ-

ностью дисульфида присоединяться к первоначальному непроводящему соединению, то мы можем только что перечисленные различия между отношением 1,2- и 1,3-дитиоэфиров объяснить тем, что соединениям 1,3-дитиоэфиров присуща меньшая устойчивость, что находится в непосредственной связи с упомянутым в начале этой статьи отношением некоторых никкелевых и медных солей к различным дисульфидам. В том же смысле можно объяснить и данные, полученные для смешанных комплексов. Может быть это является немного смелой попыткой, на основании существующего фактического материала решить, насколько мы вправе говорить здесь действительно об образовании смешанных комплексных соединений, потому что при этом по всей вероятности происходит отчасти взаимное замещение различных дисульфидов.

Но насколько мы можем вывести из общего вида и относительного положения отдельных кривых (ср. рис. 7),

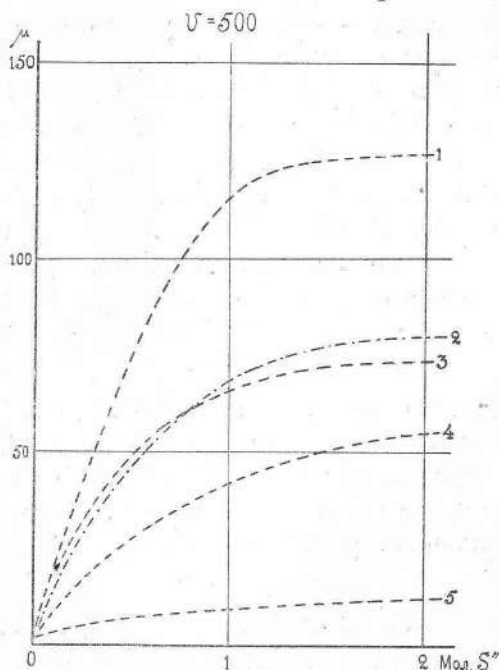


Рис. 7.

- | | | |
|-----------|--|-----------------------------------|
| Кривая 1. | $[Pt. C_2H_5-S-(CH_2)_2-SC_2H_5.Cl_2]$ | $+ n C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5.$ |
| 2. | " | $+ n C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5.$ |
| 3. | " | $+ n C_2H_5-S-(CH_2)_5-S-C_2H_5.$ |
| 4. | " | $+ n C_2H_5-S-CH_2-S-C_2H_5.$ |
| 5. | " | $+ n C_2H_5-S-S-C_2H_5.$ |

1,2-дитио-эфирам присуща максимальная тенденция к образованию комплексных соединений $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''\text{Cl}_2]$. Затем в нисходящем порядке следуют 1,3-, 1,4- и 1,1-дитиоэфиры, и наконец дисульфиды с атомами серы, связанными непосредственно друг с другом.

Заканчивая эту статью, мы позволим себе резюмировать главные результаты этого исследования в виде следующих четырех основных положений:

1. Предпринятыми измерениями электропроводности в метилово-спиртовой среде получены значения проводимости для различных комплексных соединений, образуемых дитиоэфирами общего состава $\text{R} - \text{S} - (\text{CH}_2)_n - \text{S} - \text{R}$ с хлористой платиной.

2. Оказалось, что соединения $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{Cl}_2]$ почти совершенно не проводят электрического тока, но что проводимость по мере дальнейшего прибавления S'' быстро возрастает. Одновременно происходит переход к типу $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''\text{Cl}_2]$.

3. При обсуждении различных кривых проводимости выведено заключение, что наибольшая степень устойчивости присуща комплексным соединениям, образованным 1,2-дитиоэфирами. Менее устойчивы соответствующие производные 1,3- и 1,5-дитиоэфиров. Наименьшая способность к комплексообразованию приходится на долю 1,1-дитиоэфиров и в особенности дисульфидов $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R}$.

4. Все приведенные в этом исследовании факты находятся в полном согласии с координационной теорией Вернера.

Заключение.

Моносulfидные соединения платины близко аналогичны металлоаммиачным соединениям. Но при всей аналогии, изомерия платино-сульфидных комплексов отличается значительно меньшей устойчивостью и отчетливостью. Для двухвалентной платины в аммиачном ряду известны следующие четыре типа соединений:

I. $[\text{PtAX}_3]\text{Me}$ II. $[\text{Pt}_2\text{AX}_2]$ III. $[\text{Pt}_3\text{AX}]\text{X}$ IV. $[\text{Pt}_4\text{A}]\text{X}_2$

Среди платино-сульфидных же соединений были известны и точно установлены соединения $[\text{Pt}_2\text{S}'\text{X}_2]$, соответствующие II типу, и лишь некоторые указания на существование соединений IV типа $[\text{Pt}_4\text{S}']\text{X}_2$ в виде растворов, отличавшихся крайней непрочностью. Для соединений II типа, отличающихся