

О комплексных соединениях платины и палладия с органическими селенидами.

Э. Фрицман.

Металлы восьмой группы, в отличие от других групп периодической системы, обладают характернейшим свойством: резко выраженной способностью к комплексообразованию. Число таких комплексных соединений чрезвычайно велико (вероятно около 10.000). Эта область минеральной химии только недавно сделалась предметом широкого и систематического исследования, благодаря работам А. Вернера. Особенно интересны наблюдаемые здесь случаи изомерии, встречающиеся в особенности среди азотистых и отчасти сернистых соединений, главным образом платины и кобальта. Наибольший интерес в этом отношении представляют соединения металлов с аммиаком, т. е. аммиакаты. Существование характерных случаев изомерии среди последних позволило Вернеру распространить стереохимические представления и на чисто минеральные соединения и таким образом установить близкую связь между органической и неорганической областью химии. Действительно, наличие изомерии среди комплексных соединений совпадает с появлением здесь характерных черт, свойственных органическим соединениям. Выступает та же инертность к химическим превращениям, большая прочность связей, с которой удерживаются молекулы аммиака и тот же особый характер атомов галоида и кислотных остатков: они не ионизированы и чрезвычайно медленно переходят в состояние ионов, подобно галоиду при неокисленном углероде в органических соединениях. В связи с этим увеличивается аналогия и сложность соединений, число и разнообразие возможных комбинаций, наблюдаются явления замещения, изомерии, полимерии и т. д. Так, напр., число простых аммиакатов, общей формулы $MeX_n(NH_3)_m$ простирается до

двух тысяч. Это разнообразие еще увеличивается, если на место аммиака становятся различные органические, азот содержащие радикалы, как пиридина, этилендиамина, диоксимов, аминокислот и т. д.; в последних случаях возможно образование соединений с циклической связью, содержащих различные атомы и атомные группы в кольце и обладающих различной степенью устойчивости, а также образование так называемых внутренних комплексных солей (по Лею) кольчатого строения, отличающихся большой прочностью, аномальной окраской и отсутствием реакций, характерных для иона данного металла.

Аналогичные явления наблюдаются и для комплексных соединений металлов с органическими, серу содержащими радикалами. Несмотря на очень близкую аналогию с металлоаммиачными соединениями, в этой группе сульфидных образований проявляются характерные особенности, вызываемые заменой азота серой. Сера в несравненно большей степени обладает способностью вступать в различные химические соединения, чем азот, и особенно эта склонность проявляется у серы по отношению к платине, в меньшей степени к другим металлам, близким к ней. Далее органические, серу содержащие радикалы отличаются и большей подвижностью, чем соответствующие азот содержащие радикалы. Вследствие этого сульфидные комплексные соединения отличаются меньшей устойчивостью и большей способностью и склонностью к внутримолекулярным перемещениям. Поэтому группа сульфидных комплексных соединений, в особенности платины, представляет во всех отношениях чрезвычайно большой интерес, ибо возможные здесь комбинации, хотя и более сложные, должны быть более разнообразны и многочисленны. Из работ, относящихся к этому вопросу, следует упомянуть о классических исследованиях Бломстранда, Класона и в особенности Л. Чугаева, выяснившего и разрешившего многие вопросы в группе платиновых комплексных соединений.

В виду сказанного изучение комплексных соединений, образуемых солями платины, палладия и других родственных им металлов с органическими моно- и диселенидами должно представлять особый интерес, усугубляемый близкой аналогией, существующей между серой и селеном, и тем обстоятельством, что о способности селеноэфиров к комплексообразованию до сих пор известно было лишь очень немногое.

Единственное исследование, относящееся к этому вопросу, принадлежит шведскому химику Петрену, который исследовал действие этилселенида на хлороплатинит калия. Изучению этой группы комплексных соединений посвящено настоящее исследование.

Комплексные соединения платины с органическими моно- и диселенидами.

Статья I.¹⁾

Работами Х. Бломстранда²⁾ и его учеников, а затем П. Класона³⁾ было установлено, что хлороплатинит калия реагирует с двумя молекулами органических сульфидов R_2S , образуя комплексные соединения типа $PtCl_2 \cdot 2R_2S$. Обычно эти комплексы существуют в двух изомерных формах (обозначаемых как α и β), которые отличаются друг от друга рядом свойств, особенно окраской и растворимостью. Изомерная β форма отличается обычно более светлой окраской, меньшей растворимостью, большей электропроводностью и повышенной способностью атомов хлора к реагированию. β модификация в большинстве случаев может быть получена из соответствующей α модификации обработкой избытком сульфида в водном растворе и последующим упариванием. При этом присоединяются сперва две молекулы сульфида: $PtCl_2 \cdot 2R_2S + 2R_2S = PtCl_2 \cdot 4R_2S$, а во второй стадии реакции сульфид снова отщепляется. Итак мы имеем здесь дело с очень близкой аналогией с хлоридом Пейроне, который, как известно, по присоединении аммиака, дает I хлорид Рейзе, который в свою очередь, по отщеплении двух молекул аммиака образует II хлорид Рейзе. Только для сернистых соединений процесс перехода одной формы в другую происходит значительно легче, напоминая в этом отношении случай изомерных превращений диаминодинитрита платины, недавно описанный Л. Чугаевым и С. Кильтиновичем.

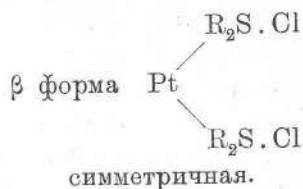
Опираясь на приведенные свойства и превращения изомерных форм $PtCl_2 \cdot 2R_2S$, давно уже были сделаны попытки дать объяснение наблюдаемой здесь изомерии, при чем исходным

1) Фактический материал ср. Z. anorg. Ch. 73. 239 (1912).

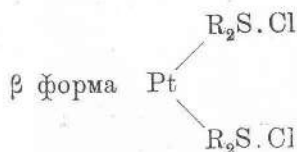
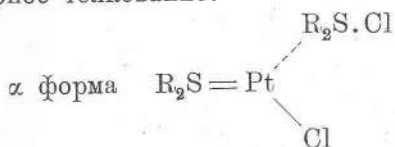
2) J. prakt. Chem. 38. 345 (1888).

3) J. prakt. Chem. 67. 1.

пунктом всегда служила такая же изомерия солей ряда Пейроне и II основания Рейзе. Бломстранд, опираясь на свою теорию цепеобразной комбинации атомов азота, серы и т. д., дает этой изомерии следующее чисто структурное объяснение:



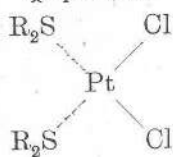
Бласон дает принципиально иное, но также чисто структурное толкование:



При этом он руководствуется здесь с одной стороны, подобно Бломстранду, аналогией между комплексными соединениями платины с органическими сульфидами и типичными платиниаками, с другой — результатами своих собственных исследований над действием меркаптанов на платоаммиакаты.

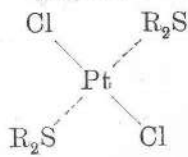
Третья формулировка принадлежит А. Вернеру и непосредственно примыкает к его известной координационной теории. Совершенно так же, как соединения ряда Рейзе и Пейроне, Вернер считает α и β модификации стереоизомерными и придает им следующие конфигурации:

форма cis

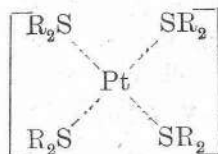


α изомер

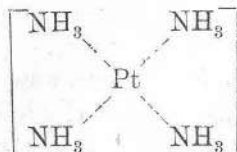
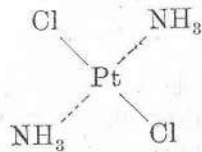
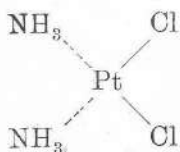
форма trans



β изомер



Cl_2

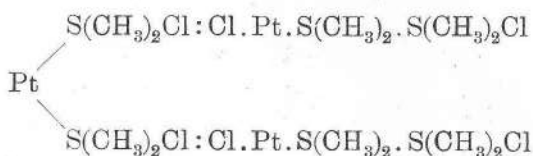


Cl_2

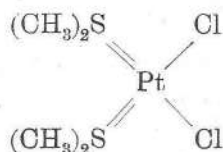
Соль Пейроне. II хлорид Рейзе.

I хлорид Рейзе.

Очень своеобразное соотношение показывают соединения двухлористой платины с простейшим тиоэфиром, диметилсульфидом $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Кроме обычных двух изомерных форм α и β , здесь выступает еще третья, γ модификация. γ изомер отличается красной окраской, отсутствием ясно кристаллической структуры и совершенной нерастворимостью. По сообщению Л. Чугаева, γ изомер при известных условиях может быть получен и в ясно образованных, хотя и микроскопических кристаллах. Энебуске, который открыл это соединение, считал его за двойное соединение двух молекул α и одной молекулы β изомера:

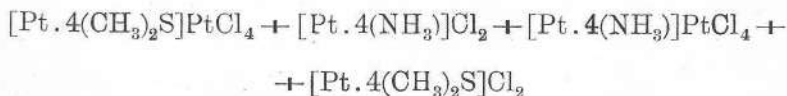


Класон на основании своих теоретических воззрений приписывает γ модификации формулу, в которой платину считает шестивалентной, тогда как она в α соединении четырехвалентна, а в β соединении двухвалентна:



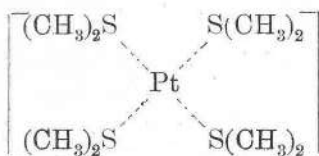
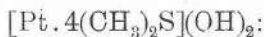
(I тип возможных здесь изомерий, который вследствие таутомерии в остальных случаях не способен к существованию).

Строение γ модификации выяснено только в последнее время Л. Чугаевым, которому удалось показать, что при взаимодействии γ модификации с I хлоридом Рейзе происходит следующее обменное разложение:



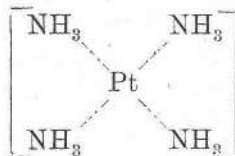
Непостоянное соединение $[\text{Pt} . 4(\text{CH}_3)_2\text{S}] \text{Cl}_2$ при этом отчасти распадается на $[\text{Pt} . 2(\text{CH}_3)_2\text{S} . \text{Cl}_2]$ и метилсульфид. Наоборот модификации α и β совершенно не изменяются при действии I соли Рейзе. Отсюда следует, что γ изомеру отвечает строение

$[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{S}]\text{PtCl}_4$, что он является аналогом зеленой соли Магнуса $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$, т. е. хлороплатинитом основания



γ изомер.

PtCl_4



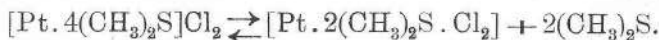
PtCl_4

соль Магнуса.

Возможность такой структуры для γ изомера отрицали Энебуске, Бломстранд и Класон на том основании, что при действии раствора $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2$ на хлороплатинит калия одновременно с γ изомером образуются и остальные два, α и β; но при этом они упустили из виду, что соединение

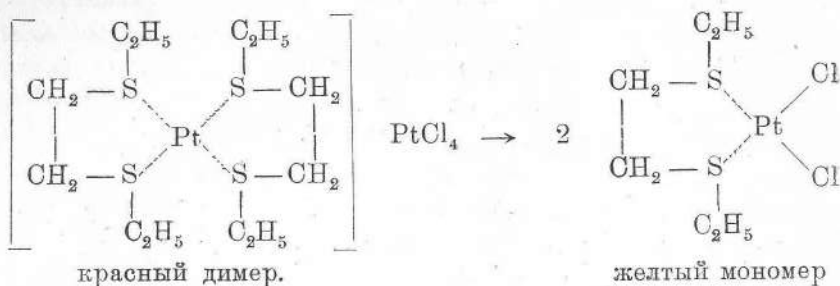


очень мало устойчиво и что в водном растворе оно легко диссоциирует, при чем образуется именно смесь α и β модификаций



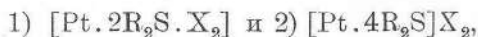
Кроме того Л. Чугаев совместно с В. Субботиным показал, что диэтилэтилендисульфид $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$, при встряхивании с раствором хлороплатинита калия, дает в качестве первого продукта взаимодействия также красную нерастворимую модификацию, которая совершенно так же, как γ хлорид Энебуске, образует с I хлоридом Рейзе зеленую соль Магнуса. Соединение это следовательно соответствует также строению $[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)]\text{PtCl}_4$. Вследствие циклической структуры комплекса в этом случае красная модификация отличается сравнительно высокой степенью устойчивости. При обыкновенной температуре, в противоположность неустойчивому хлориду Энебуске, она годами остается неизменной и

только при 136,5 происходит внезапная перегруппировка в другую растворимую мономерную модификацию.



Существование двух изомерных форм присуще соединениям платины с дисульфидами, в которых атомы серы разделены друг от друга двумя или тремя группами CH_2 , причем образование этих обеих форм наблюдается у производных не только хлористой, но и бромистой платины.

Таким образом среди платиносульфидных соединений известны соединения двух типов с двухвалентной платиной:



при чем соединения второго типа отличаются крайней непрочностью в случае нециклического строения. Соединения обоих типов существуют в виде двух изомерных форм при $\text{X} = \text{Cl}$.

В виду этих интересных явлений изомерии казалось интересным ближе изучить подобные же соотношения у аналогичных селенистых соединений.

Единственные литературные данные относительно комплексных соединений платины с органическими селенидами принадлежат Петрену¹⁾, исследования которого ограничиваются производными этилселенида $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$. Между этими последними и соответствующими сернистыми соединениями была констатирована близкая аналогия. С двуххлористой платиной этилселенид, как и этилсульфид, дает две изомерных формы, которые очень легко получаются взаимодействием хлороплатинита калия с этилселенидом и разделяются друг от друга на основании их различной растворимости. Одна из них, α модификация легко растворима, плавится при 55° и отличается

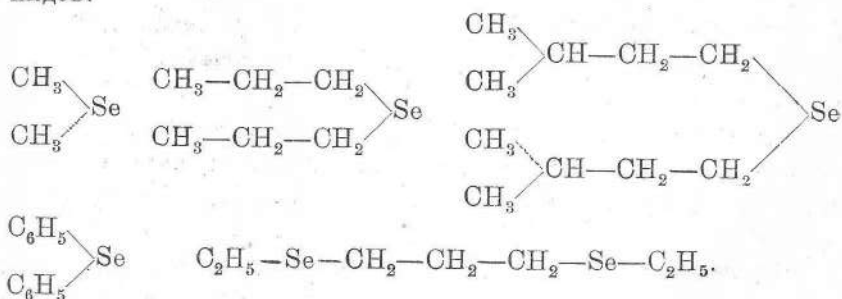
¹⁾ Z. anorg. Chem. 20. (1899). 62.

красновато-желтой окраской. Другая, β модификация, трудно растворима и представляет собою серно-желтые таблитчатые кристаллы, т. пл. которых лежит при 73° .

Изомерия обычно исчезает лишь только атомы хлора замещены какими-либо другими анионами. Подобные же явления изомерии Петрен мог установить и для смешанных соединений, содержащих сульфидный и селенидный остаток, именно для случая $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{Cl}_2$.

Исследования Петрена простираются далее на соединения четырехвалентной платины, типа $\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeX}_4$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, при котором однако случаи изомерии вовсе не наблюдались. Также не наблюдал он никакой изомерии при соединениях типа $\text{Pt} \cdot 3\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2$, а также при смешанных селенопиридиновых соединениях платины: $\text{PtPy} \cdot \text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2$.

В настоящей первой статье рассматриваются случаи изомерии, отвечающие платиновым комплексам следующих селенидов:



причем я ограничился пока соединениями состава $\text{Pt} \cdot 2\text{R}_2\text{SeX}_2$ (где X большей частью $= \text{Cl}$).

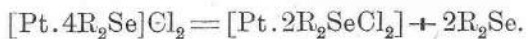
Экспериментальная часть.

Для приготовления комплексных соединений платины состава $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se}$ я придерживался обычно следующих условий.

1 мол. K_2PtCl_4 в 4% водном растворе при обыкновенной температуре встряхивались с 2 мол. R_2Se , пока раствор хлороплатинита калия совершенно не обесцветится. При этом главным образом образовывался α -изомер, по большей части с примесью некоторого количества β модификации. Для приготовления этой последней 1 мол. K_2PtCl_4 в 4% водном растворе

смешивалась с 4 мол. R_2Se , нагревалась в хорошо закупоренной склянке на водяной бане при температуре $70-75^\circ$, причем все переходило в раствор. После получасового нагревания и встряхивания охладившийся раствор подвергался испарению в чашке под уменьшенным давлением над хлористым кальцием и кусочками параффина или резины, при чем остаются β изомер и KCl , последний удаляется хорошей промывкой дистиллированной водой. Чистые продукты должны быть почти совершенно без запаха. В противном случае в них содержится еще немного селенида, который нужно удалить промывкой. В этой реакции сначала получается соединение аналогичное соли I основания Рейзе:

$[Pt. 2R_2Se. Cl_2] \rightarrow 2R_2Se = [Pt. 4R_2Se]Cl_2$, которое диссоциирует с образованием β модификации:



Этот способ получения β изомера совершенно аналогичен подобному же способу, известному для комплексных соединений, образуемых тиоэфирами.

Прежде чем приступить к обзору результатов, полученных при исследовании отдельных соединений, остановимся вкратце на методах, примененных при анализе веществ, содержащих Pt и Se .

Определение платины производится следующим образом. Вещество (около 0,1 гр.), отвешенное в тигле Розе, смачивается одной каплей серной кислоты и нагревается чрезвычайно осторожно на т. наз. сберегательном пламени (во избежание разбрызгивания). По окончании разложения вещества, избыток серной кислоты удаляется упариванием и тигель обычным путем прокаливается в течение получаса в струе водорода (первые 5 мин. на обыкновенной бунзеновской горелке, а затем на меккеровской — до исчезновения голубой селеновой окраски пламени). При этом селен выделяется в виде H_2Se и остающаяся в тигле платина может быть прямо взвешена (по охлаждении в эксиккаторе). Разница с теорией обычно составляет менее 0,1%¹⁾.

1) Без серной кислоты цифры анализа бывают слишком низки вследствие летучести комплекса; больше 1 капли на 0,1 гр. вещества не нужно, лишь бы только все количество вещества было смочено.

Определение селена. Отвешенное количество вещества помещают в длинную (20 см.) пробирку (лучше всего из прозрачного кварца), поставленную наклонно на песчаную баню, прибавляют царской водки и кипятят в течение нескольких часов, при чем испаряющаяся царская водка постоянно возобновляется новой. По окончании разложения жидкость упаривают до очень малого объема, причем следует обратить внимание на то, чтобы случайно приставшее к стенкам вещество не разлагалось. Потом прибавляют около 10 кб. см. воды и в случае надобности усредняют избыток кислоты небольшим количеством щелочи (реакция может быть слабо кислой). К полученному раствору, который должен быть совершенно прозрачным, прибавляют пару кб. см. горячего насыщенного раствора гидразинсульфата и нагревают в течение некоторого времени, пока вся платина и селен не осядут в виде грубого хлопьевидного осадка. Последний собирают на взвешенный фильтр или в тигель Гуча, промывают горячей водой, сушат при 100° и взвешивают. В результате получают общий вес платины и селена. Если прокалить осадок в струе водорода при выше упомянутых условиях и взвесить оставшуюся платину, то получается содержание селена по разности. Определение селена дает в общем менее удовлетворительные результаты, чем определение платины.

Определение углерода и водорода произведено сжиганием вещества в струе кислорода, только со смесью окиси меди и хромовокислого свинца и со серебряной спиралью.

Соединения метилселенида $(\text{CH}_3)_2$

При встряхивании 1 мол. K_2PtCl_4 с 2 мол. метилселенида при обыкновенной температуре, сразу образуется желтый осадок и реакция заканчивается примерно по истечении 20 мин. Осадок тщательно промывается водой и высушивается между фильтровальной бумагой. Полученный продукт очень мало или почти нерастворим в эфире, спирте, бензоле, толуоле, ацетоне, в хлороформе растворяется отчасти. Растворимая часть кристаллизуется из хлороформа в виде оранжево-красных шестигранных табличек; нерастворимая часть серно-желтого цвета и видимо аморфна. Оба вещества плавятся при 163° — $163,5^{\circ}$ с разложением. Приблизительно при 158° окраска становится немного темнее, и при плавлении делается темно-бурой. Как

будет видно из дальнейших аналитических данных, оба соединения изомерны и отвечают составу $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$.

В растворимой части, судя по способу образования и по свойствам (этой порции), преобладает α модификация. Она легко перекристаллизовывается из хлороформа и выделяется из этого растворителя в виде хорошо образованных шестигранных табличек оранжево-красной окраски. При 25° растворимость ее следующая (в гр. вещества на 100 гр. растворителя):

Растворитель.	Хлороформ.	Ацетон.	Толуол.	Метилловый спирт.	Этил. эфир.
Растворимость.	10,5	2,0	1,3	0,4	0,14.

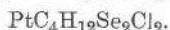
Изомерная β модификация образуется большей частью одновременно с α формой и содержится в трудно растворимой части упомянутого сырого продукта. Ее получают в чистом виде взаимодействием 1 мол. α соединения (или смеси обоих изомеров) с 2 мол. метилселенида или 1 мол. K_2PtCl_4 с 4 мол. $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$. Она представляет собою микрокристаллическую, серно-желтую массу, почти нерастворимую в обычных органических растворителях, т. пл. $163\text{--}163,5^\circ$. При смесях α и β изомеров в различных пропорциях т. пл. остается неизменной и должна быть рассматриваема как точка перехода из одной формы в другую. При нагревании β соединения в хлороформе, часть вещества переходит в раствор и после кристаллизации получают серно-желтые и оранжево-красные кристаллы.

С другой стороны и α модификация при повторных перекристаллизациях из хлороформа переходит в β изомер. Это превращение легко проследить, если исходить из больших отобранных кристаллов α соединения. Явление следовательно обратимо и взаимная перегруппировка обоих изомеров протекает еще легче, чем при соответствующих сернистых соединениях. Каждая модификация сама по себе стремится к известному состоянию равновесия. Скорость превращения в высокой степени зависит от малейших загрязнений примененного растворителя, так что при применении хлороформа различного происхождения достигаются часто противоположные результаты относительно количественных соотношений α и β модификаций.

Анализы тщательно очищенных препаратов дали следующие результаты:

α соединение:

0,10295 гр. вещества дали	0,0415 гр.	Pt.
0,1860 гр.	" "	0,1362 гр. Pt + Se и 0,0749 гр. Pt.
0,1539 гр.	" "	0,0566 гр. CO ₂ и 0,0335 гр. H ₂ O.



Вычислено Pt 40,29 Se 32,64 C 9,92 H 2,48

Найдено. Pt 40,31 Se 32,95 C 10,03 H 2,42

β соединение:

0,1205 гр. вещества дали	0,0483 гр.	Pt.
0,1975 гр.	" "	0,1442 гр. Pt + Se и 0,0790 гр. Pt.
0,1901 гр.	" "	0,0700 гр. CO ₂ и 0,0419 гр. H ₂ O.

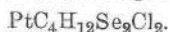


Вычислено. Pt 40,29 Se 32,64 C 9,92 H 2,48

Найдено. Pt 40,03 Se 33,01 C 10,04 H 2,45

Растворимость α модификации дала возможность сделать определение молекулярного веса, которое было проведено по криоскопическому методу в растворе бромформа, и в результате получен обыкновенный молекулярный вес, соответствующий формуле $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$:

0,442 гр. вещества в 38,655 гр. растворителя дали 0,33° депрессии.

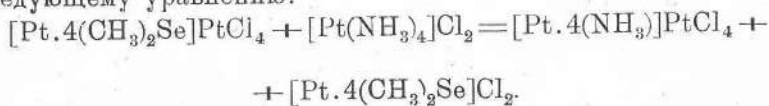


Вычислено $M = 484$.

Найдено $M = 498$.

Если провести получение комплексного соединения при возможно низкой температуре и позаботиться о том, чтобы тщательно промытый сырой продукт исследовать непосредственно после его образования, то легко установить следы третьей γ модификации. Однако едва ли возможно выделить ее в чистом состоянии, так как она даже при обыкновенной температуре с чрезвычайной быстротой переходит в смесь двух других модификаций. Во всяком случае, если вышеупомянутым образом свежее полученный осадок немного грязноватого цвета (не чисто желтого), после тщательной промывки холодной водой, обработать водным раствором I хлорида Рейзе $[\text{Pt}4(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$, то обра-

зуется зеленая Магнусова соль, судя по аналогии, согласно следующему уравнению:



Непостоянное соединение $[\text{Pt}.4(\text{CH}_3)_2\text{Se}]\text{Cl}_2$ распадается при этом отчасти на $[\text{Pt}.2(\text{CH}_3)_2\text{Se}. \text{Cl}_2]$ и на $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, что тотчас заметно по появлению интенсивного запаха метилселенида. Полученная Магнусова соль установлена по реакции с AgNO_3 (образование мясокрасной серебрянной соли Ag_2PtCl_4) и следующим анализом:

0,1818 гр. вещества дали 0,0849 гр. Pt.

$\text{PtN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$.

Вычислено Pt 65,00

Найдено Pt 64,41.

Контрольные пробы с чистыми α и β соединениями дали при действии хлорида I основания Рейзе отрицательные результаты. Осадок γ изомера, долго стоявший или обработанный органическими растворителями, не дает зеленой окраски, что указывает на то, что γ форма очень непостоянна в растворах, и даже в сухом состоянии очень легко перегруппировывается. При очень лабильной природе этой модификации, не удалось установить ее содержание в сыром осадке. Следующие анализы, произведенные с свежее приготовленным осадком, во всяком случае доказали, что ему следует приписать тот же состав $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, что и обоим другим изомерам.

Анализ свежее приготовленного осадка:

1. 0,1000 гр. вещества дали 0,0402 гр. Pt

2. 0,1000 гр. " " 0,0403 гр. Pt.

$\text{PtC}_4\text{H}_{12}\text{Se}_2\text{Cl}_2$.

Выч. Pt 40,29

Найд. Pt 40,20 и 40,30.

В общем, следовательно, составу $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ соответствуют три изомерные формы α , β , γ , образование и свойства которых представляют очень близкую аналогию с соответствующими сернистыми соединениями. На основании координационной теории Вернера обоим мономерным модификациям

α и β соответствует формула $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SeCl}_2]$, γ модификации же — димерная $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{Se}][\text{PtCl}_4]$ (ср. далее заключение).

Соединение $\text{Pt}(2\text{Me}_2\text{Se})\text{Br}_2$ получено из 1 мол. бромоплатинита калия и 2 мол. метилселенида. Реакция идет очень быстро и заканчивается в течение 3—5 мин.; образуется грязно-желтый осадок, который труднее растворим в хлороформе, чем соответствующий хлорид; кристаллизация дала красные кристаллы, которые плавятся при 171° с разложением. При обработке избытком селенида он остается без изменения, из чего следует, что здесь существует только одна форма.

Анализ кристаллов дал:

0,1000 гр. вещества дали 0,0339 гр. Pt.

$\text{PtC}_4\text{H}_{12}\text{Se}_2\text{Br}_2$.

Вычислено Pt 34,03.

Найдено Pt 33,90.

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в растворе бромойформа:

0,493 гр. вещества в 33,619 гр. растворителя дали $0,37^\circ$ депрессии.

$\text{Pt C}_4\text{H}_{12}\text{Se}_2\text{Br}_2$. Вычислено $M = 573$.

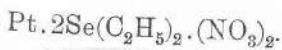
Найдено $M = 571$.

Соединения этилселенида $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$.

Оба изомера, соответствующие формуле $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ как упомянуто выше, получены впервые Петреном. Данные этого автора вполне подтвердились.

α изомер представляет собою длинные призматические иглы от желтой до красной окраски. Т. пл. 55° . Легко растворим в эфире, спирте, бензоле и хлороформе. С азотно-кислым серебром 1 атом хлора реагирует легче, чем второй.

β изомер образует светло-желтые призмы или таблички, т. пл. 73° ; легко растворим в хлороформе, теплом спирте, почти нерастворим в эфире. С азотнокислым серебром дает нитрат



Реакция между 1 мол. хлороплатинита калия и 2 мол. этилселенида протекает немного медленнее, чем при метилселениде,

и требует примерно 25—30 мин. для своего окончания. В качестве продукта реакции получают в зависимости от температуры и условий концентрации либо α модификацию, либо смесь α и β . Свеже полученный осадок не дает с I хлоридом Рейзе зеленой окраски, следовательно γ соединения здесь не образуется.

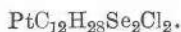
Соединения пропилселенида $(C_3H_7)_2Se$.

При встряхивании 2 мол. нормального пропилселенида с 1 мол. хлороплатинита калия, лишь спустя некоторое время, образуется осадок и реакция заканчивается примерно в течение 1 часа. Вначале образуется комочек вязкой консистенции, который при охлаждении постепенно затвердевает и может быть затем отжат между листами пропускной бумаги. Таким путем удаляется маслянистая примесь и получается неясно кристаллическая масса, которая легко растворима в большинстве органических растворителей (спирт, эфир, хлороформ и т. д.) и лучше всего может быть перекристаллизована из метилового спирта. Таким путем можно получить очень крупные, великолепно образованные индивидуумы красной окраски. Т. пл. $42,5-43^\circ$ (без разложения). Соединение это очевидно представляет собою α -модификацию. Различные попытки, принятые с целью получения другой модификации, до сих пор остались безрезультатными.

Анализ кристаллов дал:

0,1000 гр. вещества дали 0,0327 гр. Pt.

0,1884 гр. " " 0,1678 гр. CO_2 и 0,0814 гр. H_2O .



Вычислено Pt 32,72 C 24,16 H 4,70.

Найдено Pt 32,70 C 24,29 H 4,80.

Определение молекулярного веса в бромоформе по криоскопическому методу:

0,485 гр. вещества в 38,094 гр. растворителя дали $0,31^\circ$ депрессии.



Выч. M = 596

Найд. M = 591.

Нормальный бутилселенид дает с хлороплатинитом калия темный маслообразный продукт, трудно очищаемый и потому дальше не исследованный.

Соединения изоамилселенида $(C_5H_{11})_2Se$.

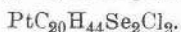
При встряхивании изоамилселенида с раствором хлороплатинита калия образуется оранжево-красный осадок, сперва вязкой, затем зернистой консистенции. Реакция, соответственно высшему молекулярному весу селенида, протекает гораздо дольше, чем для низших гомологов: около 7 часов. Свеже полученный осадок остается индифферентным к I хлориду Рейзе, из чего можно вывести заключение об отсутствии γ хлорида в осадке. Так как вещество чрезмерно легко растворимо в хлороформе, то для кристаллизации применен эфир. При этом сырой продукт распался на две части: в легко растворимую и нерастворимую. Обе составные части имели один и тот же состав $PtCl_2 \cdot 2(C_5H_{11})_2Se$.

Легко растворимое соединение, представляющее собою α модификацию, лучше всего перекристаллизовывается из метилового спирта или смеси эфира и спирта. Оно представляет собою большие чешуйчатые таблички красновато-желтой окраски, плавящиеся при $97-97,5^\circ$ (без разложения).

Часть, нерастворимая в эфире, соответствующая вероятно β модификации, образует неясную кристаллическую массу светло-желтой окраски с т. пл. $115-116^\circ$. Легко растворима в хлороформе, при чем не переходит в другую α модификацию. Такой переход совершается между тем при кипячении хлороформенного раствора. До сих пор не удавалось перевести обычным порядком α модификацию в β изомер. Также и при взаимодействии изоамилселенида с хлороплатинитом калия в большинстве случаев образуется только одно α -соединение.

. Анализы обоих изомеров:
 α -формы.

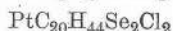
0,1000 гр. вещества дали	0,0275 гр. Pt.	
0,1644 гр. " "	0,2050 гр. CO_2 и 0,0913 гр. H_2O	
0,1350 гр. " "	0,0673 гр. Se + Pt и 0,0373 гр. Pt.	



Вычислено	Pt 27,54	Se 22,31	C 33,90	H 6,21,
Найдено	Pt 27,50	Se 22,22	C 34,00	H 6,17.

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в бромформе:

0,5258 гр. вещества в 38,7623 гр. растворителя дали 0,265° депрессии.



Вычислено $M = 708$. Найдено $M = 737$.

β -формы.

0,1000 гр. вещества дали 0,0276 гр. Pt

0,1438 гр. " " 0,0716 гр. Pt + Se и 0,0397 гр. Pt

0,1733 гр. " " 0,2144 гр. CO_2 и 0,0975 гр. H_2O .

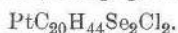


Вычислено Pt 27,54 Se 22,31 C 33,90 H 6,21.

Найдено Pt 27,60 Se 22,19 C 33,74 H 6,25.

Определение молекулярного веса криоскопическим путем в бромформе:

0,404 гр. вещества дали в 33,440 гр. растворителя 0,225° депрессии.



Вычислено $M = 708$.

Найдено $M = 773$.

Соединения фенилселенида $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$.

Смешение 2 мол. фенилселенида с 1 мол. хлороплатинита калия дало оранжево-красный осадок. После 15 мин. встряхивания раствор еще не был обесцвечен, даже 20 час. спустя было заметно еще слабое окрашивание. Осадок промыт водой, спиртом и эфиром, отжат между фильтровальной бумагой и таким образом освобожден от избытка селенида. И в этом случае можно было при помощи хлороформа достигнуть разделения сырого продукта на 2 части, которые отличаются друг от друга различной растворимостью и окраской. Легче растворимая часть, вероятно соответствующая α -модификации, кристаллизуется в красных кристаллах с т. пл. 180°; трудно растворимая часть гораздо более светло окрашена и вероятно соответствует β модификации. Ее т. пл. при 178—179°. Обе формы почти нерастворимы в эфире и спирте.

Анализ дал следующее:

α -форма:

0,1230 гр. вещества дали 0,03265 гр. Pt.

0,1567 гр. " " 0,2265 гр. CO_2 и 0,0409 гр. H_2O .



Выч. Pt 26,64 C 39,35 H 2,73

Найд. 26,54 C 39,42 H 2,90.

β-форма.

0,1184 гр. вещества дали 0,0802 гр. Pt
0,1632 гр. " " 0,2346 гр. CO₂ и 0,0437 гр. H₂O.

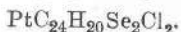


Вычислено Pt 26,64 C 39,35 H 2,73.

Найдено Pt 26,63 C 39,20 H 2,97.

Определение молекулярного веса α-формы в бромоформе криоскопическим путем:

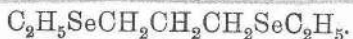
0,362 гр. вещества в 35,814 гр. растворителя дали 0,21° депрессии,



Вычислено M = 732

Найдено M = 703.

Соединения диэтилтриметилендиселенида.



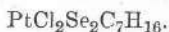
1 мол. хлороплатинита калия при встряхивании с 1 мол. диэтилтриметилендиселенида довольно быстро дает красный осадок, который при обработке хлороформом распадается на 2 части: 1) в хлороформе растворимая часть, светло-желтой окраски; может быть получена из 1 мол. хлороплатинита калия и 2 мол. диселенида при нагревании на водяной бане до 70°, т. пл. 176,5°. 2) В хлороформе нерастворимая часть, грязновато-желтого цвета, переходящий в коричневый, видимо аморфная, нерастворимая в органических растворителях. Ее т. пл. лежит также при 176°—176,5°. В противоположность светло-желтой модификации, этот второй изомер реагирует с I хлоридом Рейзе, с образованием зеленой соли Магнуса. При нагревании в сухом состоянии он легко изомеризуется при температуре около 110° в светло-окрашенную модификацию.

Анализ

Светлой модификации:

0,1000 гр. вещества дали 0,0372 гр. Pt.

0,1548 гр. " " 0,0925 гр. CO₂ и 0,0453 гр. H₂O.



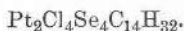
Выч. Pt 37,21 C 16,04 H 3,05

Найд. Pt 37,20 C 16,29 H 3,25.

Красной модификации:

0,1000 гр. вещества дали 0,03725 гр. Pt.

0,1479 гр. " " 0,0878 гр. CO₂ и 0,0437 гр. H₂O.

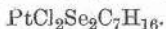


Выч. Pt 37,21 C 16,04 H 3,05

Найд. Pt 37,25 C 16,19 H 3,28.

Определение молекулярного веса светлой модификации в бромоформе по криоскопическому методу.

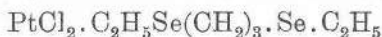
0,2268 гр. вещества в 35,9700 гр. растворителя дали 0,17° депрессии.



Выч. M = 524.

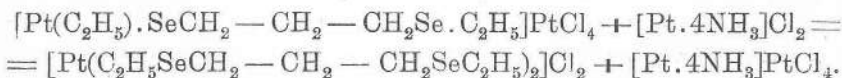
Найд. M = 536.

Светлая, легко растворимая форма следовательно обладает простым молекулярным весом, соответственно формуле



и судя по способу образования, она по всем вероятностям представляет собою α модификацию.

В нерастворимом изомере напротив мы имеем очевидно аналог зеленой соли Магнуса, т. е. γ модификацию, что прежде всего доказывается его взаимодействием с хлоридом I основания Рейзе:



Заключение.

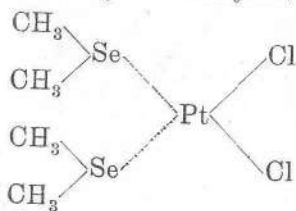
Из вышеприведенных фактов прежде всего следует, что изомерные соотношения при селенорганических соединениях платины состава $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se}$ показывают полную аналогию с теми, которые были найдены К. Бломстрандом, П. Класоном, Л. Чугаевым и В. Субботиным для соответствующих сернистых соединений. В большинстве случаев комплексные соединения выше приведенного состава существуют, как уже установил Петрен для этилового ряда, в двух формах, которые большей частью довольно резко отличаются своей растворимостью, т. пл. и окраской. Одна форма, которая на основании аналогий — названа α-модификацией, обычно может быть получена по

тому же методу, что и α формы соответствующих сернистых соединений. Она характеризуется сравнительно более легкой растворимостью и более темной окраской, большей частью красной или желто-красной. Другая форма, β модификация, характеризуется более светлой, (в большинстве случаев желтой) окраской и трудной растворимостью. Она может быть получена, хотя бы в некоторых случаях, из α формы, а именно путем обработки избытком селенида, с которого зафиксируются 2 мол: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se} + 2\text{R}_2\text{Se} = \text{PtCl}_2 \cdot 4\text{R}_2\text{Se}$, и последующим отщеплением $2\text{R}_2\text{Se}$: $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{R}_2\text{Se} = \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se} + 2\text{R}_2\text{Se}$.

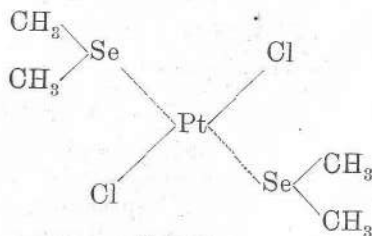
Эти свойства, а также способы образования очень напоминают не только соответствующие соотношения при сернистых соединениях $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$, но и таковые при изомерных платинаках $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Если поэтому мы хотим выразить предполагаемое строение вышеописанных селенистых соединений, то ничего другого не остается, как только руководствоваться этой аналогией. Недавно вопрос о строении комплексных платиновых оснований подробно рассмотрен Л. Чугаевым ¹⁾ в критическом очерке, при чем автор приходит к выводу, что в настоящее время наилучшим способом выражения для всего сюда относящегося фактического материала является координационная теория А. Вернера.

Согласно этой теории, α и β модификации аммиачных и сернистых платиновых оснований, как уже упомянуто в начале настоящей статьи, рассматриваются с стереохимической точки зрения, как цис- и транс-конфигурации. Применяя это положение и к платиновым соединениям органических селенидов, мы получим следующие структурные картины:



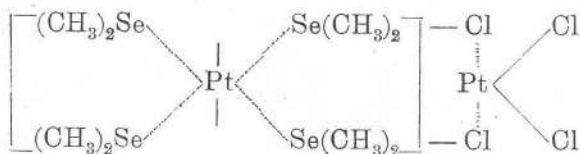
α форма
цисмодификация



β форма
трансмодификация.

¹⁾ Л. Чугаев. О химическом строении комплексных соединений. СПб. 1910 г.

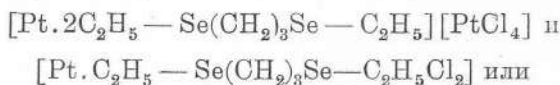
Аналогия между платино-сернистыми и платино-селенистыми соединениями простирается еще дальше. Так можно было установить для платино-селенистых комплексов появление соли Магнуса: а именно так же, как при соответствующих сернистых соединениях, для первого члена гомологического ряда. Этой соли с 2 комплексными ионами мы должны, согласно координационной теории, приписать формулу



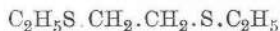
С тем же типом соли Магнуса мы встречаемся далее при производных диселенида $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{C}_2\text{H}_5$ и притом здесь эта соль, в связи с ее кольчатой структурой, отличается большей степенью постоянства, чем в метиловом ряду, и опять в полной аналогии с соответствующими сернистыми соединениями¹⁾.

С другой стороны мономерное производное диэтилтриметилendisеленида (как и при соответствующем дисульфиде) существует только в виде одной модификации, как и следует ожидать по теории Вернера для таких соединений кольчатого строения²⁾.

На основании этих соотношений обоим платиновым соединениям диселенида приписываются формулы:

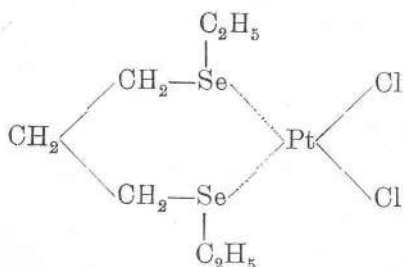
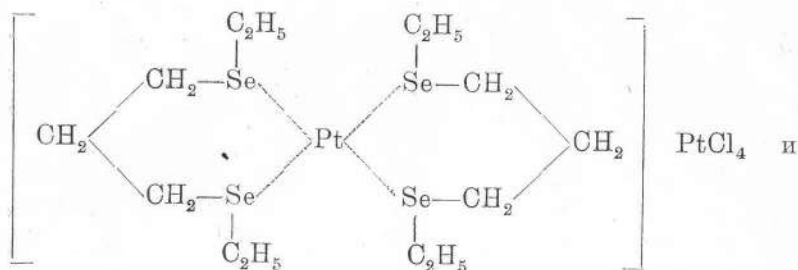


1) Для платинового соединения диэтилендисульфида



это уже установлено Л. Чугаевым и В. Субботиним. Бер. 43 (1910). 1200. В последнее время совершенно подобные соотношения найдены в нашей лаборатории И. Беневоленским для соединения $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (частное сообщение Л. Чугаева).

2) Вследствие тех же причин и платосоединения диаминов, напр., этилендиамина, и пропилендиамина $[\text{Pt} \cdot \text{En} \cdot \text{Cl}_2]$, $[\text{Pt} \cdot \text{Pn} \cdot \text{Cl}_2]$ и т. д. существуют только в виде одной модификации, как это давно известно из прекрасных работ С. Иергенсена и А. Вернера.



Несмотря на такую далеко простирающуюся аналогию, которая, как мы видели, существует между селенистоорганическими и сернистоорганическими комплексными соединениями платины, при сравнении обоих рядов соединений выступают также известные различия, на которые мы сейчас укажем.

Хотя платиносульфидные соединения уже показывают гораздо большую неустойчивость в сравнении с платиниаками, у селенистых комплексов способность взаимного перехода изомерных форм выступает в гораздо более сильной степени. Так напр., форма метилселенистого соединения $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ способна существовать только очень короткое время (несколько часов), тогда как соответствующее сернистое соединение может сохраняться в течение нескольких месяцев. Вероятно этой же причине следует приписать то обстоятельство, что для пропилселенида изомерной β формы совершенно нельзя было получить.

В известной связи с этой неустойчивостью платиноселенистых соединений находится и их сравнительно очень большая скорость образования из хлороплатинита калия и соответствующего селенида.

Вообще говоря, атом селена отличается большей подвижностью в сравнении с атомом серы и из этого положения легко выводятся характерные свойства селенидов и платиноселенистых комплексов.

Считаю своим приятным долгом выразить здесь свою глубокую благодарность проф. Л. А. Чугаеву за предоставленную мне по моей просьбе тему для самостоятельной разработки (отчет изд. Общества Х. С. Леденцова. Стр. 16. Москва 1913 г.) и за живой интерес к этой работе: она послужила наилучшим средством для ознакомления с предстоявшей мне с Л. А. совместной научной деятельностью в его лаборатории, в совершенно новой для меня области, и явилась основанием к моим дальнейшим исследованиям.

Комплексные соединения палладия с органическими
моно- и диселенидами.

Статья II.

Металл палладий в восьмой группе занимает среднее место в третьем вертикальном столбце между никкелем и платиной и является наиболее электроположительным в группе платиновых металлов. Как все элементы восьмой группы, и палладий обладает резко выраженной способностью к комплексообразованию. Для палладия до сих пор установлены три основных типа соединений, соответствующих таковым платины: двухвалентного палладия PdX_2 , K_2PdX_4 , $[\text{Pd} \cdot 4(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$; трехвалентного PdCl_3 , и четырехвалентного PdCl_4 , K_2PdCl_6 .

Тип соединений, соответствующих трехвалентному палладью, является очень малоустойчивым, как и в платиновом ряду и о нем мало известно. Что касается соединений четырехвалентного палладия, то они легко восстанавливаются в закисные и почти неизвестны, в то время как производные четырехвалентной платины отличаются большим постоянством. Так напр. PdCl_4 неизвестен в чистом состоянии и существует только временно в кислом растворе, постепенно переходя в PdCl_2 . Зато более постоянны комплексные соединения, как напр., K_2PdCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, хотя соответственные бромистые и иодистые производные пока не получены¹⁾; кроме того изучены некоторые пиридиновые основания, напр. $[\text{Pd} \cdot \text{Py}_2]\text{Cl}_4$ ²⁾. Во-

¹⁾ A. Smith и D. Wallace. Z. anorg. Chem. 6. 830 (1894).

²⁾ A. Rosenheim и Th. Maass. Z. anorg. Chem. 18. 331 (1898); Deville и Debray. C. R. 86. 926.

обще соединения типа окиси палладия тоже сравнительно мало устойчивы.

Наиболее постоянными являются соединения двухвалентного палладия; они показывают полную аналогию с соответствующими соединениями двухвалентной платины по составу и по многим свойствам, и большею частью изоморфны с последними. Так как наиболее характерными являются аммиакаты и близкие к ним соединения с аминами, то на них легче всего проследить эту аналогию. Для палладиевых аммиакатов мы имеем следующий ряд производных:

I $[\text{Pd} \cdot 4(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ II $[\text{Pd} \cdot 2(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$ III $[\text{Pd} \cdot \text{Cl}_4](\text{NH}_4)_2$.
тип: I соли Рейзе. II соли Рейзе. Хлоропалладита.
и Пейроне.

Переход от I типа к II совершается легко, а от II к III — только при энергичном действии соляной кислоты, тогда как в платиновом ряду отщепление аммиака всюду происходит с трудом. Это указывает на менее прочную связь между палладием и аммиаком. Хотя соотношения у названных палладиево-аммиачных соединений те же, как у соответственных платиновых, но существование изомерий в группе солей II основания Рейзе и Пейроне для палладия точно не установлено, есть только неопределенные указания в старой работе у Мюллера¹⁾. Далее в ряду аминовых соединений палладия отсутствуют соли типа Клеве $(\text{Pd}3\text{aX})\text{X}$ и типа Коссы $(\text{Pd}\text{aX}_3)\text{M}$. По этой же причине и циклические комплексные соединения, образуемые этилендиамином (1,2) с палладием, менее устойчивы, чем соответствующие платиновые.

Такая неясность и отсутствие ряда промежуточных и изомерных форм в палладиевом ряду, несмотря на аналогию с платиновым рядом, объясняется, как выше упомянуто, менее прочной связью группы аммиака, амина и др. с палладием. Отсюда следует, что палладиевые комплексные соединения вообще менее устойчивы, чем платиновые. Если же обратиться к сульфидным комплексным соединениям палладия, то в их ряду вообще нельзя ожидать случаев изомерии и полимерии, так как

¹⁾ Lieb. Ann. 86. 341 (1853).

уже среди платиновых сульфидных соединений проявляется некоторая неопределенность и неустойчивость в явлениях изомерии. Действительно работы Арделля¹⁾, Филлипса²⁾ и Чугаева³⁾ установили для палладиево-сульфидных соединений аналогию с соответственными соединениями двуатомной платины, полное отсутствие изомерных и димерных форм и меньшую устойчивость и прочность.

В виду же большей подвижности атома селена в сравнении с таковой атома серы мы имеем еще меньше оснований ожидать каких либо явлений изомерии среди селенистых комплексных соединений палладия, которые должны быть менее устойчивы чем соответствующие сульфидные. Выяснению этого вопроса и подтверждению нашего предположения посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть.

I. Хлористые соединения $\text{Pd} \cdot 2\text{R}_2\text{SeCl}_2$.

Для получения комплексных соединений двухвалентного палладия с селеноэфирами R_2Se был применен обычный метод: 1 мол. хлоропалладита калия или аммония в 6% водном растворе взбалтывается с 2 мол. селеноэфира при обыкновенной комнатной температуре до полного обесцвечивания раствора хлоропалладита калия. Реакция протекает для различных эфиров с различной скоростью, в зависимости от органического радикала при атоме селена, как видно будет в дальнейшем. Полученный осадок тщательно промывался водой до полного удаления хлористого калия или аммония и затем перекристаллизовывался из соответствующих органических растворителей. Попытки получения β модификации путем смешения 1 мол. хлоропалладита калия в 6% водном растворе с 4 мол. селеноэфира и последующего нагревания на водяной бане до 70° в хорошо закупоренной банке, всегда давали отрицательный результат: получался продукт, совершенно идентичный с первым. То же самое наблюдалось и при применении другого ме-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 14. 143. Reper. (1896).

²⁾ Am. Sob. 23. 250 (1901).

³⁾ См. мою монографию „О сульфидных соединениях платины и палладия. Работы Л. Чугаева“.

тогда: при смешении раствора селенистопалладиевого комплекса с избытком соответствующего селенозфира в водной среде и с последующим нагреванием.

Что касается методов анализа селенистопалладиевых комплексных соединений, то к последним вполне применимы те данные, которые приведены мною в первой статье относительно платиновых соединений, но только с некоторыми видоизменениями.

Определение палладия. Отвешенное в тигле Розе вещество смачивается каплей серной кислоты и очень осторожно нагревается на маленьком пламени (во избежание разбрызгивания) до полного разрушения органических радикалов, содержащихся в комплексе; после этого выпаривают всю серную кислоту, присоединяют к тиглю крышку и трубку, и прокаливают на паяльной горелке в струе водорода в течение 30 мин. до полного исчезновения синей окраски пламени горящего селенистого водорода; затем сразу прекращают ток водорода, лишь только отнимают горелку, и оставляют охлаждаться на воздухе, или лучше в струе азота. Остающийся в тигле металлический палладий взвешивается.

Определение селена и палладия. Навеска вещества насыпается в коническую колбу (150 куб. см.) из неенского стекла; в нее вливают 25 куб. см. азотной кислоты 1,4, прикрывают часовым стеклом и помещают на песчаной бане. Жидкость доводят до кипения, при чем она медленно упаривается почти досуха; тогда снова приливают последовательно два раза по 25 куб. см. царской водки, потом прибавляют воды и упаривают, пока не получится нейтральный раствор, в котором все должно быть растворено без остатка (иначе органический радикал еще не разрушен). К нейтральному кипящему раствору приливают постепенно, при помешивании, горячий раствор гидразинсульфата или хлорида. Осаждаются палладий и селен, которые в горячем состоянии отфильтровываются на взвешенном фильтре (взвешивание в цилиндрике с крышкой, высушенном вместе с фильтром при 110°). Осадок сушится в течение не более 1 ч. при 110°, чтобы избежать окисления селена, и взвешивается при тех же условиях, как фильтр. Получается общий вес палладия и селена. Далее этот осадок с фильтром помещают в тигель Розе и поступают, как указано при определении палладия.

Определение углерода и водорода производилось сжиганием вещества в струе кислорода над смесью окиси меди и хромовокислого свинца в присутствии серебряной спирали.

Криоскопические определения молекулярного веса производились в бензольном растворе.

1. Соединение метилселенида $(CH_3)_2Se$.

$PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2Se$. Реакция между хлоропалладитом калия и метилселенидом протекает моментально. Полученный осадок промыт и перекристаллизован из хлороформа: оранжево-красные кристаллы с т. пл. 127—128°. Соединение немного растворимо в метиловом и этиловом спирте, лучше в ацетоне; легко растворимо в бензоле, толуоле, ксилоле и особенно хорошо в хлороформе. Анализ и определение молекулярного веса дали

Навеска	0,1529 гр. : 0,1021 гр. Pd + Se и 0,0411 гр. Pd.
"	0,1572 гр. : 0,0695 гр. CO_2 и 0,0440 гр. H_2O
"	0,3359 гр. в 12,6033 гр. бензола: депрессия 0,33°.

Для формулы $PdCl_2Se_2C_4H_{12}$.

Найдено	%: 26,88 Pd; 39,89 Se; 12,05 C; 3,11 H; M = 403.
Вычислено	%: 26,94 " ; 40,00 " ; 12,12 " ; 3,03 " ; M = 396.

2. Соединение этилселенида $(C_2H_5)_2Se$.

$PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2Se$. Реакция образования протекает здесь так же моментально, как при метиловом производном. Промытый осадок перекристаллизован из спирта: оранжево-красные кристаллы с т. пл. 45°. В выше упомянутых органических растворителях лучше растворимо, чем соответствующее метиловое производное. Анализ и криоскопия дали:

Навеска	0,1524 гр. : 0,0890 гр. Pd + Se и 0,0359 гр. Pd.
"	0,1728 " : 0,1340 гр. CO_2 и 0,0704 гр. H_2O .
"	0,3332 " в 9,4116 гр. бензола: депрессия 0,39°.

Для формулы $PdCl_2Se_2C_8H_{20}$.

Найдено	%: 23,55 Pd; 34,84 Se; 21,15 C; 4,52 H; M = 454.
Вычислено	%: 23,60 " ; 35,04 " ; 21,24 " ; 4,42 " ; M = 452.

3. Соединение пропилселенида $(C_3H_7)_2Se$.

$PdCl_2 \cdot 2(C_3H_7)_2Se$. Реакция обменного разложения протекает здесь уже заметно медленнее, чем в двух предыдущих случаях; процесс заканчивается примерно в течение 1 мин. Полученный оранжевый осадок перекристаллизован из метилового спирта:

хорошо образованные кристаллы оранжево-красного цвета, т. пл. 62—62°,5. Легко растворяется в ацетоне, спирте, бензоле, толуоле, ксилоле и хлороформе.

Анализ и криоскопия дали следующее:

Навеска 0,1527 гр.: 0,0793 гр. Pd + Se и 0,0320 гр. Pd.

" 0,1681 " : 0,1760 " CO₂ и 0,0849 " H₂O.

" 0,3513 " в 12,1415 " бензола: депрессия 0,28°.

Для формулы PdCl₂Se₂C₁₂H₂₃.

Найдено %: 20,95 Pd; 30,97 Se; 28,55 C; 5,61 H; M = 511.

Вычислено %: 20,99 " ; 31,18 " 28,34 " ; 5,51 H; M = 508.

4. Соединение изобутилселенида (C₄H₉)₂Se.

PdCl₂·2(C₄H₉)₂Se (iso). Взаимодействие между исходными веществами происходит медленнее, чем в предыдущем случае. Оранжевый осадок, менее аморфный, чем в выше приведенных случаях, перекристаллизован из метилового спирта с прибавкой 5—8% бензола: оранжево-красные кристаллы с т. пл. 79°. Соединение хорошо растворимо в спирте, эфире, ацетоне и углеводородах.

Анализ и криоскопия дали:

Навеска 0,1148 гр.: 0,0537 гр. Pd + Se и 0,0216 гр. Pd.

" 0,1647 " : 0,2052 " CO₂ и 0,0960 " H₂O.

" 0,3426 " в 12,1007 гр. бензола: депрессия 0,25°.

Для формулы PdCl₂Se₂C₁₆H₃₆.

Найдено %: 18,81 Pd; 28,00 Se; 33,98 C; 6,47 H; M = 566.

Вычислено %: 18,90 " 28,09 " ; 34,04 " ; 6,38 H; M = 564.

5. Соединение изоамилселенида (C₅H₁₁)₂Se.

PdCl₂·2(C₅H₁₁)₂Se (iso). Обменное разложение протекает в течение нескольких минут. Полученный осадок перекристаллизован из бензола: оранжевые кристаллы с т. пл. 76°. Соединение хорошо растворимо в различных органических растворителях.

Анализ и криоскопия дали:

Навеска 0,1502 гр.: 0,0639 гр. Pd + Se и 0,0258 гр. Pd.

" 0,1595 " : 0,2256 " CO₂ и 0,1034 " H₂O.

" 0,3329 " в 12,1573 " бензола: депрессия 0,22°.

Для формулы PdCl₂Se₂C₂₀H₄₄.

Найдено %: 17,17 Pd; 25,36 Se; 38,56 C; 7,20 H; M = 622.

Вычислено %: 17,19 Pd; 25,56 Se; 38,71 C; 7,09 H; M = 620.

6. Соединение фенилселенида $(C_6H_5)_2Se$.

$PdCl_2 \cdot 2(C_6H_5)_2Se$. Реакция протекает в течение нескольких минут. Получается красный осадок, трудно растворимый в органических растворителях. Из раствора в хлороформе, по прибавлении некоторого количества бензола и ацетона, удалось получить хорошо образованные кристаллы оранжево-красного цвета, в виде игольчатых друз, с т. пл. $181-182^\circ$.

Анализ дал:

Навеска 0,1010 гр. : 0,0414 гр. Pd + Se и 0,0167 гр. Pd.

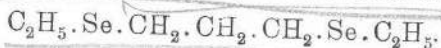
" 0,1536 гр. : 0,2513 гр. CO_2 и 0,0442 гр. H_2O .

Для формулы $PdCl_2Se_2C_{24}H_{20}$.

Найдено %: 16,53 Pd; 24,45 Se; 44,62 C; 3,20 H.

Вычислено %: 16,54 " ; 24,60 " ; 44,72 " ; 3,10 H.

7. Соединение диэтилтриметилendisеленида.



$PdCl_2 \cdot (C_2H_5)_2(CH_2)_3Se_2$. Одна мол. хлоропалладита калия в 6% водном растворе смешивалась с 1 мол.



раствор палладита довольно быстро обесцвечивается, с образованием аморфного светло-желтого осадка, нерастворимого в органических растворителях и даже в хлороформе. Осадок тщательно промыт водой и хлороформом (от диселенида). Соединение начинает плавиться при 181° с разложением. Анализ промытого осадка дал следующее:

Навеска 0,1125 гр. : 0,0682 гр. Pd + Se и 0,0274 гр. Pd.

" 0,1819 гр. : 0,1280 гр. CO_2 и 0,0614 гр. H_2O .

Для формулы $PdCl_2Se_2C_7H_{16}$.

Найдено %: 24,35 Pd; 36,27 Se; 19,19 C; 3,75 H.

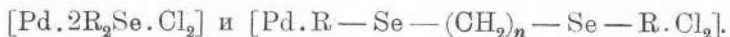
Вычислено %: 24,47 " ; 36,33 " ; 19,27 " ; 3,67 H.

Молекулярный вес здесь, как и в предыдущем случае, не определен, за нерастворимостью соединения.

Попытки, получить для палладия также и соответствующую красную димерную модификацию, остались без результата.

Из всего выше сказанного следует, что для соединений двувалентного палладия с органическими моно- и диселенидами не удалось ни разу наблюдать случаев изомерии и поли-

мерии и что палладиево-селенистые соединения отвечают мономерному типу:



Все исследованные здесь хлористые палладиево-селенистые соединения по составу и свойствам аналогичны соответствующим платино-селенистым соединениям.

II. Бромистые соединения $\text{Pd} \cdot 2\text{R}_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$.

В виду неустойчивости комплексных соединений палладия, в особенности с селеноэфирами, в дальнейшем при получении их, в каждом отдельном случае применялись параллельно два способа. 1) Хлористые селенисто-палладиевые соединения, уже изученные и твердо установленные, в предыдущем отделе, обрабатывались бромистым калием в избытке, в водно-спиртовой среде и взбалтывались в течение нескольких часов. 2) Одновременно бромистые соединения получались взбалтыванием 6% водного раствора с 1 мол. хлоропалладита калия в присутствии избытка бромистого калия с 2 мол. R_2Se . Кроме того, для большей уверенности в окончательном замещении хлора бромом, каждое вновь полученное бромпроизводное проверялось путем вторичного взаимодействия между бромистым калием и полученным комплексом. Во всех исследованных случаях была установлена полная идентичность соединений, полученных различными путями. Это обстоятельство тем более важно, что бромистые соединения очень мало отличаются от соответствующих хлористых, по окраске, т. пл., растворимости и др. свойствам. Окраска бромистых соединений оранжево-красная, как и у хлористых, разве только на несколько оттенков темнее; эта еле заметная разница немного резче выступает у соединений с более сложными органическими радикалами. Все они растворимы в обычных органических растворителях приблизительно в такой же мере, как и хлористые. Характерно для них отсутствие способности легко давать хорошо образованные кристаллы: обычно они выделяются в виде корок с намечающимися или слившимися табличками. Получение хороших кристаллических индивидуумов сопряжено с большими трудностями и многочисленными перекристаллизациями. Попытки получить обычными путями какие-либо

изомерные формы во всех случаях оказались безрезультатными.

В виду большого сходства бромистых производных с хлористыми и отсутствия резкой разницы между первыми, во избежание лишних повторений мною сведены в одну таблицу: т. пл., аналитические результаты для палладия и селена, и результаты криоскопических определений в бензольном растворе.

Таблица 1.

Комплексное соединение.	Т. пл.	Найдено.			Вычислено.		
		% Pd.	% Se.	M.	% Pd.	% Se.	M.
1. $\text{Pd} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	129°	21,89	32,51	489	22,00	32,66	485
2. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	67°	19,66	29,19	540	19,72	29,28	541
3. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	65°	17,78	26,42	600	17,87	26,53	597
4. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	117°	16,22	24,15	655	16,34	24,26	653
5. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	104°	15,12	22,19	712	15,05	22,34	709
6. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{Br}_2$	197° ¹⁾	14,47	21,48	—	14,56	21,61	733
7. $\text{Pd} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Se}(\text{CH}_2)_3\text{SeC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br}_2$	162° ²⁾	20,25	30,02	—	20,32	30,17	525

Аналитические и криоскопические данные к таблице I.

1. Навеска 0,1215 гр. : 0,0664 гр. Pd + Se и 0,0261 гр Pd
0,3235 " в 12,2510 гр. бензола : депрессия 0,27°.
2. " 0,1268 " : 0,0617 гр. Pd + Se и 0,0248 гр. Pd
0,4129 " в 12,3327 гр. бензола : депрессия 0,31°.
3. " 0,1321 " : 0,0583 гр. Pd + Se и 0,0234 гр. Pd.
0,4378 " в 12,1622 гр. бензола : депрессия 0,30°.
4. " 0,1276 " : 0,0514 гр. Pd + Se и 0,0207 гр. Pd.
0,4441 " в 12,1083 гр; бензола : депрессия 0,28°.
5. " 0,1344 " : 0,0512 гр. Pd + Se и 0,0814 гр. Pd.
0,4350 " в 12,2186 гр. бензола : депрессия 0,25°.
6. " 0,1292 " : 0,0464 гр. Pd + Se и 0,0187 гр. Pd.
7. " 0,1235 " : 0,0611 гр. Pd + Se и 0,0250 гр. Pd.

1) (6) Перед плавлением соединение темнеет.

2) (7) Около 150° темнеет, выше быстро чернеет и тогда при 162° плавится без выделения газов или без видимого разложения.

III. Иодистые соединения $\text{Pd} \cdot 2\text{R}_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$.

При получении иодистых селенисто-палладиевых соединений применялись те же методы, как и для получения бромистых: взбалтывание в водной среде соответствующих молекулярных количеств хлоропалладита калия и селеноэфира с избытком иодистого калия, или же взбалтывание спиртового раствора известного хлорида с иодистым калием; полнота замещения хлора иодом проверялась тем же путем, как и для бромистых. Во всех случаях наблюдалось образование идентичных соединений. Но такая проверка здесь менее существенна: реакция замещения хлора иодом происходит гораздо легче и быстрее, чем аналогичная с бромом. Окраска иодистых производных темная, почти черная, с мало заметным красновато-фиолетовым оттенком, особенно при проходящем свете; они очень легко растворяются в обычных органических растворителях, а также в метиловом и этиловом спирте (хлористые и бромистые производные — в спирте сравнительно трудно растворимы, особенно первые члены ряда).

Очень характерна для иодистых производных склонность легко давать хорошо образованные кристаллы (иглы, таблички отсутствуют) из разных растворителей, но лучше всего из метилового спирта. При продолжительном хранении кристаллов, поверхность граней понемногу начинает терять свой зеркальный блеск и мутнеть, но никакого выветривания не удалось наблюдать. Явлений изомерии в ряду иодистых производных ни разу не удалось установить, как и раньше среди бромистых и хлористых.

По тем же причинам, которые приведены выше, мною и здесь сведены в одну таблицу т. пл. и результаты анализов и криоскопических определений, произведенных в тех же условиях, как при бромистых и хлористых соединениях.

Комплексное соединение.	Т пл.	Найдено.			Вычислено.		
		% Pd	% Se	M.	% Pd	% Se	M.
1. $\text{Pd} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$	123°5	18,27	27,18	582	18,43	27,36	579
2. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$	60°	16,74	24,75	636	16,80	24,94	635
3. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$	74°	15,33	22,79	695	15,44	22,92	691
4. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$	147°	14,24	21,02	750	14,27	21,20	747
5. $\text{Pd} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Se} \cdot \text{J}_2$	121°	13,22	19,65	804	13,27	19,72	803

1. Навеска 0,1122 гр. : 0,0510 гр. Pd + Se и 0,0205 гр. Pd.
 " 0,4246 " в 12,1588 гр. бензола : депрессия 0,80°.
2. " 0,1087 " : 0,0451 гр. Pd + Se и 0,0182 гр. Pd.
 " 0,4164 " в 12,1244 гр. бензола : депрессия 0,27°.
3. " 0,1233 " : 0,0470 гр. Pd + Se и 0,0189 гр. Pd.
 " 0,4210 " в 12,1164 гр. бензола : депрессия 0,25°.
4. " 0,1180 " : 0,0416 гр. Pd + Se и 0,0168 гр. Pd.
 " 0,4021 " в 12,1915 гр. бензола : депрессия 0,22°.
5. " 0,1150 " : 0,0378 гр. Pd + Se и 0,0152 гр. Pd.
 " 0,4124 " в 12,2132 гр. бензола : депрессия 0,21°.

Итак иодистые производные, как и бромистые, в палладиевом ряду напоминают по своим свойствам соответствующие производные в платиновом ряду. Но здесь еще резче проявляется влияние природы галоида на устойчивость соединений и на связанные с последней свойства. Кроме неспособности к изомерным превращениям, перемена галоида вызывает изменение степени устойчивости, резче всего выраженное у иодистых производных: последние с течением времени видимо начинают изменяться, хотя и чрезвычайно медленно, так сказать неуследимо. Далее, в то время как бромистые производные представляют по отношению к хлористым картину неопределенных колеблющихся соотношений, занимая промежуточное положение, иодистые производные показывают относительно тех же хлористых картину совершенно определенных взаимоотношений; та же неопределенность сказывается и в скорости образования, окраске, кристаллизации бромистых производных; для последних требуется более или менее тщательная проверка в индивидуальности каждого образовавшегося соединения. Таким образом уменьшение прочности связей, уменьшает число и разнообразие возможных комбинаций, на что уже намекалось в самом начале.

Заключение.

На основании всего выше приведенного, сравнительно многочисленного материала, можно сделать следующие общие выводы относительно комплексных соединений палладия с органическими селенидами:

1. Палладий образует с моно- и диселеноэфирами соединения, по составу и свойствам очень сходные с соответствующими соединениями двухвалентной платины.

2. Соединения палладия с органическими селенидами в общем повторяют все свойства и явления, наблюдаемые у соответствующих сульфидных соединений палладия.

3. Палладий способен образовать только мономерные соединения типа $[Pd \cdot 2R_2Se \cdot X_2]$ и $[Pd(R-Se-(CH_2)_n-Se-R)X_2]$, при чем, в отличие от соответственных платиновых, здесь совершенно не наблюдается случаев изомерии; это установлено и для соединений палладия с тиоэфирами.

4. Галоидные соли палладия $PdCl_2$, $PdBr_2$, PdJ_2 дают сходные между собою соединения, при чем устойчивость их резко уменьшается от хлористых через бромистые к иодистым; среди селенистых соединений это явление выражено ярче, чем среди сульфидных.

5. Палладиевые соединения с органическими селенидами менее устойчивы, чем соответствующие сульфидные соединения палладия и селенистые соединения платины.

Кроме соединений платины и палладия с селеноэфирами, мною были сделаны попытки получить соответствующие соединения с золотом, висмутом и родием. *Соединения с золотом* — в момент образования желтого цвета, но скоро становятся коричневыми от выделяющегося золота и в сухом виде не получены; это указывает на их большую неустойчивость и неспособность к существованию, тогда как соединения золота с тиоэфирами устойчивы¹⁾. *Соединения висмута* получены пока из двойной соли иодистого висмута и калия $BiJ_3 \cdot 3KJ$. Они типичного малино-красного цвета, гораздо более устойчивы, чем соединения золота; выделены в сухом состоянии, при стоянии медленно разлагаются: так метилселенистое производное по прошествии суток развивает сильный запах селенида, но ряд контрольных взвешиваний в течение нескольких дней не показал существенных потерь в весе, так что о скорости распада пока ничего нельзя сказать.

Что касается родиевых и ридиевых соединений, то мне приходится сейчас предварительно изучать соединения, обра-

1) Hermann B. 38. 3. 2813 (1905).

зуемые этими металлами с тиоэфирами, так как этот ряд соединений совершенно не изучен.

Из теллуристых эфиров пока присоединен бензилтеллурид к двухвалентной платине и изучено соответствующее комплексное соединение¹⁾. После перерыва, вызванного событиями последних десяти лет, исследование возобновляется.

Электропроводность комплексных соединений платины и палладия с органическими моноселенидами.

Статья III.

В предыдущих статьях мною были изучены и описаны комплексные соединения платины и палладия с селенистыми эфирами и выведено их строение на основании химических свойств, в полном согласии с теорией А. Вернера. Чтобы дополнить эти сведения и подтвердить строение упомянутых соединений, было предпринято изучение молекулярной электропроводности, так как из физических свойств, позволяющих наглядно характеризовать координационное строение, она стоит на первом месте и тесно связана с химической природой соединения и числом свободных ионов. Ввиду наблюдавшейся всюду большой подвижности селеносодержащих групп, входящих в состав этих комплексных соединений, мною было предпринято впервые детальное и разностороннее изучение электролитических явлений, наблюдаемых среди них, с целью не только подтвердить их строение, но и установить влияние различных факторов на степень электропроводности и взаимоотношения, существующие между соединениями. Собранный при этом богатый материал привел к очень интересным выводам.

Однако применение этого физического метода требует известной осторожности. Действительно, электропроводность есть результат взаимодействия растворителя с растворенным веще-

¹⁾ Ж. 47. 588 (1915 г.).

ством, так как в электролитической диссоциации в растворах принимают участие оба компонента, составляющие раствор: растворитель и растворенное вещество. Явления же электролитической диссоциации не так просты, как кажется на первый взгляд, и осложняются: во-первых, полимеризацией молекул растворенных веществ, очень распространенной в неводной среде, так что, по выражению П. Вальдена, присутствие полимерных молекул можно назвать естественным явлением, и во-вторых, сольватацией, т. е. соединением растворенных веществ (или их ионов) с растворителем, — явление весьма частое, если не постоянное, особенно в водной среде. Образование таких комплексных ионов, по исследованиям Абегга и Бодлендера, сопровождается увеличением электросродства, следовательно и электролитической диссоциации. Кроме того вода легко отщепляет слабо связанные электроотрицательные группы, переводя их из внутренней координационной сферы во внешнюю. Но так как с одной стороны комплексные соединения металлов с органическими радикалами большею частью в воде нерастворимы, а с другой стороны неводные растворители склонны осложнять явления электролитической диссоциации, то пришлось остановиться на таком органическом растворителе, который мог бы заменить воду и которому не присущи последние названные недостатки. Таким является метиловый спирт. Действительно, по Вальдену, существует ясный параллелизм между диэлектрической постоянной растворителя (также и растворенного вещества) и его диссоциирующей способностью; у воды первая равна 81,7, а у метилового спирта — 35. Далее и степени диссоциации (88% в 1000 л.) и ассоциации (3,4) у метилового спирта мало отличаются от таковых у воды (98% и 3,7). Известно, что $\mu \propto$ данного электролита в различных растворителях представляет прямую функцию степени полимеризации растворителей и обратную функцию их коэффициентов вязкости. Поэтому метиловый спирт должен близко подходить к воде в отношении полимеризации и в отношении диссоциирующей способности. Работы по электропроводности растворов солей в метиловом спирте Фицпатрика, Пашова, Фельмера, Зелинского и др. показали, что хотя она и меньше, чем у воды, но имеет еще очень значительную величину. Следовательно преимущество во всех отношениях за метиловым спиртом. Выбор такого растворителя оказался очень удачным, как видно

будет дальше. Наблюдения Л. Чугаева¹⁾, произведенные совместно с гг. Мальчевским, Владимировым, Коблянским и Ивановым в области платино- и палладосульфидных соединений, также установили, что метиловый спирт не искажает истинных значений молекулярной электропроводности.

Экспериментальная часть.

Необходимый для измерений метиловый спирт приготовлен из препарата Кальбаума, многочасовым кипячением над металлическим кальцием и последующей перегонкой, с соблюдением обычных предосторожностей. Удельная электропроводность такого спирта при 25° за все время работы равнялась 5×10^{-6} .

Сосуд, который применялся при всех последующих опытах, имел следующее очень практическое устройство.

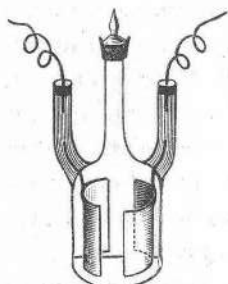


Рис. 1.

Две платиновые пластинки (1 × 1,5 см.) впаяны в бутылеобразный сосуд (рис. 1) и внизу скреплены между собою и со стенками сосуда стеклянной палочкой, во избежание перемещений. Толстые платиновые проволоки идут от них в два боковых припаянных горлышка, в которых налита ртуть и в которые вложено по толстой медной проволоке, с наглухо всаженной пробкой, сверху залитой. В середине между ними находится среднее горлышко, сообщающееся с сосудом и снаб-

женное хорошо пришлифованной пробкой. Емкость такого сосуда около 10 куб. см. Электроды не платинированы. Постоянная сосуда при таких условиях оставалась все время без изменения, что было несколько раз проверено за время всей работы. Все измерения производились при 25°, при помощи мостика Кольрауша, в термостате с электрическим нагревателем и чувствительным электрическим регулятором (точность до 0,1°).

В виду непостоянства величины электропроводности и для получения сравнимых результатов, все растворы в этом исследовании готовились при совершенно одинаковых условиях.

¹⁾ См. монографию: О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами. Работы Л. Чугаева.

Во взвешенную измерительную колбочку емкостью в 50 кб. см. точно отвешивалось вычисленное заранее количество комплексной соли, одновременно отвешивалось в стклянку с хорошо пришлифованным колпачком и пробкой вычисленное количество селенистого эфира, который затем разбавлялся 25 кб. см. метилового спирта из точно выверенной пипетки. Потом в колбочку с отвешенным комплексным соединением прибавлялись с помощью пипетки 15 кб. см. метилового спирта, либо чистого, либо с определенным содержанием селенистого эфира. Момент начала стока жидкости из пипетки отмечался по времени (на истечение 1 мин.). Далее комплекс быстро растворялся при встряхивании (1 мин.) и полученный раствор тотчас переводился с помощью пипетки (в 10 кб. см.) в измерительный сосуд, который затем помещался в термостат (1 мин.). На эти последние три манипуляции тратилось всегда ровно три минуты. После 7 мин. пребывания в термостате (комнатная темп. = 22—23°), т. е. всегда 10 мин. спустя после момента соприкосновения вещества с растворителем, производилось первое измерение электропроводности. Последующие измерения производились уже через однородные промежутки времени, хотя и различной продолжительности, в зависимости от степени быстроты и величины изменения электропроводности; но при этом никогда не упускалось из виду то обстоятельство, чтобы все условия в данной серии измерений были совершенно одинаковы.

В дальнейшем изложении результатов измерений применены для краткости следующие обозначения: ν — концентрация, т. е. число литров, содержащих одну граммолекулу исследуемого вещества; μ — молекулярная электропроводность; мол. Se' — число граммолекул моноселенида, прибавленного на 1 молекулу комплексного соединения.

Наконец нужно еще отметить, что все измерения в сериях I—V производились с тремя галоидопроизводными соединений платины и палладия с этилселенидом, а в серии VI — с хлористым производным платины с изобутилселенидом.

I серия. Сначала было приступлено к измерению электропроводности всех галоидо-производных этилселенида с платиной и палладием при одной и той же концентрации, чтобы установить, каково будет влияние природы галоида, при всех прочих равных условиях, на величину молекулярной электропроводности. При этом были получены следующие результаты:

$\nu = 1000.$

$[\text{Pt.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se. X}_2]$	μ	$[\text{Pd.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se. X}_2]$	μ
X = Cl	2,3	X = Cl	2,3
Br	1,7	Br	1,2
J	0,7	J	0,1

Оказалось, что природа галоида имеет существенное значение: хлористые производные показывают наибольшую, иодистые — наименьшую величину молекулярной электропроводности, а бромистые занимают промежуточное положение. Природа же металла оказывает гораздо меньшее влияние.

II серия. Следующей задачей было изучение влияния концентрации раствора и склонности соединений к диссоциации по мере разбавления раствора. Опыты были поставлены только с хлористыми производными, как наиболее проводящими электрический ток. Результаты измерений следующие:

$[\text{Pd.}2\text{Se}'.\text{Cl}_2]$		$[\text{Pt.}2\text{Se}'.\text{Cl}_2]z$		$[\text{Pt.}2\text{Se}'.\text{Cl}_2]\beta.$	
ν	μ	ν	μ	ν	μ
50	—	50	1,0	50	4,0
100	—	100	1,2	100	8,0
250	0,7	250	1,2	250	18,0
500	1,4	500	1,2	500	32,0
1000	2,7	1000	2,1	1000	38,0

Сопоставляя эти цифры, мы видим, что изменение концентрации раствора совершенно не отражается на электропроводности у α соединения платины, очень незначительно у палладиевого соединения и чрезвычайно сильно у β соединения платины.

III серия. Ввиду полученных в предыдущем случае характерных данных, была подвергнута подробному изучению зависимость величины электропроводности от присутствия в растворе возрастающих количеств свободного селенистого эфира; при этом выбрана наиболее характерная концентрация: $\nu = 1000.$

Эти измерения дали следующие величины:

Производные платины.

$\nu = 1000.$				
Мол. Se'	μ			
	[Pt.2Se'.Cl ₂] β	[Pt.2Se'.Cl ₂] α	[Pt.2Se'.Br ₂].	[Pt.2Se'.J ₂]
0	38	2,1	1,5	0,6
1/4	50	9,5	2,5	0,9
1/2	63	11	3,5	1,0
1	70	14	5	1,2
2	76	18	6	1,5
4	82	25	10	2,5
8	83	36	15	5,0

Производные палладия.

$\nu = 1000.$			
Мол. Se'	μ		
	[Pd.2Se'.Cl ₂].	[Pd.2Se'.Br ₂].	[Pd.2Se'.J ₂].
0	2,3	0,8	0,1
1/4	3,0	1,7	0,2
1/2	3,5	2,1	0,4
1	4,0	2,5	0,6
2	5,5	3,0	0,8
4	7,7	4,2	1,0
8	9,2	6,0	1,5.

Прибавление возрастающих количеств селенида чрезвычайно резко отражается на β соединении, менее резко на α : у β электропроводность вначале очень быстро возрастает до прибавки 1 мол. селенида, а после 2 мол. селенида предел почти достигнут, причем последний по величине близок к значению μ для бинарного электролита (96); у α соединения она возрастает равномерно и медленно, приближаясь видимо к тому же пределу. Что же касается бромистых и иодистых

производных платины и всех трех галоидо-производных палладия, то их электропроводность повышается¹⁾, но не характерно, не заметно предела и величина ее остается очень незначительной, несмотря на прибавление даже 16—20 мол. селенида.

IV серия. Опыты этой серии имели своей целью установить более сложную зависимость величины электропроводности от двух факторов одновременно: от концентрации раствора и от количества свободного селенида в растворе.

ν	$\mu [Pt.2Se'.Cl_2]\alpha$				$\mu [Pt.2Se'.Cl_2]\beta$			
	Число прибавлен. мол. Se'				Число прибавлен. мол. Se'			
	0	1	4	8	0	1	4	8
1000	2,1	14	23	36	38	70	82	88
500	1,2	15	30	50	32	62	75	76
250	1,2	20	40	67	18	57	70	71
100	1,2	26	46	—	8	45	58	—
50	1,0	35	60	—	4	35	46	—

Эти числа дают нам очень интересные указания. Для каждой концентрации раствора прибавление возрастающих количеств селенида увеличивает электропроводность: для β вначале очень резко, а потом незначительно; для α — сравнительно очень равномерно. Для растворов, не содержащих свободного селенида, концентрация, в случае α формы, совершенно не влияет на электропроводность в пределах $\nu=50$ до 500; в случае β — увеличение электропроводности идет совершенно правильно и параллельно степени разбавления раствора. Но если обратиться к растворам, содержащим селенистый эфир, то получается характерная картина: для каждого раствора, содержащего данное определенное количество мол. селенистого эфира, с увеличением разбавления раствора электропроводность, в случае β формы, нормальным образом возрастает, в слу-

¹⁾ Нужно заметить, что при таком большом разбавлении и очень незначительной величине μ для иодистых производных, колебания величин могут быть сравнительно значительны от пустячных причин, так что у меня наблюдалось иногда уменьшение электропроводности иодистого производного палладия.

чае же α формы уменьшается — явление совершенно исключительное.

V серия. При всех предыдущих измерениях было замечено ясно выраженное у всех растворов стремление изменять с течением времени свою электропроводность. Поэтому при каждом измерении всякого раствора не было упущено изучение влияния времени на величину электропроводности или скорости сольватации. Измерения производились по однородной схеме: в течение первого часа — через каждые пять минут, в течение второго часа — через каждые десять минут, третьего часа — через 15 м, затем в течение нескольких часов — через каждые полчаса, и наконец через каждый час, до истечения 2 суток с момента образования раствора. В ниже следующих таблицах для краткости приведены более общие данные, которые достаточно ясно обрисовывают происходящие здесь процессы.

Время, начиная с I определения.	$v = 1000$								$v = 500$								
	[Pt. 2Se' Cl ₂].								[Pt. 2Se' Cl ₂].								
	α				β				α				β				
	Мол. Se'.				Мол. Se'.				Мол. Se'.				Мол. Se'.				
	0	1	4	8	0	1	4	8	0	1	4	8	0	1	4	8	
0	2,1	13,1	26	35	38	70	82	83	1,2	14	30	50	32	62	72	73	
10 мин.	2,7	20,4	45	64	45	71	81	81	2	25	55	72	37	61	70	72,8	
20 "	3,5	26,4	57	76	48	69	79	"	3	33	64	75	38	60	69,5	"	
30 "	4,3	32	64	80	49	68	"	"	4	39	88	76	38	60	69,4	"	
1 ч.	6,7	43	73	84	51	67	"	"	7,5	50	72	"	39	58	69,2	"	
2 "	11,7	55	76	84	52	66	78	"	15	57	"	"	40	57	69	"	
4 "	21,2	63	76	"	53	65	"	"	26	59	"	"	42	"	"	"	
6 "	—	65	"	"	53	64	"	80	31	60	"	"	43	"	"	72,5	
12 "	41	65	"	"	52	"	"	"	35	"	"	"	43	"	"	72,3	
24 "	46	65	77	84	50	64	78	80	37,5	60	71	76	41,8	57	69	72	
$v = 250$									$v = 100$								
0	1,2	20	36	67	18	58	69	71	1,2	14	46	50	7,7	35	46	50	
10 мин.	1,8	33	61	70	19,3	56	67	69	2,4	27	49	51	7,8	32	41	50	
20 "	3,2	40	66	70	19,7	54	66	69	3,5	30	"	"	7,9	31	"	"	
30 "	4,4	44	67	"	20	"	"	"	4,4	31	"	"	8,1	30	"	"	
1 ч.	8,2	48	"	"	20,5	52	"	"	6,2	32	"	"	8,4	"	"	"	
2 "	14,1	50	"	"	21,4	51	"	"	7,1	"	"	"	8,8	"	"	"	
4 "	17,9	51	67	70	22,6	51	66	69	7,6	32	49	51	9,3	30	41	50	
6 "	19,4	—	—	—	23,2	—	—	—	7,9	—	—	—	9,7	—	—	—	
12 "	21	—	—	—	25,6	—	—	—	8,5	—	—	—	10,8	—	—	—	
24 "	22	—	—	—	26	—	—	—	9	—	—	—	11,8	—	—	—	

Время, начиная с I определения.	$v = 50$								[Pd. 2Se'. Cl ₂].								
	[Pt. 2Se' Cl ₂].								$v = 1000$	$v = 500$				$v = 250$			
	α				β					Мол. Se'.				Мол. Se'.			
	Мол. Se'.				Мол. Se'					Мол. Se'.				Мол. Se'.			
	0	1	4	8	0	1	4	8	0	0	1	4	0	1	4		
0	1	35	60	—	3,9	46	58	—	2,7	1,4	1,9	2,5	0,7	1,3	2,0		
10 мин.	1,8	43	61	—	4	43	58	—	—	"	1,8	"	—	—	—		
20 "	2,6	"	"	—	4,1	42	"	—	2,6	"	"	"	"	"	"		
30 "	3,0	"	"	—	4,2	"	"	—	—	"	"	"	"	"	"		
1 ч.	3,5	44	"	—	4,3	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—		
2 "	3,7	"	"	—	4,5	"	"	—	2,6	—	—	—	—	—	—		
4 "	3,8	44	61	—	4,7	42	58	—	2,7	1,5	—	—	0,8	—	—		
6 "	4	—	—	—	4,9	—	—	—	2,8	1,6	—	—	—	—	—		
12 "	4	—	—	—	5,3	—	—	—	3,1	1,9	2,0	2,6	0,9	1,4	2,1		

Из всего выше приведенного числового материала можно вывести заключения следующего рода: электропроводность растворов хлористых производных соединения платины с этил селенидом изменяется с течением времени и стремится к известному пределу, при чем последний для однородных (по v и мол. Se') растворов во всех случаях одинаков, как при α , так и при β форме. Промежуток времени, в течение которого достигается предел, почти одинаков для α и β формы, но скорость у α несравненно больше, чем у β . Прибавление нарастающих количеств селенида повышает величину предела электропроводности и увеличивает скорость, с которой достигается последний, и при том тем больше, чем больше концентрация раствора: напр., при $v = 50$ предел достигается сразу в течение 15—20 мин., а при $v = 1000$ — в течение нескольких часов до нескольких суток. Далее очень характерно, что в присутствии свободного селенида предел у α формы достигается по мере возрастания электропроводности, а у β формы — по мере понижения.

Что же касается хлористого палладиевого соединения, то изменения электропроводности мало характерны: едва заметно влияние таких факторов, как время, концентрация раствора и количество прибавленного селенида.

Относительно бромистых производных соединений платины и палладия нужно отметить, что электропроводность их растворов очень медленно и незначительно возрастает как с течением времени, так и по мере прибавления возрастающих количеств

селенида. У иодистых производных соединений платины и палладия электропроводность изменяется так медленно и незначительно, даже по прибавлении селенида, что ее практически можно считать неизменяемой. Относящиеся сюда числовые данные для обоих последних случаев не приведены здесь, так как они мало характерны и не имеют особого значения.

VI серия. Для того, чтобы убедиться в общности выше описанных явлений, мною были предприняты некоторые ориентирующие исследования по молекулярной электропроводности α и β хлоропроизводных соединений платины с изобутилселенидом. Привожу только несколько характерных данных:

$v = 1000$ μ [Pt. 2 (C ₄ H ₉) ₂ Se Cl ₂].										
Время от первого определения.	Количество прибавленных мол. (C ₄ H ₉) ₂ Se.									
	0		1/4		1/2		1		2	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
0	20,4	28,4	30	39	33	43	34,5	46	38	50
10 м.	27,2	35								
20 "	30,2	39								
30 "	33	43								
—	—	—								
2 ч.	39	57								

Из этих данных видно, что влияние времени и прибавления нарастающих количеств селенида на величину электропроводности растворов α и β изомеров изобутилового производного платины совершенно аналогично тому, что наблюдалось для изомерных производных этилселенистой платины; наблюдаются те же соотношения в скоростях изменения, то же стремление к пределу и т. д. Не будем подробнее останавливаться во избежание повторений: явления здесь того же самого порядка, но немного менее резко выраженные вследствие увеличения молекулярного веса органического радикала в селениде.

Заключение.

Охватывая результаты всех выше приведенных измерений электропроводности, мы приходим к основному выводу, что молекулярная электропроводность комплексных соединений

платины и палладия с органическими селенидами вообще очень незначительна, что совершенно согласуется с теорией Вернера, так как в этого рода соединениях атомы галоида находятся во внутренней сфере.

Также несомненно установлено, что электропроводность этих комплексных соединений и электролитические явления, наблюдаемые в растворах, находятся в различной степени в зависимости от структуры и природы галоида, металла, а также и органического радикала.

У палладиевых соединений не наблюдается никаких характерных явлений диссоциации или ионизации, никакой склонности к перегруппировкам, никаких явлений равновесия. У платиновых же соединений замечается обратное и притом только у хлористых производных. В этом и заключается главное характерное влияние природы галоида, ибо у бромистых и иодистых производных платины ничего подобного не наблюдается. Кроме того влияние галоида заключается еще в том, что молекулярная электропроводность у хлористых производных наибольшая, у иодистых наименьшая, у бромистых средняя. Хлористые производные платины дают нам очень интересный материал относительно электролитических явлений, особенно в виду существования двух изомерных форм, молекула которых различно построена. Рассмотрению этого вопроса мы посвятим в дальнейшем наше главное внимание.

Изучение влияния концентрации раствора на молекулярную электропроводность показало очень характерную разницу в способности к диссоциации, присущей обеим изомерным формам. У α соединения замечается вообще очень незначительная величина молекулярной электропроводности, которая по мере разбавления раствора в пределах $v = 50$ до 500 , остается совершенно без изменения ($\mu = 1,0 - 1,2$) и только при больших разбавлениях, как $v = 1000$ и больше, она возрастает, хотя и очень незначительно, до $2,0 - 2,5$. У β соединения тоже незначительная величина молекулярной электропроводности, хотя и во много раз большая, чем у α формы, но которая по мере разбавления раствора сильно возрастает, напр., от 4 до 38 в пределах $v = 50$ до 1000 . Если эти соотношения выразить в виде кривых, то для α получится почти горизонтальная линия, а для β изомера — круто поднимающаяся, под углом в 45° . Такая характерная разница может быть объяснена только различной

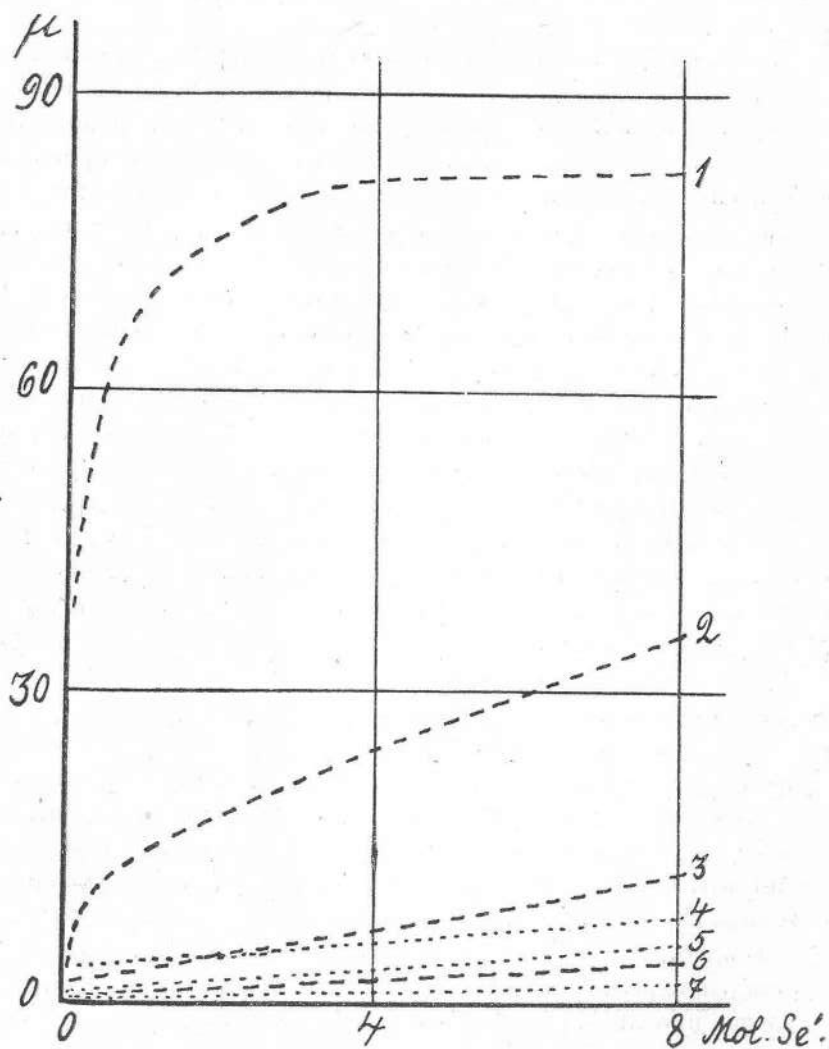


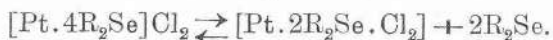
Диаграмма I.

- Кривая 1. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Se}' \cdot \beta$
 2. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Se}' \cdot \alpha$
 3. $\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{Se}'$
 4. $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Se}'$
 5. $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{Se}'$
 6. $\text{PtI}_2 \cdot 2\text{Se}'$
 7. $\text{PdI}_2 \cdot 2\text{Se}'$

конфигурацией молекул обоих изомеров, к чему мы еще возвратимся.

При постепенном прибавлении соответствующего моноселенида к таким еле проводящим электрический ток растворам, электропроводность сильно возрастает, стремясь к какому-то определенному пределу. Это относится только к хлористым производным платины. Если эти соотношения проследить на диаграмме I для первых двух кривых, соответствующих изомерам β и α , то оказывается, что до прибавления 2 мол. селенида, кривая (1) круто подымается, затем становится более и более пологой и наконец горизонтальной (после прибавки 4 мол. селенида), достигнув очевидно предела. Кривая (2) повторяет те же явления, но в гораздо менее резкой форме: до прибавления 2 мол. селенида она тоже немного круто подымается, затем становится совершенно отлогой и наконец начинает равномерно подниматься по совершенно прямой линии, стремясь к пределу. Этот последний, как дальше будет видно, достигается медленно, или с течением времени, или прибавкой больших количеств моноселенида, и по своей величине равен такому у β изомера, т. е. 82—84.

Такое внезапное возрастание электропроводности до прибавления селенида в отношении 2 мол. на 1 мол. комплексного соединения и такая величина предела указывают на происходящую здесь ионизацию, т. е. отщепление двух ионов с переходом их из внутренней координационной сферы во внешнюю, при чем образуется тройной электролит (в этом случае $\mu = 230$). Действительно из предыдущего известно, что при прибавлении селенида к раствору α или β соединений, последние переходят в новое соединение: из неэлектролита $[\text{Pt} \cdot 2\text{R}_2\text{Se} \cdot \text{Cl}_2]$ образуется электролит $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{Se}] \text{Cl}_2$. Меньшая величина данного предела против следуемой для тройного электролита (230) объясняется существованием некоторого равновесия, так как соединение $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{Se}] \text{Cl}_2$ довольно неустойчиво и легко распадается на свои компоненты по следующему уравнению:



В этой равновесной системе направление реакции обуславливается относительными количествами селенида и комплекса.

Резкая разница в величине молекулярной электропроводности и в скорости изменения ее, под влиянием концентрации

растворителя и свободного селенида, у α и β модификаций объясняется большей неустойчивостью формы β в сравнении с α , т. е. тем, что транс-конфигурация молекулы отличается меньшей устойчивостью, чем цис-конфигурация. Отсюда следует, что транс положение галоидов увеличивает тенденцию хлора к ионизации путем постепенного перехода его во внешнюю сферу. Этой же тенденцией хлора объясняется и способность β соединения реагировать с азотно-кислым серебром. С другой стороны, медленно идущее изменение молекулярной электропроводности у α соединения до того же самого предела, что у β , объясняется той работой перегруппировки атомов внутри молекулы, которая необходима для α формы при данных условиях. Ведь β изомер всегда получается из α изомера при действии на него большим избытком селенида. Если и прямо исходить из 1 мол. хлороплатинита калия и 4 мол. селенида, то все равно сперва образуется α соединение, так как при действии 2 мол. селенида, в зависимости от температуры и условий концентрации, получается либо только одна α форма, либо смесь α (преимущественно) и β . Как видно было на метиловом производном (I статья), взаимный переход изомеров есть реакция обратимая и каждая модификация стремится к известному состоянию равновесия, при чем скорость превращения в высокой степени зависит не только от температуры, концентрации и т. под., но и от малейших загрязнений растворителя.

Обращаясь теперь к остальным кривым 3—7, соответствующим бромистому и иодистому производным платины и ко всем трем палладиевым комплексам, мы видим, что здесь нет тех характерных явлений, какие наблюдались у первых двух кривых; все они равномерно и чрезвычайно медленно поднимаются, в особенности кривые (6) и (7), соответствующие иодистым производным. Это указывает на то, что им присуща очень устойчивая конфигурация цис, при которой галоид мало способен к ионизации. С другой стороны и индивидуальные свойства брома и иода влияют на отсутствие ионизации. Поэтому среди этих соединений совершенно не удалось наблюдать явлений изомерии или перегруппировок. Кроме того здесь большую роль играет и природа металла, как это видно на хлористом соединении палладия.

Взаимоотношения между молекулярными электропроводностями α и β форм и различными концентрациями как раство-

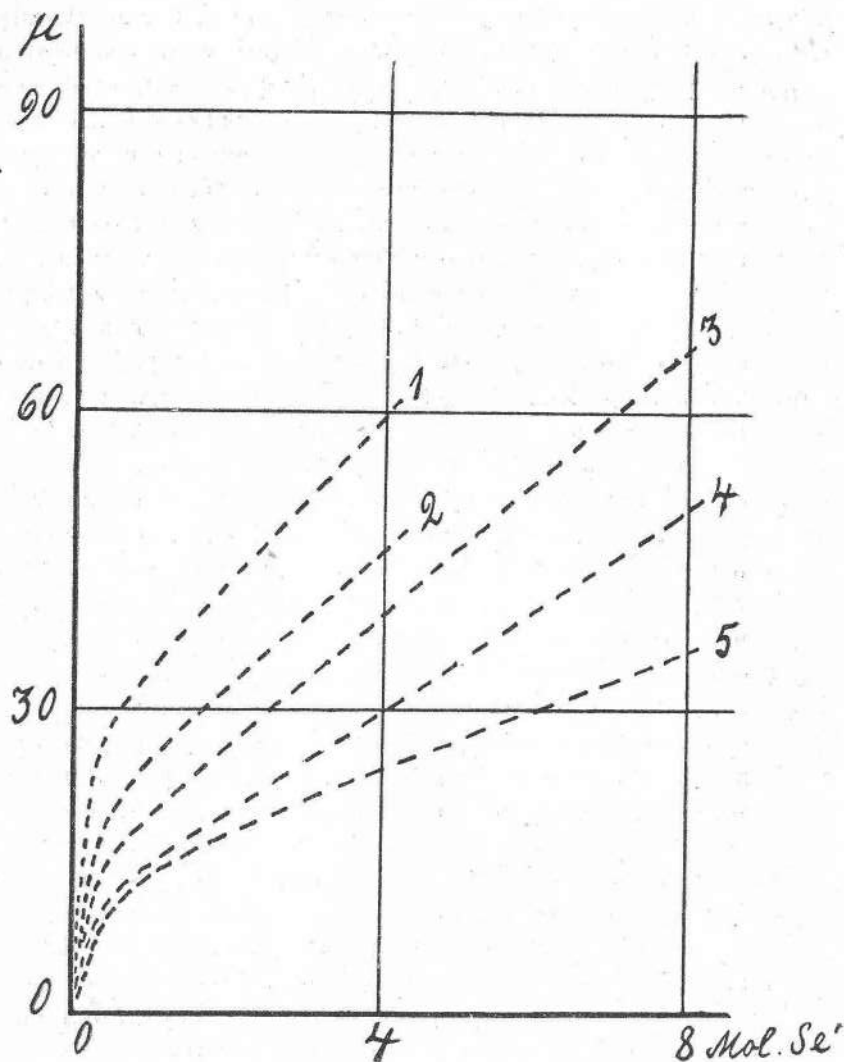


Диаграмма II.

α изомер.

Кривая 1. $v = 50$.

2. $v = 100$.

3. $v = 250$.

4. $v = 500$.

5. $v = 1000$.

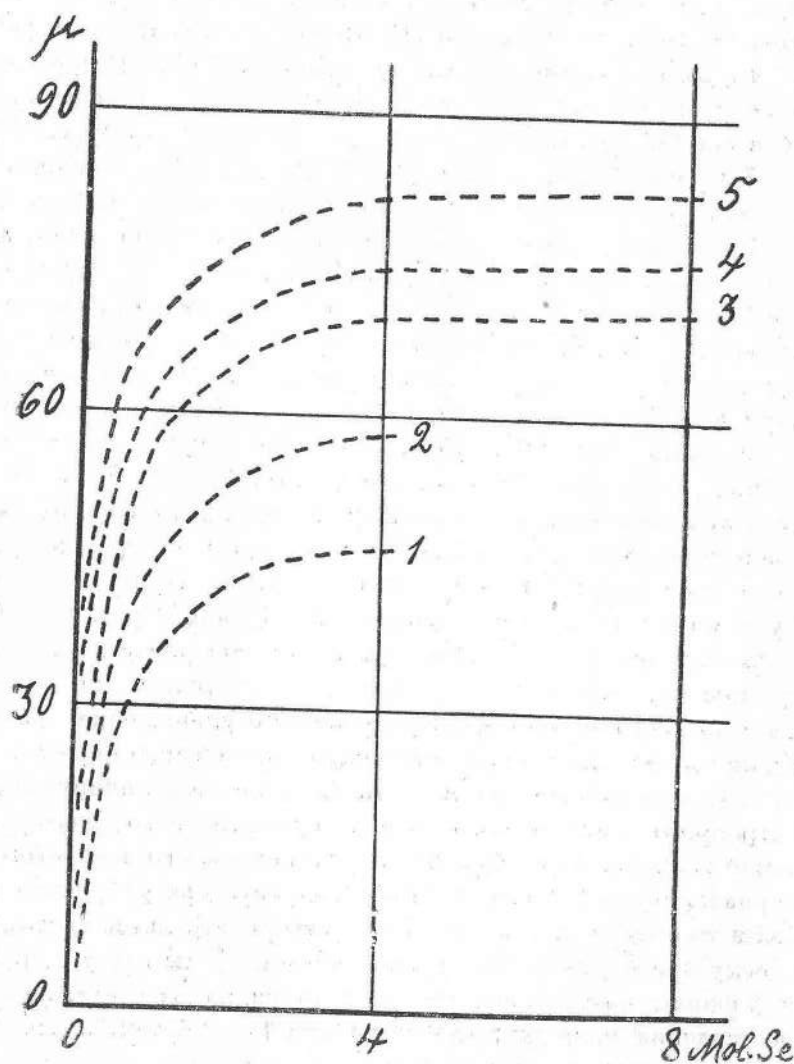


Диаграмма III.

β изомер.

Кривая 1. $v = 50$.

2. $v = 100$.

3. $v = 250$.

4. $v = 500$.

5. $v = 1000$.

рителя, так и свободного селенида, очень ясно и характерно выражены на диаграммах II и III. Все кривые, соответствующие изомеру, при различной концентрации растворителя, в одинаково сильной степени круто поднимаются вверх до момента прибавления 2 мол. селенида, переходя затем через короткий отлогий участок в горизонтальную линию; при этом величина мол. электропроводности возрастает с увеличением разбавления. Все кривые, соответствующие α соединению, до прибавления 1 мол. селенида, тоже круто поднимаются, хотя гораздо менее резко, чем у β ; и затем быстро переходят в наклонные прямые; но при этом величина молекулярной электропроводности падает по мере разбавления раствора. Такое противоположное соотношение совершенно соответствует природе конфигурации молекулы. Если транс-конфигурация менее устойчива, то образование нового электролита из β формы обуславливается больше диссоциацией, усиливающейся здесь по мере разбавления, т. е. перехода хлора во внешнюю сферу, нежели концентрацией свободного селенида. При цис-конфигурации образование электролита $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{Se}]\text{Cl}_2$ из α формы обуславливается не диссоциацией, почти совершенно отсутствующей при разбавлении раствора, а исключительно влиянием свободного селенида, возрастающим с уменьшением разбавления и тем самым способствующим образованию первого.

Нам осталось еще рассмотреть влияние на величину мол. электропроводности одного очень существенного фактора, именно времени. При ближайшем разборе всего цифрового материала, относящегося к этому вопросу, сразу бросается в глаза то обстоятельство, что все растворы стремятся каждый к своему пределу; при этом аналогичные пределы как у α , так и у β формы почти совпадают, как это видно из следующего сопоставления конечных (по истечении 1—2 суток) величин мол. электропроводности:

Мол. Se'	$\nu = 1000$		$\nu = 500$		$\nu = 250$		$\nu = 50$	
	α	β	α	β	α	β	α	β
0	46	50	37,5	41,8	22	26	4	5,3
1	65	64	60	57	51	51	44	42
4	77	78	72	69	67	66	61	58
8	84	80	76	73	70	69	—	—

Если их изобразить графически, то получатся кривые, по виду похожие на кривую (1) диаграммы III, с тою разницей, что в части, соответствующей там горизонтали, они здесь немного поднимутся. Все четыре кривые, соответствующие α , и таковые β , при наложении диаграмм, почти совпадают; таким образом разница между обоими изомерами совершенно исчезает.

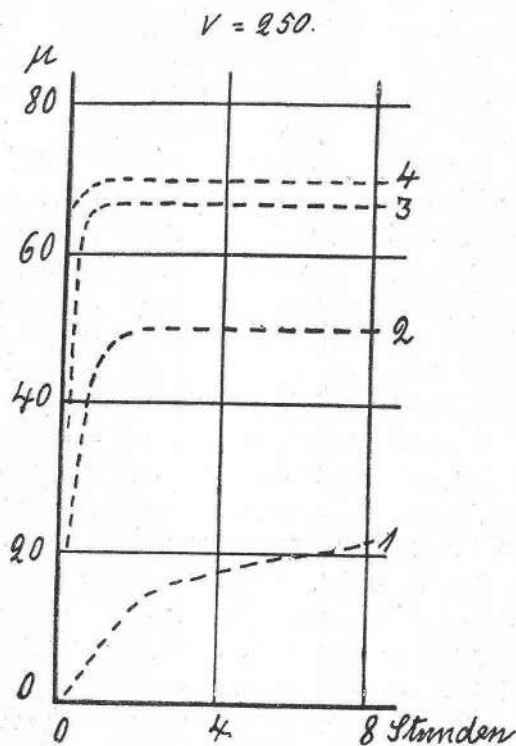


Диаграмма IV.

α изомер.

Кривая 1. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Se}'$.

- | | | | |
|----|---|---|-----------------------|
| 2. | " | " | + 1 мол. Se' |
| 3. | " | " | + 4 " " |
| 4. | " | " | + 8 " " |

Разбирая далее эти отношения на кривых, соответствующих α и β соединениям при $\nu = 250$, диаграмм IV и V, мы видим и здесь те же характерные черты различия. Все кривые, соответствующие α форме с прибавкой селенида, в течение первого получаса круто поднимаются, переходя по

истечении второго получаса в горизонтальные линии; аналогичные кривые, соответствующие β форме, в течение первого получаса опускаются, тоже быстро переходя в горизонтальные линии. Только для растворов без прибавленного селенида обе кривые (1) поднимаются, но у α гораздо значительно и

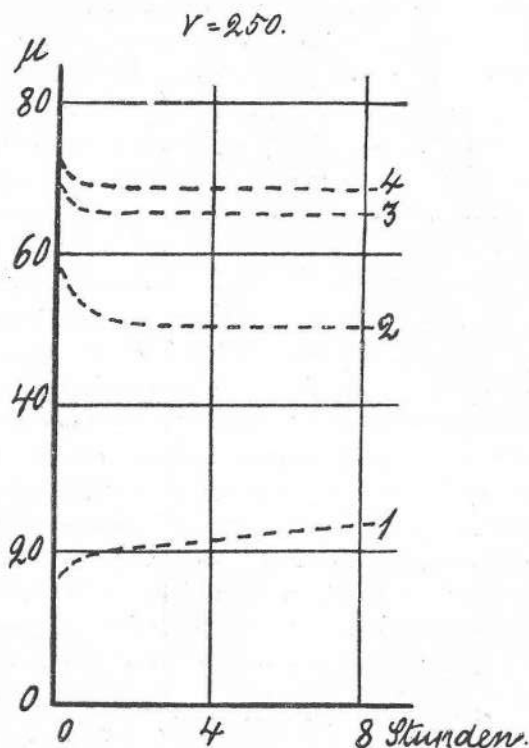


Диаграмма V.

β изомер.

Кривая 1. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Se}'$.

2.	"	+ 1 мол. Se'
3.	"	+ 4 " "
4.	"	+ 8 " "

дольше, чем у β . Наступление предела во всех этих случаях указывает на установившееся равновесие. Ионизация и сольватация у β изомера происходит моментально, ибо первое измерение, произведенное 10 минут спустя после соприкосновения вещества с растворителем, показывает, что равновесие

почти достигнуто: дальнейшее изменение электропроводности очень незначительно и кратковременно.

Что же касается характера начальных опусканий и поднятий кривых 2, 3, 4 до перехода их в горизонтальную линию (диаграмма IV и V), то они могут быть объяснены наступлением по всей вероятности некоторого равновесия между обоими изомерами в растворе: действительно у β соединения первоначальная электропроводность при образовании некоторого количества α изомера должна уменьшаться, что мы и наблюдаем на кривых 2, 3, 4 диагр. V; у α же соединения наоборот при образовании β соединения должно происходить повышение электропроводности, что и видно на диагр. IV. Это явление равновесия выступает ясно в присутствии избытка селенида, задерживающего сольватацию; поэтому на кривой 1 в обеих диаграммах этого не видно. Но если мы обратимся к таблице V серии, то мы увидим для β соединения при $v=1000$ и $v=500$, что по истечении 6—12 ч. электропроводность начинает убывать; у α же соединения, даже в течение 24 ч., электропроводность все время увеличивается, хотя изменение ее величины происходит гораздо скорее, чем у β изомера. Здесь дело конечно усложняется сольватацией, не задерживаемой вследствие отсутствия избытка селенида, но, может быть, в свою очередь задерживающей процесс взаимного перехода. Во всяком же случае, там процесс перехода ускоряется образованием в присутствии избытка селенида, электролита $[\text{Pt}_4\text{R}_2\text{Se}]\text{Cl}_2$, легко диссоциирующего на $2\text{R}_2\text{Se} + + [\text{Pt}_2\text{R}_2\text{Se}.\text{Cl}_2]$, α или β , в зависимости от условий среды, тогда как во втором случае наличия этого существенного фактора нет.

Наконец следует еще отметить, что на палладиевых соединениях, а также на бромистых и иодистых соединениях платины влияние концентрации, количеств свободного селенида и времени чрезвычайно ничтожно и нехарактерно, так что говорить здесь о каких-либо процессах диссоциации и сольватации, об изомерных превращениях и равновесных системах совершенно не приходится. Эти соединения являются слабыми электролитами, мало диссоциированными, что вызывается особенностями галоидов Вг и J (малой подвижностью) и металла палладия.

Итак главные выводы этого исследования следующие:

1. Соединения типа $[\text{Pt}2\text{R}_2\text{SeX}_2]$ и $[\text{Pd}.2\text{R}_2\text{SeX}_2]$ показывают ничтожную электропроводность.

2. Прибавление определенных количеств селенида к $[\text{Pt}.2\text{R}_2\text{SeCl}_2]$ сильно увеличивает электропроводность, что соответствует переходу к другому высшему типу соединения $[\text{Pt}.4\text{R}_2\text{Se}.]\text{Cl}_2$.

3. Раствор каждой из изомерных форм представляет собою некоторую сложную равновесную систему.

4. Цис-конфигурация молекулы является более устойчивой, чем транс-конфигурация.

5. Соединения палладия и бромистые и иодистые соединения платины относятся по своему строению к цис-конфигурации и не показывают характерных явлений электролитической диссоциации, изомерных превращений и следов, каких-либо равновесных состояний.

Сравнивая эти выводы и упомянутые выше электролитические явления с таковыми у соответствующих сульфидных соединений (исследования Л. Чугаева с учениками), мы видим здесь полную аналогию в главных чертах, но в деталях много существенных отличий; к сожалению нельзя провести полного сравнения, ибо сульфидные соединения не так подробно изучены. У селенистых соединений различие соотношений изомеров (для хлоропроизводных платины) выступает несравненно рельефнее, чем у сульфидных соединений, и кроме того может быть детальнее изучено. Это объясняется только тем важным обстоятельством, что атом селена обладает большей подвижностью, чем атом серы.

Работа эта продолжается, и в ближайшем будущем предполагается дальнейшее изучение кристаллографических, кристаллооптических и других свойств всех соединений, упомянутых в I и II статьях.
