

О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами.

Работы Л. А. Чугаева и учеников.

Полная монография работы Л. А. Чугаева и его учеников, произведенных им за время его деятельности с 1908 по 1922 г. по этому вопросу в Отд. Неорг. Химии — Лаборатории Лгр. Университета и Платинового Института при Российской Академии Наук.

Составил Э. Фрицман.

Настоящая монография представляет собою полную и исчерпывающую сводку всех работ и исследований покойного Л. А. Чугаева по этому вопросу, произведенных им совместно со своими учениками в Лабораториях Неорганической Химии Лгр. Университета и Платинового Института при Российской Академии Наук. Материалом для составления этой монографии послужили мне отчасти статьи, разбросанные по разным иностранным журналам и подчас очень краткие, отчасти заметки самого Л. А. и главным образом дневники учеников, найденные мною при разборе громадного научного наследства, которое покойный оставил после своей неожиданной смерти. Составление такого обзора вполне соответствует желанию покойного, который хотел все эти отрывочные и несвязанные между собой статьи и неопубликованные материалы облечь в одно стройное целое. При обработке фактического материала, который был у меня на руках почти исключительно в виде числовых данных, я руководствовался теми соображениями и взглядами, которые Л. А. высказывал в своих беседах со мной, как со своим ближайшим с самого начала его здешней деятельности сотрудником и отчасти своим собственным опытом. Комплексным соеди-

нениям платиновых металлов с органическими сульфидами Л. А. придавал важное значение в виду близкой аналогии между ними и соответствующими аммиачными и аминовыми комплексными соединениями, а также в виду чрезвычайно ярко выраженной способности серы и ее производных к самым разнообразным комплексообразованиям, в особенности с платиной. Поэтому с самого начала своей деятельности в нашей Лаборатории Л. А. обращал особое внимание на этот ряд соединений.

Этот отдел из обширной области комплексных соединений, впервые открытый Луаром в 1853 г., начал быстро развиваться с 80 годов прошлого столетия, привлекая на себя внимание многих химиков, среди которых встречаются такие крупные, как Бломстранд, Иёргенсон, Класон и отчасти Вернер. Классические работы их привели к выяснению природы этого класса соединений и наблюдавшихся здесь явлений изомерии. Теории Иёргенсона и Класона сменяются новой классической координационной теорией Вернера, давшей возможность заглядывать далеко вперед и предсказывать целый ряд новых явлений в этой области. Несмотря на то, что последняя внесла и в этот отдел известную систематизацию и ясность, многое оставалось здесь невыясненным и неизвестным. Работы Л. А. Чугаева и его учеников чрезвычайно расширили наши сведения в этой области, дав чрезвычайно богатый и новый материал. Но оценка значения их будет впереди.

Оставляя в стороне общие основы теории строения комплексных соединений, прекрасно изложенных самим Л. А. Чугаевым в его критическом очерке: „О химическом строении комплексных соединений“ (Пгр. 1910 г.), я перехожу к изложению самих работ, предварительно сказавши несколько слов об основных методах определения строения комплексных соединений и о методах анализа, выработанных в нашей Лаборатории на основании обширного опыта и применявшихся всюду при наших исследованиях. Наконец я должен еще заметить, что при дальнейшем изложении фактического материала я позволил себе говорить от имени покойного Л. А. и от имени нашей Лаборатории, во избежание нарушения единства слога, так как ряд его статей и заметок вошли сюда в почти неизменном виде. В дальнейшем изложении применяются следующие обозначения: R — органический радикал, S' — монотиоэфир, S'' — дитиоэфир, S''' — тетрасульфид.

Как известно, из общих представлений Вернера о структуре комплексной молекулы само собой вытекают два основных метода, с помощью которых может быть установлено строение и координационная формула комплексного соединения, а именно: метод химический и метод физический. Соответственно этим методам, примененным при наших исследованиях, мы разделим весь наш материал на две части.

А. Химическая часть.

Химический метод определения структуры соединения основан на изучении для данного вещества ионных реакций обменного разложения. Основания этого метода были известны давно и особенно мы обязаны в этом отношении Йёргенсону. Но Вернер окончательно возвел этот метод в систему и теперь он широко применяется в области комплексных соединений. Суть его заключается в том, что путем реакций обменного разложения можно установить присутствие какого-либо определенного иона, простого или комплексного, в целом ряде солей. Так, если мы возьмем ряд простых хлористых металлов, содержащих в своей молекуле простой ион Cl , то AgNO_3 образует хлористое серебро, таковы, напр., NaCl , KCl , MgCl_2 и т. д. Но если мы имеем ряд двойных солей, в которых Cl содержится не в виде простого, а комплексного иона, то при действии AgNO_3 не будет образовываться AgCl , а соединение Ag с комплексным хлор содержащим ионом; так, напр., в ряду K_2PtCl_4 , Na_2PtCl_4 , CaPtCl_4 и т. д. AgNO_3 при взаимодействии с ними образует соль Ag_2PtCl_4 синежно-красного цвета. Как видим, этот метод дает возможность установить, какие комплексные или простые ионы содержатся в молекуле. Разработка этого метода и нахождение новых ионных реакций обменного разложения составляла одну из задач, связанных с вопросом о структуре комплексных соединений, изученных в дальнейшем.

Во избежание повторений скажем еще несколько слов о методах, которыми мы пользовались при наших анализах. Последние чрезвычайно затруднительны в виду легкой разлагаемости и летучести как самих комплексных соединений, так и продуктов их разложения; особенно это свойство выступает при определениях серы и хлора.

1. *Определение Pt.* Навеска платинового комплекса смачивается каплей серной кислоты, которая затем осторожно выпа-

ривается, при чем комплекс разлагается и обугливается; затем постепенно усиливают нагревание и доводят до красного каления. Через 15 мин. обычно заканчивается прокаливание. Необходимо проверять постоянство веса, что важно при некоторых сульфидных соединениях.

2. *Определение Pd.* Комплексное соединение смачивают в фарфоровом тигле каплей серной кислоты, которую осторожно выпаривают до суха, слабо прокаливают; по охлаждении пропускают в течение 10 мин. ток водорода, нагревают сначала медленно, потом сильно в течение 20 мин., и окончательно охлаждают в токе угольного ангидрида.

3. *Определение серы.* Применять здесь метод Кариуса для определения серы неудобно, так как всегда возможно образование устойчивых соединений с Pt. Были испытаны и другие способы, известные в литературе, как, напр., сплавление с содой и селитрой, сплавление с содой и перекисью натрия (способ Asboth), окисление водным раствором перекиси натрия (способ

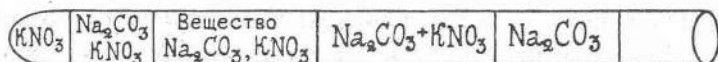


Рис. 1.

Эдингера), но все они оказались непригодными для сульфидных соединений Pt. Более удовлетворительные результаты дает прокаливание анализируемого вещества со смесью соды и селитры в условиях, выработанных нашей Лабораторией. В тугоплавкую пробирку, длиной в 30—40 см., у западного конца, насыпается сначала небольшой слой селитры, потом слой смеси из 3 ч. прокаленной соды и 1 ч. селитры, затем анализируемое вещество, хорошо перемешанное с той же смесью, далее следует еще больший слой, состоящий из 7 ч. соды и 1 ч. селитры и наконец остальное пространство трубки заполняется чистой содой (рис. 1). Такие смеси употреблялись для анализа моносульфидных соединений. При анализе же дисульфидных соединений для центральной части, т. е. для смешения с веществом, применялась смесь из 2 ч. соды и 1 ч. перекиси натрия (обычно около 12 гр. смеси), а для следующих за ней боковых частей смесь из 5 ч. соды и 1 ч. перекиси натрия (обычно около 15 гр. смеси).

Трубку нагревают на маленькой печи для прокаливания трубок, с 4 плоскими газовыми горелками, при чем прокаливание начинают со слоя соды у открытого конца. Когда трубка в этом месте достаточно сильно нагрета, то зажигают следующую горелку и таким образом постепенно прокаливают всю трубку по направлению к запаянному концу. Прокаливание при таких условиях длится 2 — 3 часа. При этом следует заметить, что смесь селитры и соды, в особенности недостаточно обезвоженной, при прокаливании часто оседает, образуя в трубке канал, через который легко может улетучиваться часть серы; поэтому необходимо предварительно хорошо прокалить соду, которая тогда уже не оседает и хорошо задерживает всю серу.

Содержимое трубки после прокаливания представляет собою плотную спекшуюся массу, которую механически очень трудно извлечь. Еще труднее ее извлечь водой, так как с последней сода образует кристаллогидрат, который препятствует дальнейшему проникновению воды, вследствие чего растворение идет очень медленно и трубку может иногда разорвать. Оказалось, что лучше всего растворять содержимое трубки в соляной кислоте, приливая и выливая ее небольшими порциями. Полученный раствор отфильтровывается от платины, выпаривается на водяной бане до суха, вторично выпаривается с крепкой соляной кислотой для осаждения кремнекислоты. Здесь необходимо отметить, что при выпаривании, выделяющиеся соли сильно расползаются по стенкам выпаривательной чашки. Для избежания такого нежелательного явления, нужно следить за тем, чтобы края чашки были все время сухими, а главное — нельзя наливать сразу большое количество раствора. Кремнекислота затем отфильтровывается, и в фильтрате осаждают серную кислоту обычным образом.

4. *Определение хлора.* Для этого, как показал наш богатый опыт, лучше всего пользоваться методом, состоящим в прокаливании вещества с окисью кальция; хотя этот способ и представляет некоторые неудобства, однако он дает вполне удовлетворительные результаты. Для этой цели берут тугоплавкую пробирку, запаянную с одного конца. На дно пробирки насыпают сначала небольшой слой негашеной извести, затем смесь анализируемого вещества с порошковатой известью, и далее вся остальная часть до выходного отверстия заполняется одной

известью. Прокаливание ведут постепенно, начиная с открытого конца, как и при определении серы, для того, чтобы летучие продукты выделяющиеся при разложении вещества, и хлор проходили через раскаленный слой извести. После прокаливании содержимое трубки растворялось в слабой азотной кислоте, раствор отфильтровывался от платины и сернокислого кальция, и в фильтрате хлор осаждался азотнокислым серебром.

За последнее время в нашей лаборатории для такого рода определений стали применяться трубки из чистого никкеля, длиною в 35 см., диаметром в 1,0 см., открытые с обоих концов, при чем анализируемое вещество со смесью помещалось в середине и дальнейшие слои шли в том же порядке, как упомянуто выше, симметрично к обоим открытым концам. Прокаливание велось с обоих концов к середине. Для выпечалачивания содержимого трубки употреблялись специальные пробирки (длинною в 40 см., диаметром в 4—5 см.), в которые помещалась никкелевая трубка, затем наливалась дистиллированная вода и все это нагревалось до полного растворения или все содержимое удалялось и смывалось из трубки.

Такая замена стеклянных пробирок металлическими трубками имела целью избежать образования больших количеств кремнекислоты и возможного лопания стекла при прокаливании со щелочью. Кроме того никкелевая трубка могла служить большое число раз, тогда как стеклянная — обычно один раз, вследствие сильного разъедания стекла едкой щелочью.

Об изомерных платиновых соединениях, образуемых органическими сульфидами (тиоэфирами).

Д. Чугаева и В. Субботина.

Статья I¹⁾.

Способность органических сульфидов или тиоэфиров R_2S вступать в сочетание с металлическими солями, и в частности с солями платины, была открыта еще в 1853 г. Луаром ²⁾. Но только в 80 годах прошлого столетия Хр. Бломстранд ³⁾ и его

1) Ср. Ber. 43 (1910), 1200. Переделка статьи была начата самим Л. А. Чугаевым на русском языке.

2) Loir 1853. An. Chim. Pharm. 87. 369; C. R. 34. 1095.

3) C. W. Blomstrand J. pr. Ch. [2] 27. 161; 38. 345, 497.