

А. М. РУБИНШТЕЙН

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТЕРЕОХИМИИ ПЛАТИНЫ

Большое количество случаев изомерии комплексных соединений впервые получило удовлетворительное объяснение с точки зрения координационной теории Вернера [1]. Вернер делит все известные случаи изомерии на восемь типов. Однако можно объединить несколько типов в один класс и свести все явления изомерии комплексных соединений к пяти основным классам: 1) полимерия, 2) координационная изомерия или метамерия, 3) структурная изомерия, 4) стереоизомерия и 5) геометрическая изомерия.

Особый интерес представляет класс геометрической изомерии, к которому относятся все случаи изомерии среди комплексных соединений, связанные с пространственным расположением атомов, молекул и групп в этих соединениях. Случай геометрической изомерии наиболее часто встречаются при изучении аммиачных (или с другими аминами) комплексных соединений платины, хрома, кобальта и др. В последнее время наличие явлений геометрической изомерии экспериментально было доказано для аммиачных соединений палладия. Наиболее полно явления геометрической изомерии изучены для соединений платины, так как получающиеся соединения платины обладают большой устойчивостью в смысле взаимопревращаемости получающихся стереоизомеров. Явления геометрической изомерии наблюдаются как для комплексных соединений двухвалентной платины, так и для комплексных соединений четырехвалентной платины.

Классическим примером геометрической изомерии соединений двухвалентной платины является изомерия соединений типа $[PtA_2X_2]$. Известно с давних времен [2], что соединения состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$ существуют в двух изомерных формах, отличающихся друг от друга по своим свойствам (цвет, растворимость, электропроводность и др.). При действии аммиака на хлороплатинит калия образуется соединение $Pt(NH_3)_2Cl_2$, так называемая «соль Пейроне», а с другой стороны, — при действии соляной кислоты $[Pt_4NH_3]Cl_2$ получается соединение того же состава $(NH_3)_2Cl_2Pt$, но имеющее другие свойства.

Для объяснения явлений геометрической изомерии для соединений платины, кобальта и др. Вернер [3] предположил, что в случае, когда образуются комплексные соединения с координационным числом, равным шести (четырехвалентная платина), атомные группы, окружающие центральный атом, располагаются по вершинам октаэдра, в центре которого находится центральный атом. При этом образуются насыщенные в координационном отношении молекулы. Если координационное число данного соединения равняется четырем (двухвалентная платина), два противоположно лежащие места остаются незанятыми, а все остальные группы располагаются в одной плоскости. На основе этого предположения Вернер пытался объяснить явление изомерии кроцео- и флавосолей кобальта

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]_x$ неодинаковым пространственным расположением нитрогрупп и молекул аммиака. Изомерию в ряду соединений $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ он объясняет неодинаковым расположением молекул аммиака и хлора вокруг центрального атома платины.

На основе превращений соединений двухвалентной платины, изученных Клеве [4] и Иергенсеном [5], Вернер устанавливает определение конфигурации для изомеров двухвалентной платины. Он принимает для соли Пейроне цисконфигурацию, а для хлорида II основания Рейзе — трансконфигурацию, исходя из результатов изучения реакции получения и расщепления аммиачных и пиридиновых тетраминов платины. При действии пиридина на соль Пейроне или при действии аммиака на пиридиновый аналог соли Пейроне, получающийся при действии пиридина на хлороплатинит калия, получается одно и то же соединение, которое Вернер назвал альфа-соединением $\text{Pt}[(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Cl}_2$. При действии пиридина на другой изомер (хлорид II основания Рейзе), или при действии аммиака на пиридиновый аналог хлорида II основания Рейзе образуется одно и то же соединение, которое Вернер назвал бета-соединением $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Cl}_2$, изомерным с альфа-соединением.

Далее Иергенсеном было показано, что при действии соляной кислоты на альфа-соединение происходит отщепление одновременно молекулы аммиака и молекулы пиридина с образованием соединения $[\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}]$, между тем при действии соляной кислоты на бета-соединение образуется смесь двух соединений: $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Легко проверить, что указанные превращения протекают в согласии с принятым Вернером распределением формул для соли Пейроне и соли II основания Рейзе. Однако это доказательство в некоторой степени условно, так как принимается, что расщепление тетраминов всегда происходит одинаково и при этом не происходит пространственных перегруппировок. В настоящее время мы знаем, что имеется целый ряд исключений из транзакономерности Иергенсена, которые получаются в связи с тем, что амины, находящиеся во внутренней сфере, имеют различную силу связи с центральным атомом.

Если исходить из стереохимических представлений, можно себе представить только четыре модели пространственного расположения четырех групп относительно пятой: 1) расположение правильного тетраэдра, 2) расположение неправильного тетраэдра, 3) плоскостное расположение и 4) пирамидальное расположение.

Если мы имеем тетраэдрическую структуру, когда валентность центрального атома направлена к углам правильного тетраэдра, то тогда изомерия типа $[\text{Pt}2\text{AX}_2]$ невозможна. Если мы имеем структуру неправильного (деформированного) тетраэдра, тогда может наблюдаться явление геометрической изомерии, но в таком случае мы имеем возможность предсказать появление геометрической изомерии, но не можем указать на число изомеров, которое может получиться. Поэтому модель неправильного тетраэдра должна быть признана мало вероятной.

На основе плоскостной и пирамидальной модели можно теоретически предсказать наличие цис-трансизомерии в комплексных соединениях двухвалентной платины. Тетраэдрическая модель должна быть отброшена в связи с открытием цис-трансизомерии для большого количества соединений двухвалентной платины. Следует указать на получение И. И. Черняевым [6] цис-трансизомерии для нитритных соединений платины состава $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, А. А. Гринбергом [7] — цис-трансизомерии для роданидов платины $(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2\text{Pt}$, А. Д. Гельман [8] — цис-трансизомерии для этиленовых комплексных соединений двухвалентной платины $[\text{PtNH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$, И. И. Черняевым [9] — изомерии соединений двухвалентной платины с четырьмя различными заместителями во внутренней

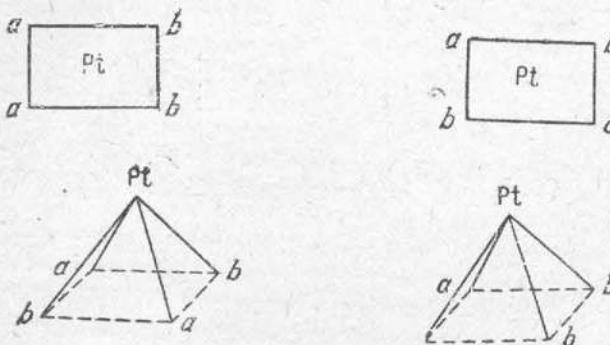
сфере ($\text{PtNH}_2\text{OHNH}_3\text{PyNO}_2\text{NO}_2$). Кроме того, получено большое количество соединений платины, например с гидразином, с тиоэфирами, с метиламином, тиосульфатом и др., для которых найдены цис-трансизомеры. Явление геометрической изомерии было обнаружено в последнее время для некоторых спиралевых комплексных соединений.

Плоскостная и пирамидальные модели могут быть представлены в виде следующей схемы (фиг. 1).

Пирамидальная модель отличается от плоскостной тем, что она предусматривает возможность оптической изомерии соединений двухвалентной

платины с четырьмя различными заместителями.

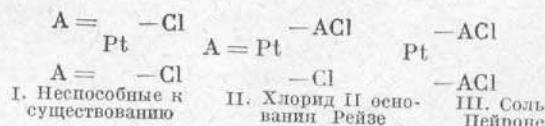
Уже сразу после высказанного Вернером предположения о геометрическом строении цис-и трансизомеров двухвалентной платины появилось много работ, в которых приводился ряд фактов против стереохимической теории Вернера. Наиболее «резкой» критике подверглась теория Вернера в работе Класона [10]. Основные возражения Класона заключались в том, что в изомерных соединениях платины типа PtA_2X_2 оба хлора не могут быть связаны одинаково в структурно-химическом смысле, как этого требует теория Вернера. Класон считает, на основе изучения некоторых свойств меркаптидов платины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, что в циссоединениях атом хлора, замещаемый остатком $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, должен стоять при платине, а в транссоединениях — при аммиаке. Как видно будет из дальнейшего изложения, некоторые исследователи и в настоящее время прибегают к такому объяснению некоторых фактов в химии комплексных соединений, давая при этом совершенно неправильное толкование даже своему экспериментальному материалу. Теория Класона сводила явления стереоизомерии для комплексных соединений платины к явлению структурной изомерии. Согласно воззрениям Класона, возможны три изомера для соединений типа PtA_2Cl_2 :



Фиг. 1.

При этом он принимает, что наиболее устойчивая связь аммиака с платиной будет осуществляться в случае $\text{Pt} - \text{NH}_3 - \text{Cl}$, наименее устойчивая связь — в случае $\text{Pt} = \text{NH}_3$.

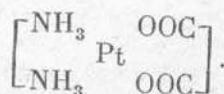
Для подтверждения своей теории о возможности существования третьего изомера Класон приводит работу Бломстранда [11], в которой было показано наличие третьего изомера для соединений $\text{PtCl}_2\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Однако, как удалось затем показать Л. А. Чугаеву, этот третий гамма-изомер в действительности не существует, а является хлороплатинитом альфа- и бета-изомеров следующего состава: $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_2\text{S}][\text{PtCl}_4]$. Положение Класона о большей подвижности хлора в соли II основания Рейзе, как



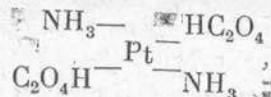
мы теперь знаем, объясняется не тем, что хлор в этом соединении связан с платиной, а взаимовлиянием групп, находящихся в трансположении, что было показано на большом количестве экспериментальных работ И. И. Черняевым [12], который выдвинул так называемую теорию трансвлияния, являющуюся дальнейшим расширением и дополнением координационной теории Вернера.

Последующие работы показали правильность принятой Вернером цис-конфигурации для соли Пейроне и трансконфигурации для хлоридов II основания Рейзе. Правильность эта подтверждается реакцией действия этилендиамина на хлороплатинит калия, так как при действии различных аминов на хлороплатинит мы всегда получаем соли, имеющие аналогичные конфигурации с солью Пейроне, а этилендиамин может занимать два координационных места только в цисположении. Л. А. Чугаев и Кильтынович [13] получили при действии оксалата калия на диаминдинитрит платины цис-конфигурации (аналогично соли Пейроне) соединение состава $K_2 \left[NO_2 PtC_2O_4 NO_3 \right]$, где группа C_2O_4 замещает две молекулы аммика.

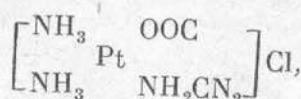
Правильность распределения между цис- и транс-изомером, сделанное Вернером, было экспериментально подтверждено А. А. Гринбергом [14] при действии щавелевой кислоты и гликоколя на изомерные платосоли двухвалентной платины. Оказалось, что при действии щавелевой кислоты на соль Пейроне получается соединение, имеющее следующее геометрическое строение:



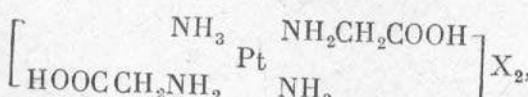
Получение такого соединения является прямым доказательством цис-строения соли Пейроне. При действии щавелевой кислоты на хлорид II основания Рейзе получается биоксалат состава $[Pt(C_2O_4H)_2 2NH_3]$



что доказывает трансконфигурацию, принятую для хлорида II основания Рейзе. При действии гликоколя на соль Пейроне образуется соединение следующего состава



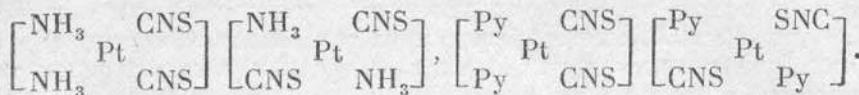
которое показывает, что соль Пейроне имеет цисконфигурацию. При действии гликоколя на хлорид II основания Рейзе образуется соединение, имеющее следующее строение:



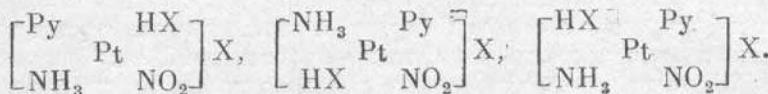
что доказывает трансконфигурацию хлорида II основания Рейзе.

Плоскостное строение комплексных соединений двухвалентной платины, уже после работы Вернера, было доказано на основе большого количества исследований, хотя имеются работы, в которых представления

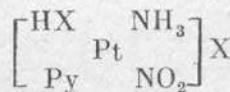
Вернера встретили некоторые возражения. А. А. Гринберг [7] синтезировал цис- и трансизомеры для следующих соединений:



И. И. Черняев [9] синтезировал три геометрических изомера для соединений, когда центральный атом платины связан с четырьмя различными заместителями. Плоскостная модель теоретически требует также наличия трех изомеров:



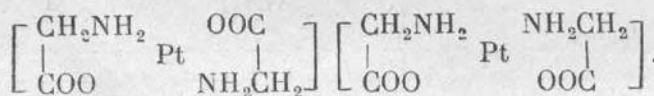
Попытка И. И. Черняева [15] подвергнуть расщеплению на оптические антиподы соединения



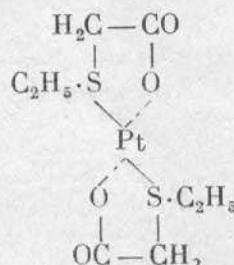
не привела к положительным результатам, что может служить некоторым доказательством плоскостной модели. Если бы мы имели пирамидальную модель, где центральный атом лежит в другой плоскости, мы должны были бы обнаружить на этом соединении явление оптической изомерии.

Попытка Остромысленского и Бергмана [15a] подвергнуть расщеплению на оптические антиподы соединение $[\text{PtClNH}_3\text{PySO}_3]\text{H}$ также осталась безрезультатной.

А. А. Гринберг и Б. В. Птицын [16] показали возможность геометрической изомерии для соединений спиранового типа. Указанная изомерия имеет большое значение для стереохимии двухвалентной платины, подтверждая плоскостную конфигурацию плато-солей. Им удалось обнаружить явление геометрической изомерии для диглицинов платины. Были получены цистрансизомеры этих соединений.

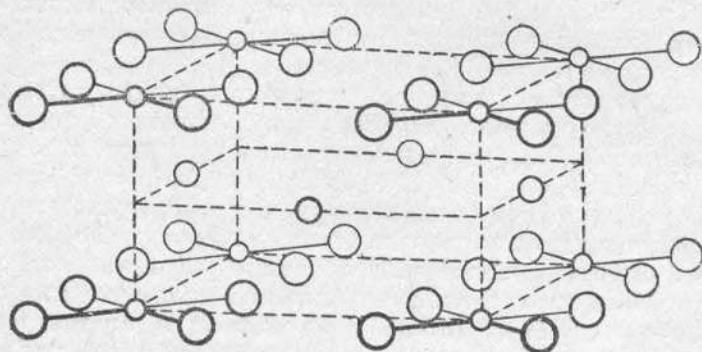


Некоторые указания на наличие цис-трансизомерии в соединениях спиранового типа мы имеем в работе Ромберга [17], который получил цис-трансизомеры для диэтилтиогликоголят — платины.



Эти изомеры превращаются друг в друга действием света. Наличие изомерии в этих соединениях до настоящего времени доказано еще не окончательно.

В пользу плоскостной конфигурации плато-солей говорят работы Диккинсона [18] по исследованию кристаллической структуры хлороплатинита калия методом дифракции рентгеновских лучей. Согласно этому исследованию в кристаллах хлороплатинита калия четыре атома хлора расположены в одной плоскости. На основе своих работ Диккинсон считает плоскостную модель единственной возможной для плато-солей. Плоскостная структура плато-солей подтверждается рентгеновскими исследованиями, проведенными Коксом и другими авторами для различных соединений двухвалентной платины.



Фиг. 2.

Для хлороплатинита калия было показано наличие сильного двойного преломления, которое характерно, когда плоскости комплексного иона расположены параллельно.

Плоскостная структура для комплексных соединений платины палладия и никеля вытекает из квантово-механических расчетов Паулинга [18]. Так, например, в комплексном ионе цианида никеля $[Ni(CN)_4]^{2-}$ двадцать шесть внутренних электронов никеля могут быть размещены в $1s$, $2s$ и трех $2p$ $3s$, три $3p$ и четырех из $3d$ орбитах. Это оставляет для участия при образовании связи пятую $3d$ орбиту, а также $4s$ и три $4p$ орбиты. При гибридизации этих орбит найдено, что образуются четыре прочные связи, направленные к углам квадрата. Сила связи этих орбит значительно превышает силу связи тетраэдрической орбиты. Эти четыре квадратные орбиты образуются с участием только двух из четырех орбит; пятая, очень слабая p -связь могла бы соответственно образоваться атомами никеля. Из этого видно, что никелевые комплексы, для которых дан соответствующий расчет, а также комплексные соединения двухвалентной платины и палладия, для которых может быть произведен такой же расчет, если изменить общие квантовые числа атомных орбит, должны обладать квадратной плоскостной конфигурацией. Таким образом, квантово-механические расчеты подтверждают квадратную конфигурацию комплексных соединений платины, палладия, никеля, которые были введены 30 лет тому назад Вернером на основании изучения изомерии этих соединений.

Несмотря на наличие ряда работ, подтверждающих и расширяющих основные стереохимические представления Вернера, в последнее время были проведены некоторые работы, на основании которых авторы пытались отвергнуть основные положения Вернера.

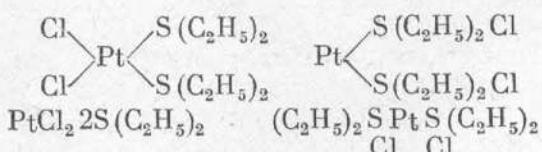
Рейлен и Нестле [19] пытались свести стереохимические соотношения к тетраэдрической модели Вант-Гоффа. Согласно Рейлену, плоскостная модель противоречит указанию Вернера, что валентность проявляется в виде силы, равномерно действующей по всем направлениям в простран-

стве. С точки зрения Рейлена, явление изомерии, найденное для соли Пейроне и соли II основания Рейзе, сводится к явлению полимерии. Для доказательства своего предположения они измерили молекулярный вес соли Пейроне и хлорида II оснований Рейзе в жидким аммиаке. Измерение молекулярного веса этих изомеров в жидким аммиаке показало, что для соли Пейроне получается нормальная величина, а для хлорида II основания Рейзе — удвоенное значение его молекулярного веса. На основе только этого одного факта Рейлен и Нестле отбросили введенное в химию комплексных соединений, на основе большого количества экспериментального материала, явление цис-трансизомерии для соединения двухвалентной платины и свели все явления геометрической изомерии к явлению полимерии.

Большое значение для экспериментального подтверждения существования цис-трансизомеров двухвалентной платины сыграли работы А. А. Гринберга [20] по определению молекулярного веса изомерных роданидов состава $(\text{NH}_3)_2 \text{Pt}(\text{CNS})_2$ и $\text{Py}_2 \text{Pt}(\text{CNS})_2$ и работа Гантша по измерению молекулярного веса изомерных дипиридинхлоридов платины. В качестве растворителя при измерении молекулярного веса изомерных роданидов был применен ацетон. Полученные результаты определения молекулярного веса изомерных роданидов показали, что как цис-, так и транссоединения $(\text{NH}_3)_2 \text{Pt}(\text{CNS})_2$ оказываются в ацетоновом растворе мономолекулярными и найденные молекулярные веса для различных изомеров одинаковы.

Гантш [21], измеряя молекулярный вес цис-и трансизомеров дипиридинхлоридов платины $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ в феноле, показал, что оба изомера являются мономерами и ни о какой полимерии речь ити не может. Работами Гринберга и Гантша была показана полная несостоятельность теории Рейлена. А. А. Гринберг сумел показать, что наблюденные Рейленом факты удвоения молекулярного веса транссоединения в жидким аммиаке связаны с явлением ассоциации, тем более что жидкий аммиак обладает большой ассоциирующей способностью. А. А. Гринберг сумел показать, что ассоциации в зависимости от растворителя подвергается не только трансизомер, как это наблюдал Рейлен, но и цисизомер, что было им наблюдено при определении молекулярного веса $\text{Py}_2\text{Pt}(\text{CNS})_2$ в CHCl_3 . Цисизомер дает величину молекулярного веса в полтора раза большую, чем для мономера, т. е. обнаруживает значительную ассоциацию, в то время как в феноле цисизомер $\text{Py}_2\text{Pt}(\text{CNS})_2$ дает величину, соответствующую нормальному молекулярному весу. Необходимо указать, что до сих пор нет достаточной ясности о роли того или иного растворителя при определении молекулярного веса комплексных соединений.

Энджель, Дрю и Вардло [22] пытались свести явление геометрической изомерии для соединений $\{\text{PtCl}_2[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\}$ к явлению структурной изомерии, основываясь на том, что одна из форм этих соединений реагирует легче с азотокислым серебром. Они принимают следующую структуру для этих соединений



Однако, согласно принятой ими формуле для второго изомера, оно как сульфониевое соединение должно полностью моментально реагировать с азотокислым серебром, чего не наблюдается. Различное отношение изоме-

ров к азотокислому серебру может быть легко объяснено не структурной изомерией, а явлением трансвлияния. Подобные явления различного взаимодействия хлора в цис- и транссоединениях на большом количестве экспериментального материала наблюдал И. И. Черняев.

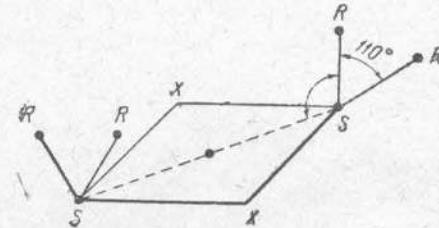
Для объяснения некоторых химических свойств изомеров $(R_2S)_2PtCl_2$ им были приписаны «полярные» и «неполярные» структуры. Выводы Дрю относительно тетраэдрической конфигурации соединения $\{Pt[S(C_2H_5)_2]_2X_2\}$ на основании действия хлора на изомеры $\{PtBr_2[S(C_2H_5)_2]_2\}$ и брома на изомеры $\{PtCl_2[S(C_2H_5)_2]_2\}$ также неправильны. Реакции идут, как у цис- и трансизомеров. В дальнейшем Дрю отказался от своего первоначального мнения о структурной изомерии этих соединений и признал, что полученные изомеры должны рассматриваться как геометрические изомеры, т. е. пришел к признанию плоскостной структуры этих изомеров.

Изучение молекулярного веса альфа- и бета-изомерных соединений платины с тиоэфирами, произведенное Иенсеном методом криоскопии в бензоле, показало, что они мономолекулярны, причем бета-соединения способны в концентрированных растворах к ассоциации.

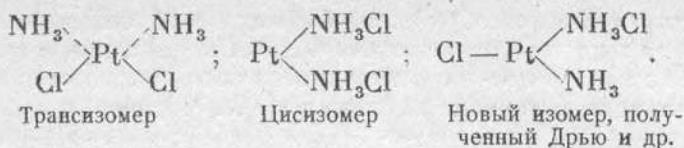
Измерения дипольных моментов изомерных соединений двухвалентной платины с тиоэфирами состава $PtX_2(SR_2)_2$, где $X = Cl, Br, J, NO_2, NO_3$ а $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, привели Иенсена [23] к признанию плоскостной структуры плато-солей. Им было показано, что альфа- и бета-изомеры должны рассматриваться как транс-цисизомеры. Им было найдено, что в ряду альфа-изомеров дипольный момент достигает величины 2.4 дебая; в ряду бета-соединений — 9 дебаев для хлоридов и до 13 дебаев для нитратов и нитритов. Ни один из изомеров не обладал моментом, равным нулю, как следует для трансизомера, если принять, что координированные группы обладают моментом, ориентированным по направлению диагонали параллелограмма. Здесь необходимо учесть, что четыре группы лежат на одной стороне плоскости.

Если принять, что валентный угол для группы SR равен 110° , а также, что связь $Pt - S$ образует с двумя другими связями угол 110° , то векторная сумма моментов двух групп дает момент, очень близкий к моменту, найденному для альфа-изомера. Поэтому Иенсен считает, что, согласно величине дипольного момента, бета-изомер является цисизомером, альфа-изомер является трансизомером. До работы Иенсена принимали, что альфа-соединение есть цисизомер, а бета-соединение — трансизомер.

В 1932 г. Дрю, Пикарт, Вардлоу и Кокс [24] сообщили о существовании не двух, а трех изомеров для соединения состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$. Все три изомера, согласно их определению, имели различную растворимость и давали различные рентгеновские спектры. Для объяснения существования трех изомеров они предложили принять наличие здесь структурной изомерии. Структуру полученных изомеров они давали аналогично той структуре, которую давал аммиачным соединениям Класон в споре с Вернером, отрицая возможность геометрической изомерии. Дрю и другие, нахождением третьего изомера, также пытались отрицать возможность геометрической изомерии для соединений двухвалентной платины. Как и в предыдущем случае с тиосоединениями, они пытались свести геометрическую изомерию к явлению структурной изомерии.



Фиг. 3.



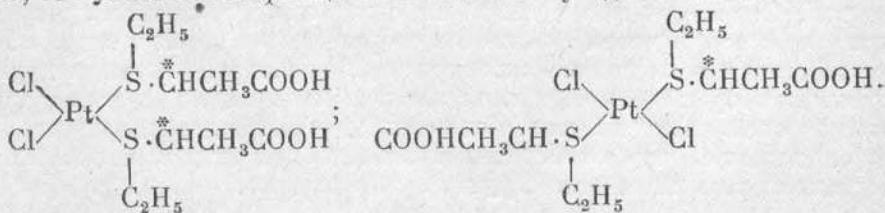
Экспериментальные данные Дрю и др., на основании которых они утверждают о получении ими третьего изомера, очень неосновательны. Например, растворимость цисизомера, трансизомера и третьего изомера следующая:

Цисизомер, в 100 г воды при 20°	растворяется....	0.25023 г
Трансизомер, в 100 г воды при 20°	» 0.0366 г
Третий изомер, полученный Дрю, в 100 г воды при 20°	» 0.0401 г

Как видно, растворимость трансизомера и нового изомера, полученного Дрю, очень близки между собой и делать на основании этих данных какие-либо выводы вряд ли можно.

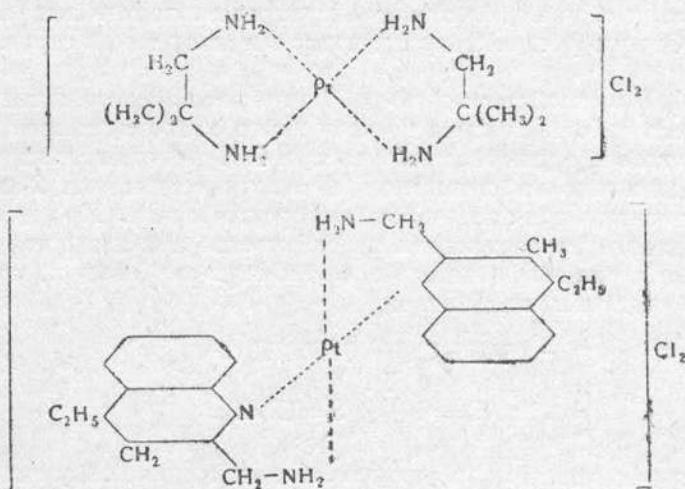
Существование третьего изомера, найденного Дрю, было экспериментально опровергнуто работой Розенблата и Шлееде [25]. Они сумели показать, что растворимость третьего изомера Дрю меняется в зависимости от количества перекристаллизаций, которым подвергается вновь полученный третий изомер. Тем самым они доказали, что при перекристаллизации происходит изменение состава полученного нового изомера. Если перекристаллизацию провести пять раз и затем определить растворимость совместно с трансизомером, то окажется, что растворимость равняется не сумме растворимости нового изомера и трансизомера, а растворимости одного трансизомера. Таким образом, после пятикратной перекристаллизации третий изомер, повидимому, почти полностью превращается в трансизомер. В дальнейшем Розенблату и Шлееде удалось показать, что третий изомер Дрю является твердым раствором между цисизомером и трансизомером при составе 80% трансизомера и 20% цисизомера. Изучением дебаеграмм цисизомера, трансизомера и третьего изомера, полученного Дрю, и синтетически полученного твердого раствора 80% транссоли и 20% циссоли показано, что цисизомер имеет свою дебаеграмму, а дебаеграмма третьего изомера Дрю и дебаеграмма синтетического твердого раствора 80% трансизомера и 20% цисизомера совершенно одинаковы. Это показало окончательно несостоятельность как экспериментальных данных, так и теории Дрю о существовании третьего изомера для соединений состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Таким образом и эта попытка Дрю с сотрудниками опровергнуть плоскостное строение плато-солей оказалась безуспешной.

В 1935 г. Лифшиц и Франтес [26] получили альфа- и бета-изомеры с тиомолочной кислотой, обладающие вращательной способностью, так как тиомолочная кислота является оптически активной. Им удалось показать, что альфа-изомер может превращаться в бета-изомер. Изомеры обладают противоположной по знаку вращательной способностью и весьма различны по величине, что, по мнению Лифшица и Франтеса, не согласуется с цис-трансизомерией, так как оба асимметрических атома углерода находятся в обоих изомерах на одинаковом расстоянии от центрального атома. Однако, эти указания Лифшица являются мало убедительными:



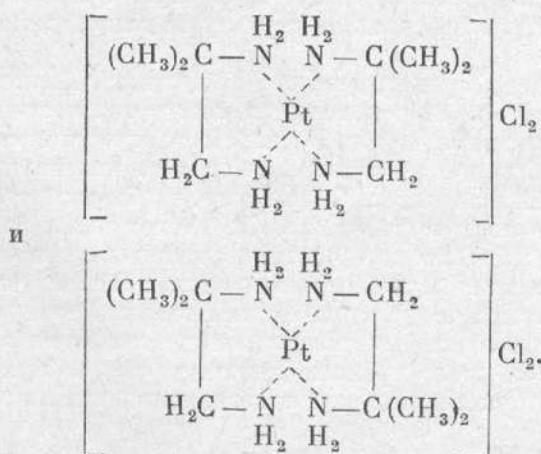
В дальнейшем можно будет показать, что основные представления о цис-трансизомерии остаются незыблыми даже при совмещении существования геометрических и оптических изомеров.

Против плоскостной структуры комплексных соединений двухвалентной платины выступил в 1931 г. Рейлен [27] на основании своей работы о



Фиг. 4.

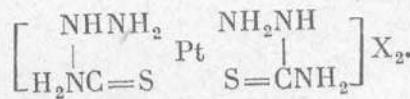
разделении оптических изомеров комплексных соединений платины спиралового типа с координационным числом 4. Согласно Рейлену, ему удалось разделить на оптические антиподы комплексные соединения платины с изобутиленидиамином. Кроме того, ему, повидимому, удалось расщепить на оптические антиподы комплексные соединения платины с 2-аминометил-3-метил-4-этил-хинолином. Однако, это можно объяснить способностью некоторых соединений тетрамминового ряда со сложнопостроенными заместителями давать уклонения от плоскостной структуры. При разделении комплексного соединения с 2-аминометил-3-метил-4-этил-хинолином появление оптической изомерии связано с пространственными затруднениями. В дальнейшем было показано [28], что для изученного Рейленом комплексного соединения с изобутиленидиамином найдено два геометрических изомера:



Изомерия подобных спиралевых соединений была еще до этого А. А. Гринбергом найдена для соединений платины с глицином, хотя глицин обладает асимметрией не больше, чем изобутиленидиамин.

На основании своих работ Рейлен пришел к выводу, что структуры всех комплексных соединений, изученных им, не могут быть квадратными и не могут быть правильным тетраэдром. Он выдвинул предположение, что структура этих соединений может быть представлена в виде вытянутого тетраэдра. Однако убедительных доводов в пользу такой структуры он не дал.

Иенсен [29] в своей последней работе показал экспериментальную необоснованность работы Рейлена по получению оптических изомеров соединений платины с координационным числом 4. Иенсен повторил работу Рейлена по разделению на оптические антиподы соединения 2-аминометил-3-метил-4-этил-хинолин-плато-бронкамфорсульфоната. Кроме того, он пытался подвергнуть разделению на оптические антиподы полученное им комплексное соединение платины с тио-семи-карбазидом, построенное аналогично соединению Рейлена:



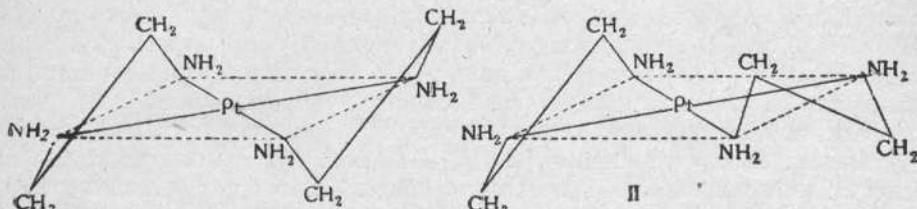
Иенсен получил оптическую активность для соединений платины, где в качестве катиона он взял такие соединения, для которых оптическая активность совершенно исключена, и, все-таки, при наличии в качестве аниона бромкамфорсульфоната они показывали оптическую активность, например для соединений:



Опытные данные Иенсена показали, что оптическая активность соединений, полученных Рейленом зависит не от того, что ему удалось расщепить катион на оптические антиподы, а от того, что в качестве аниона им была применена несимметричная бромкамфорсульфоновая кислота, обладающая даже в свободном состоянии оптической активностью. Выделить оптически активное соединение с другими анионами Рейлену не удалось. Таким образом, можно считать после последней работы Иенсена, что довод против плоскостной структуры плато-солей с координационным числом 4, заключающийся в разделении на оптические антиподы соединений двухвалентной платины, лишен экспериментальной базы и не может служить фактом против принятия плоскостной структуры для соединений двухвалентной платины.

Розенблат и Шлееде [20] показали, что найденные Рейленом и другими факты оптической активности некоторых комплексных соединений не могут поколебать основные положения Вернера о плоскостной структуре подобных соединений. Оптическая активность этих соединений должна быть отнесена за счет своих заместителей. Для того, чтобы связать оптическую активность и геометрическую изомерию, Розенблат и Шлееде предполагают, что углеродные цепи координированных молекул не лежат в той же плоскости, что и валентности центрального атома. Приняв такое предположение, можно показать, что даже в пределах теории Вернера можно обосновать существование геометрических и оптических изомеров. Если бы Рейлен не отказался от этого предположения, то ему не нужно было бы искать новых структур для комплексных соединений платины с координационным числом 4.

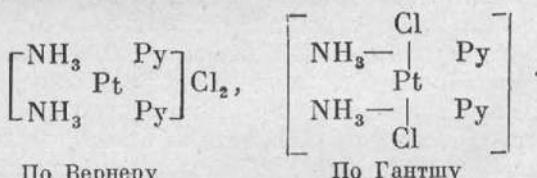
В дальнейшем, используя указания Розенблата, Тейлакер [31] развил его предположение о том, что атомы углерода и атомы платины не лежат в одной плоскости, на основе чего он сумел построить модели комплексных ионов, приняв в расчет атомные радиусы, отвечающие координационным связям. Для комплекса $[PtEn]^{++}$ по Тейлакеру возможны две прост-



ФИГ. 5.

ранственные модели. Модель первая обладает плоскостью и центром симметрии, модель вторая — несимметрична. Модели Тейлакера объясняют случаи изомерии соединений типа $[\text{PtA}_2]$, например, $[\text{PtEn}_2]^{++}$ и позволяют предвидеть, что у этих соединений могут существовать два геометрических изомера, из которых один — расщепляемый на оптические активные формы, хотя до сих пор случаи изомерии для таких соединений еще не известны. Анализ кристаллической структуры таких соединений, например, $[\text{PtEn}_2]^{++}$, показывает на наличие в них центра симметрии, что означает, что это соединение построено согласно первой модели.

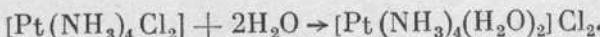
В 1930 г. Ганти и Розенблат [32] выдвинули теорию о том, что структура тетраминовых соединений двухвалентной платины должна рассматриваться отдельно от всех остальных соединений. Они предлагают рассматривать платотетраминовые соединения как псевдо-соли с координационным числом 6, имеющие октаэдрическую структуру, например:



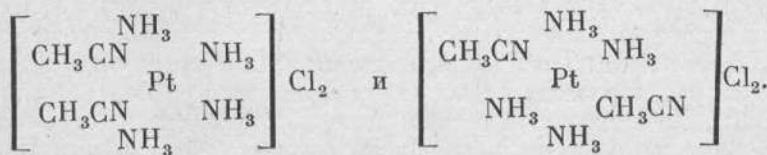
По Вернеру

По Гантшу

Эти псевдо-соли неустойчивы; при растворении в воде происходит акватизация их, и хлор из внутренней сферы при этом переходит во внешнюю сферу по реакции:



Для подтверждения высказанного, Гантш и Розенблат ссылаются на работы по комплексным соединениям двухвалентной платины, где наблюдалась случаи получения соединений с координационным числом 6. Чугаев и Лебединский [33], при изучении ацетонитрильных соединений платины показали, что существует соединение с координационным числом 6 следующего состава:



Однако, в дальнейшем Лебединский подметил, что могут быть получены такие ацетонитрильные соединения двухвалентной платины, в которых во внутренней сфере, наряду с одной молекулой ацетонитрила, находятся еще четыре молекулы амиака. В настоящее время в работе Лебединского и Головни [34] показано, что при действии амиака на $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{CNCl}_2\text{Pt}$, одновременно с замещением внутрисферного хлора, происходит внедрение «лишней» молекулы амиака, в результате чего образуется соединение $[(\text{NH}_3)_4\text{CH}_3\text{CNPt}]\text{Cl}_2$, содержащее во внутренней сфере пять нейтральных молекул, т. е. получается комплексное соединение с координационным числом 5. Однако при действии соляной кислоты на ацетонитрильные соединения с координационным числом 6, полученные Лебединским и Чугаевым, и на соединение $[(\text{NH}_3)_4\text{CH}_3\text{CNPt}]\text{Cl}_2$ с координационным числом 5, полученное Лебединским и Головней, всегда, наряду с каждой молекулой отщепляющегося ацетонитрила, из внутренней сферы уходят также и эти «лишние» молекулы амиака, в результате чего получается обычное соединение платины с координационным числом 4. Это показывает, что лишние молекулы амиака присоединяются не к центральному атому, а через ацетонитрил. Таким образом, указания Гантша, что ацетонитрильные соединения платины существуют с координационным числом 6, не могут быть признаны убедительными, так как существуют такие же ацетонитрильные соединения с координационным числом 5. С другой стороны, как показали Лебединский и Головня, координационное число в этих соединениях равно 4, а «лишние» амиаки присоединяются за счет дополнительной связи не с центральным атомом. Подобные соединения получены В. В. Лебединским и В. А. Головней и с пропионитрилом.

Указания Гантша на существование соединений с координационным числом 6 не оправдывают выдвинутую им теорию, рассматриваящую тетраминовые соединения двухвалентной платины, как псевдо-соли с координационным числом 6. Другие доводы Гантша также не убедительны. Так, например, указания Гантша на то, что все плато-тетраминовые соли имеют то или иное количество кристаллизационной воды, не подтверждается в настоящее время, ибо, например, вода хлорида I основания Рейзе является не кристаллизационной водой, а цеолитной, что было показано при изучении упругости пара и кривых нагревания этого соединения. Указания Гантша, что электропроводность тетраминов в органических растворителях меньше, чем электропроводность тройного электролита, также не убедительны. Гантш нашел, что молекулярная электропроводность $\text{Py}_4\text{Pt}(\text{CNS})_2$ в пиридине равна 2.36 при температуре 25° и $v = 80$, а молекулярная электропроводность BaJ_2 равна 15.96 при температуре 25° и при $v = 81.1$. Это понижение молекулярной электропроводности тетрамина по сравнению с тройным электролитом может быть объяснено не за счет образования «псевдо-солей», а за счет различного поведения этих соединений в органических растворителях, так как имеется ряд работ, показывающих, что электропроводность в органических растворителях зависит от некоторого взаимодействия между растворяющимся веществом и растворителем, в связи с чем величина молекулярной электропроводности может дать разные отклонения.

Изменение спектров поглощения платотетраминовых солей $[\text{PtPy}_4](\text{NO}_2)_2$, $[\text{PtPy}_4](\text{OOCCH}_3)_2$, и др. в воде и в растворе спирта и хлороформа может быть объяснено не только образованием «псевдо-солей», как утверждает Гантш, а явлением ассоциации платотетраминовых солей в органическом растворителе. Изучение устойчивости тетраминовых соединений платины, проведенное Гантшем для подтверждения своей теории псевдосолей, не дало новых данных для введения этой теории. Получен-

ные результаты могут быть полностью объяснены на основе теории Вернера.

Таким образом, теория Гантша экспериментально совершенно не подтверждена; с другой стороны, введение такой теории затрудняет создание единой стройной теории комплексных соединений, пригодной для объяснения всех классов комплексных соединений двухвалентной платины.

Изучение комплексных соединений новыми физическими методами (рентгенографическое исследование, определение дипольного момента), как уже было показано раньше, доказывает наличие плоскостной конфигурации плато-солей с координационным числом, равным 4. Изучение магнитной восприимчивости комплексных соединений двухвалентной платины, проведенное Сегденом [35], показало, что все они являются диамагнитными. Такой же результат был получен А. А. Гринбергом, Я. Дорфманом и И. Кикоиным [36]. В настоящее время неизвестны комплексные соединения двухвалентной платины, обладающие парамагнитными свойствами. Таким образом, наличие диамагнетизма в комплексных соединениях двухвалентной платины, согласно квантово-механическим расчетам Паулинга, показывают, что эти соединения имеют плоскостную конфигурацию.

Изучение других свойств комплексных соединений (спектр комбинационного рассеяния и др.) в настоящее время еще не дает четких указаний о той или иной структуре плато-солей.

Таким образом, на основании всех экспериментальных исследований по химии комплексных соединений, проведенных до настоящего времени, можно утверждать что комплексные соединения платины с координационным числом 4 имеют плоскостную конфигурацию.

Плоскостная конфигурация плато-солей, введенная Вернером 30 лет тому назад на основе изучения геометрической изомерии комплексных соединений двухвалентной платины, в настоящее время подтверждается квантово-механическими расчетами, исследованиями комплексных соединений при помощи новых физических методов (рентгенографические исследования, определение дипольных моментов, исследования Рамман-спектра, изучение магнитной восприимчивости и др.) и дальнейшими работами в области химии комплексных соединений, которые особенно успешно ведутся в Советском Союзе на основе расширенной и дополненной И. И. Черняевым координационной теории Вернера.

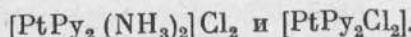
Установление строения того или иного изомера можно вести как химическими, так и физическими методами. Для установления конфигурации того или иного соединения двухвалентной платины могут быть использованы следующие методы: 1) реакция получения соединения, 2) изучение взаимодействия данного соединения с тиомочевиной (реакция Н. С. Курнакова), 3) изучение реакции действия щавелевой кислоты и глиоколя на комплексные соединения двухвалентной платины (реакция А. А. Гринберга), 4) окисление соединений двухвалентной платины до четырехвалентной с последующим изучением конфигурации получающихся соединений и 5) изучение взаимодействия данного соединения с тиосульфатом (реакция Д. И. Рябчикова).

Физические методы исследования комплексных соединений в настоящий момент не могут быть полностью приложены для нахождения геометрической конфигурации различных изомеров соединений двухвалентной платины. Полное рентгенографическое изучение вещества в твердом состоянии дает метод для различия геометрических изомеров.

Изучение дипольных моментов комплексных соединений двухвалентной платины также позволяет в большинстве случаев определить конфигурацию геометрических изомеров, что было показано в работах Иенсена по

определению дипольных моментов комплексных соединений платины с тиоэфирами.

Магнитные измерения не дают в настоящее время возможности различать геометрические изомеры. Это заключение можно сделать на основе работ Сегдена по изучению магнитной восприимчивости геометрических изомеров. Изучение Рамман-спектра геометрических изомеров может позволить различать геометрические изомеры, но в настоящее время в этом направлении имеется еще очень мало экспериментальных исследований. Единственными комплексными соединениями, изученными с этой точки зрения, являются



Изучение цвета различных изомеров иногда приводится в качестве доказательства правильности геометрической конфигурации, принятой для различных изомеров. Иногда считают, что цвет цисизомеров является часто более интенсивным, чем у трансизомеров. Однако изучение спектров поглощения не всегда дает различие в линиях (положение и интенсивность) для различных геометрических изомеров. В настоящее время отсутствует теория, которая твердо устанавливала бы связь между составом и строением комплексных соединений, с одной стороны, и спектром поглощения — с другой стороны. Поэтому, изучая спектры поглощения различных изомеров, нельзя установить их геометрическую конфигурацию.

Растворимость цис- и трансизомеров для большинства комплексных соединений двухвалентной платины различна. Для большинства комплексных соединений изучение растворимости показывает, что цисизомеры более растворимы, чем трансизомеры. Однако растворимость не может являться аргументом в пользу принятия геометрического строения для того или иного изомера, так как найденное правило о лучшей растворимости цисизомеров имеет много исключений, так, например, Гантш нашел, что трансизомер дипиридинхлорида $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ лучше растворим в хлороформе, чем цисизомер. А. А. Гринберг показал, что дипиридинхлорид палладия $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ (цисизомер) хуже растворим в хлороформе, чем трансизомер. Необходимо указать, что растворимость различных изомеров очень часто зависит от растворителя.

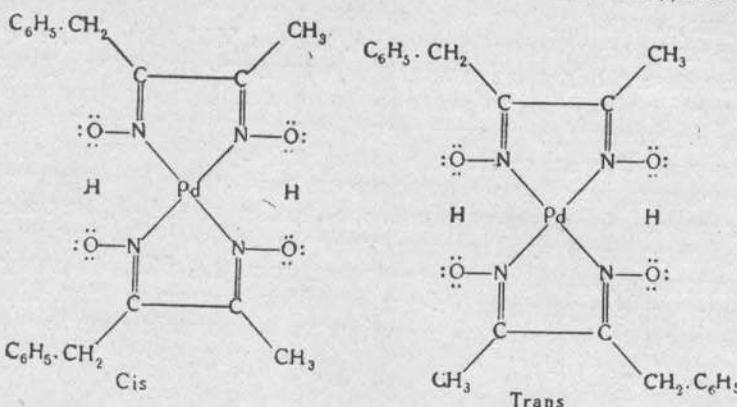
В заключение остановимся на некоторых вопросах стереохимии других элементов с координационным числом 4.

Для углерода, кремния, олова, титана правильна тетраэдрическая модель Вант-Гоффа, так как у соединений этих элементов MA_2B_2 отсутствует цис-трансизомерия и наблюдается наличие оптической активности для соединений [M, A, B, C, D] при наличии асимметрического центрального атома. Другие координационно-четырехвалентные атомы могут группировать вокруг себя заместители в соответствии с плоскостной моделью, однако у одного и того же атома могут быть соединения со структурой, отклоняющейся от основной структурной модели элемента, что связано с большим проявлением ионного характера связи в этих соединениях. Чем больше вес ионной связи по сравнению с весом ковалентной связи в данном соединении, тем больше наблюдается отклонений от плоскостной конфигурации.

Остановимся более подробно на некоторых вопросах стереохимии палладия, никеля, меди, золота и серебра.

Плоскостная структура комплексных соединений двухвалентного палладия в настоящее время не вызывает сомнений, но отклонений от плоскостной конфигурации у палладия больше, чем у платины, что связано с тем, что в соединениях палладия мы имеем больший вес ионных связей по срав-

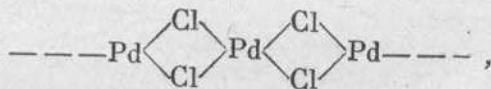
нению с ковалентной связью, чем у платины. Кроме того, в соединениях палладия степень поляризации центрального атома меньше, чем у платины. Вот почему явление цис-трансизомерии для аммиачных соединений палла-



Фиг. 6.

дия не было открыто до самого последнего времени. В настоящее время А. А. Гринберг экспериментально показал наличие цис-трансизомеров для аммиачного и пиридинового хлорида палладия $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ и $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ [38]. Трудность обнаружения изомерии для соединений палладия связана с тем, что получающиеся изомеры легко превращаются друг в друга, т. е. происходит явление изомеризации одного изомера в другой. Дейер и Мейлер [39] показали наличие цис- и трансизомерии в соединении палладия с бензилметилглиоксимом.

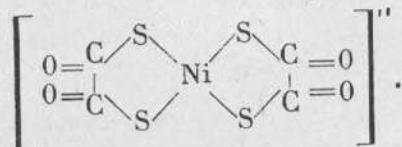
Рентгенографические исследования цианопалладита калия $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ [40] и хлоропалладита калия K_2PdCl_4 [41] и других соединений [41] показали, что эти соединения имеют плоскостную конфигурацию. Исследования кристаллического хлористого палладия (произведенное Велсом [42]), показало, что в кристаллах этого вещества имеются плоские цепочки неопределенной длины, следующей конфигурации:



что может быть представлено как случаи бесконечной полимеризации. Эти цепочки содержат прямоугольные PdCl_4 группы. PdCl_4 образует незначительно искаженную квадратную конфигурацию, углы $\text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl}$ равняются 93° и 87° .

Дженс [43], констатировав наличие диамагнетизма у большинства соединений палладия, считает, что это связано, как показал Паулинг, с плоскостной структурой соединений палладия. Однако в связи с тем, что соединения палладия могут давать отклонения от плоскостной конфигурации, у некоторых соединений палладия, например $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}]\text{Cl}_2$, обнаружен остаточный парамагнетизм. Для очень многих соединений палладия было показано, что они изоморфны с соответствующими соединениями платины, имеющими плоскостную конфигурацию. Таким образом, можно считать установленным для большинства комплексных соединений двухвалентного палладия наличие плоскостной структуры, хотя возможны, в связи с изменением ионного и ковалентного характера связи по сравнению с платиной, некоторые отклонения от плоскостной структуры.

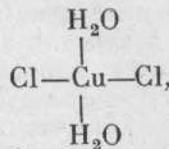
Для никеля доказательство квадратной конфигурации $[Ni(CN)_4]^{2-}$ было впервые получено Паулингом [44] в 1931 г. на основе изучения магнитных свойств солей, содержащих этот ион. Оказалось, что все эти соединения диамагнитны, что на основе теоретических расчетов Паулинга указывает на наличие плоскостной конфигурации. Клемм [45] показал, что глиоксим никеля также обладает диамагнитными свойствами, что указывает на плоскостную конфигурацию этого соединения. В последнее время получен ряд новых данных, доказывающих правильность принятия квадратной структуры для большинства комплексных соединений никеля. Седену [46] удалось получить цис-трансизомеры для соединений никеля с бензилглиоксимом, обладающие такой же конфигурацией, как и соответствующие соли палладия. Изучение кристаллического калийникельдитиоксалата методом дифракции рентгеновских лучей [47] показало, что эта соль изоморфна с аналогичной солью платины и палладия. Кроме того, оно подтвердило плоскостную структуру комплексного иона:



Иенсену удалось измерить дипольный момент многих комплексных соединений никеля и с тиоэфирами. При этом оказалось что дипольный момент их равен 0, что согласуется с линейно-плоскостной транс-конфигурацией. Для очень многих соединений никеля было показано, что они изоморфны с соответствующими соединениями палладия и платины, что может также служить указанием на наличие плоскостной структуры в этих соединениях.

Наряду с соединениями, имеющими плоскостную конфигурацию, существуют соединения никеля, обладающие параметрическими свойствами, имеющие совершенно другую окраску, чем соединения с плоскостной конфигурацией. Наличие параметризма в этих соединениях, например $[Ni_4NH_3]Cl_2$, $[NiEn_2]Cl_2$, согласуется по Паулингу с тем, что данные соединения имеют тетраэдрическую структуру, которая связана с наличием ионных связей в этих соединениях. Однако структура этих соединений до настоящего времени окончательно не выяснена.

Двухвалентная медь, согласно квантово-механическим расчетам Паулинга, должна скорее образовывать 4 ковалентных связи плоскостного типа, а не тетраэдрического. Этот расчет Паулинга экспериментально подтвержден. Плоскостная конфигурация четырехвалентной, окисной меди была обнаружена Коксом [49] в соединении меди с бета-дикетонами, например дисилицилаксом меди, бензолацетат меди и др. В кристаллической двухводной соли хлорной меди имеются молекулы плоскостной конфигурации:

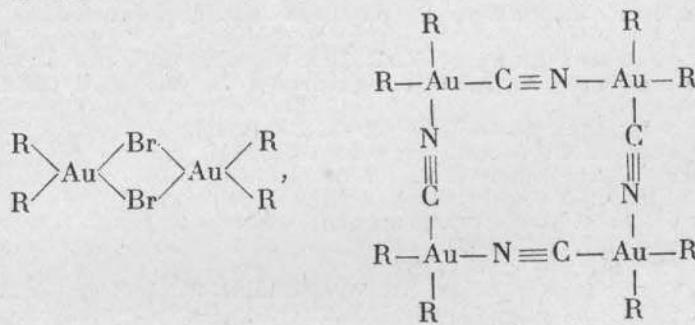


что было показано в работе Харкера [48]. Та же группа найдена при изучении кристаллов $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ Хендриксом, Диккинсоном [49]. Однако некоторые работы по исследованию внутрекомплексных соединений меди с бензоилпиривиноградной кислотой показали, что для этих соединений

нений наблюдается явление оптической изомерии, которая не совместима с принятием плоскостной конфигурации для соединений меди. С другой стороны, Сегден [50] показал, что простые и комплексные соединения меди обладают магнитным моментом до 1.73 магнетонов бора, что не согласуется с теоретическими предположениями Паулинга о плоскостной структуре, а приводит к тетраэдрической конфигурации этих соединений. Таким образом, в настоящее время нет достаточно ясного представления о плоскостной или тетраэдрической структуре соединений двухвалентной меди. Повидимому, различные соединения меди могут показывать различную структуру в зависимости от веса ионного и ковалентного характера связи.

Четырехвалентные комплексы двухвалентного серебра имеют такую же конфигурацию, как соответствующие соединения двухвалентной меди, что было подтверждено Коксом [51] при изучении серебряной соли пиколиновой кислоты, которая изоморфна с солью меди и обладает высоким двойным преломлением, характерным для параллельного расположения плоскостных структур.

Для комплексов трехвалентного золота Поппе [52] и Гибсон [53] также доказали квадратную конфигурацию. Найдено, что соединения типа R_2AuBr , $RAuCN$, где R — этил, пропил и т. д., завершают квадратную конфигурацию золота путем полимеризации до таких структур:



Соединения, имеющие формулу $RAuBr_2$, образуют димерную форму, имеющую следующую конфигурацию:



Бромное золото обладает строением димера, на что указывает молекулярный вес его, определенный Бараваем и Гибсоном [54] в растворе брома. Структура тетрагональных кристаллов $Cs_2AgCl_2AuCl_4$ и $Cs_2AuCl_2AgCl_4$ была исследована Паулингом [55] и оказалось, что она содержит квадратные комплексы $[AuCl_4]'$ трехвалентного золота и линейные комплексы $[AgCl_2]'$ и $[AuCl_2]'$ одновалентного серебра и золота.

Таково современное состояние стереохимии элементов с координационным числом, равным 4. Изложение этого вопроса для нас представляет особый интерес в связи с тем, что, как было показано, только для соединений платины мы имеем строго определенную плоскостную конфигурацию. Если же мы переходим от платины к палладию, никелю, меди и т. д., то, в связи с тем, что характер связи в этих соединениях отличается от характера связи в комплексных соединениях двухвалентной платины, где вес ковалентной связи преобладает над весом ионной связи, мы наблюдаем для различных соединений одного и того же металла различ-

ную геометрическую структуру, которая обуславливается наличием ионных или ковалентных связей, а также степенью поляризации центрального атома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Werner A. Neuere Anschaungen aus dem Gebiete der anorganischen Chemie (1923).
2. Peugrue. Ann. Chem. Pharm., 61, 179 (1847).
3. Werner A. Z. anorg. Chemie, 3, 367 (1893).
4. Kleve. Oefver of K. Svenske vet akad. Forhände, 783 (1870).
5. Jorgensen. J. prakt. Chem., 33, 489 (1886).
6. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, 5, 102 (1927).
7. Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, 6, 122 (1928).
8. Гельман А. Д. Ученые записки Лен. Гос. университета, т. II, № 11 (1936).
9. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, 4, 243 (1926).
10. Klason P. Berl. Ber. 28, 1477, 37, 1349; J. prakt. Chemie, N. F., 67, 1 (1903).
11. Blomstrand. Chemie der Jetzzeit. Helderburg (1869). Oefver of K. Svenske vet akad. Forhände (1870). J. prakt. Chemie, N. F., 38, 345, 497 (1888).
12. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины 4, 243 (1926), 5, 102, 118 (1927), 6, 23, 55 (1928).
13. Чугаев Л. А. и Кильтинович А. Изв. Инст. по изучению платины, 2, 78 (1921).
14. Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, 8, 93 (1931).
15. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, 4 (1926).
- 15а. Остромысленский и Бергман. Ber. deuts. chem. Ges., 43, 2768, (1900).
16. Гринберг А. А. и Птицын Б. В. Изв. Инст. по изучению платины, 9, 55 (1937). Гринберг А. А. и Волштейн Л. М., ДАН СССР, II, № 7, 485 (1935).
17. Rabberg L. Ber., 46, 3886 (1913); 43, 580 (1910).
18. Dickinson R. G. J. Am. Chem. Soc., 44, 2404 (1922).
- 18а. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond (1940).
19. Reihlen H. u. Nestle. Lieb. Ann., 444, 211 (1926).
20. Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, 6 (1928). Z. anorg. Chemie, 157, 299 (1926); 164, 207 (1927).
21. Hantzschi. Ber., 59, 2761 (1926).
22. Angell F. G., Drew H. D. K., Wardlaw W. J. Chem. Soc., 349 (1930).
23. Jensen K. A. Z. anorg. Chemie, 225, 97 (1935); 226, 168 (1936).
24. Drew H. D. K., Pinkard F. W., Wardlaw W., Cox E. J. Chem. Soc., 998, 1004 (1932).
25. Rosenblatt E., Schleede A. Ber., 66, 472 (1933).
26. Lifschitz F. u. Froentjes W. Z. anorg. Chemie, 224, 173 (1935).
27. Reihlen H., Hühn W. Ann., 489, 42 (1931); 499, 144 (1932).
28. Drew H. D. K., Head F. J. Chem. Soc., 221 (1934).
29. Jensen K. A. Z. anorg. Chemie, 241, 1, 115 (1939).
30. Rosenblatt F., Schlude A. Ann. 505, 51 (1933).
31. Theilacker W. Z. anorg. Chemie, 284, 2, 161 (1937).
32. Hantzschi A., Rosenblatt F. Z. anorg. Chemie, 187, 241 (1930).
33. Чугаев Л. А., Лебединский В. В. С. р., 161, 563 (1915).
34. Лебединский В. В., Головня В. А. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 16, 57 (1939).
35. Segden S. J. Chem. Soc., 621 (1935).
36. Гринберг А. А., Дорфман Я., Кикоин Н. Изв. Инст. по изучению платины, 10 (1933).
37. Spasic P. Bull. Soc. Chim., 4, 364 (1937).
38. Гринберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины, 11, 95 (1933); ДАН СССР, 5, 215 (1933).
39. Dwyer F., Mellor D. J. Am. Chem. Soc., 57, 605 (1935).
40. Braseur et de Rausenfonse. Mémoire de l'Acad. Roy. de Belgique. 16 (1937).
41. Cox E., Pincard E., Wardlaw W. J. Chem. Soc., 459 (1935), 1475 (1935).
42. Welle A. Z. Krist. 100, 189 (1938).
43. Janes R. J. Am. Chem. Soc., 57, 471 (1935).
44. Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 53 (1931).
45. Klemm W., Jacobi H., Tilk W. Z. anorg. Chemie, 201, 1 (1931).

46. Sugden S. J. Chem. Soc., **246** (1932); **621** (1935).
47. Cox E., Wardlaw W., Webster K. J. Chem. Soc., **1475** (1935).
48. Cox E., Webster K. J. Chem. Soc., **731** (1935).
49. Hendricks S. a. Dickinson R. J. Am. Chem. Soc., **49**, 2149 (1927).
50. Sugden S., J. Chem. Soc., **161** (1932).
51. Cox E., Wardlaw W., Webster K. J. Chem. Soc., **775** (1936).
52. Poppe W., Gibson G. J. Chem. Soc., **91**, 2061 (1907).
53. Gibson G., Simonsen. J. Chem. Soc., **2531** (1930).
54. Burawoy A., Gibson G. J. Chem. Soc., **217** (1935).
55. Elliott N. a. Pauling L. J. Am. Chem. Soc., **60**, 1846 (1938).