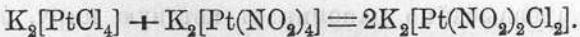


О роданистой платине.

Одной из чрезвычайно интересных реакций в ряду соединений двухвалентной платины является реакция, открытая известным французским химиком Везэ. Изучая смешанные хлоронитриты платины, т.-е. соединения ряда $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PtCl_3NO_2]$, $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$, $K_2[PtCl(NO_2)_3]$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, Везэ нашел, что центральный член этого ряда, соединение $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$, может быть, между прочим, приготовлен простым смешением эквивалентных количеств растворов $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$ ¹⁾. Реакция идет по уравнению:



Здесь, стало быть, имеет место реакция двойного обмена между двумя одноименно-заряженными комплексными ионами. Соль $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ представляет интерес во многих отношениих. Согласно теории Бернера, она должна была бы существовать в двух изомерных формах цис и транс:

$K_2\left[\begin{smallmatrix} O_2N & Pt & Cl \\ | & & | \\ O_2N & Cl & Cl \end{smallmatrix}\right]$ и $K_2\left[\begin{smallmatrix} O_2N & Pt & Cl \\ | & & | \\ Cl & NO_2 & NO_2 \end{smallmatrix}\right]$. Самые обозначения цис и транс относятся здесь к одинаковым остаткам.

Фактически известна только одна соль данного состава; реакции ее говорят за то, что она имеет строение, выражаемое письм-формулой²).

Безэ описал подобные же соли состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ и $K_2[Pt(NO_2)_2J_2]$. Механизм возникновения их тот же, что и в предыдущем случае.

Я пытался провести аналогичную реакцию, смешивая эквивалентные количества водных растворов $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[Pt(SCN)_4]$, расчитывая получить таким путем соль $K_2[Pt(SCN)_2Cl_2]$. Однако, реакция пошла несколько неожиданно: были смешаны растворы 0,2 г $K_2[PtCl_4]$ в 10 кб. см воды и 0,25 г $K_2[Pt(SCN)_4]$ в таком же количестве воды; сразу по смешении на холода незаметно никаких признаков реакции. Раствор в течение

1) Соль $K_2[PtCl_3NO_2]$ до последнего времени не была получена, она приготовлена в 1926 году И. И. Черняевым.

2) В пользу цис-формулы говорит характер продуктов, получаемых при действии на эту соль аммиака и аминов: получаются аналоги соли Пейроне.

10—15 м. умеренно нагревался, сначала на электрической (40—50°), а затем на водяной бане, градусов до 70—75°,— отмечается лишь некоторое усиление желтоватого оттенка. Снятый с водяной бани раствор начал несколько мутиться. Процесс этот шел crescendo, и минут через 10 все содержимое Эрленмейеровской колбочки, в которой производилась реакция, застыло в сплошное оранжево-красное желе, настолько плотное, что не выливалось из колбочки при ее опрокидывании. Этот своеобразный платиновый гель, хотя и с трудом, все же может быть отсосан на Бюхнеровской воронке, промыт теплой водой и CH_3OH . В отсосанном состоянии он цветом и консистенцией чрезвычайно напоминает кетовую икру. Желе это довольно упорно удерживает воду; в экскаторе над H_2SO_4 оно теряет воду чрезвычайно медленно. Высушивание желе сопровождается его резким сморщиванием, уменьшением объема. Доведенный до постоянного веса продукт представляет собою твердые красно-черные кусочки, под микроскопом полу-прозрачные, совершенно красные в проходящем свете, несколько мутноватые пластинки. В истолченном виде вещество представляется в виде буро-желтого порошка, напоминающего гидрат окиси железа; никаких следов кристаллического строения не заметно. Для анализа навеска высущенного до постоянного веса вещества сплавлялась в платиновом тигле со смесью соды и селитры с последующей обработкой, как указано выше.

I 0,1893 г вещества дали 0,1170 г мет. Pt и 0,2664 г BaSO_4 ;
II 0,1101 " " 0,0700 " Pt и 0,1577 " BaSO_4 .

Вычислено для $\text{Pt}(\text{SCN})_2$:

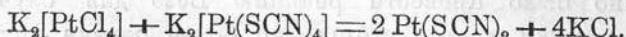
Найдено:

% Pt	62,68	61,81 ; 68,58
% S	20,60	19,33 ; 19,66

Полученные цифры весьма близко подходят к теоретически вычисляемым для $\text{Pt}(\text{SCN})_2$. Согласие нужно считать вполне удовлетворительным, если принять во внимание аморфный характер и громадную поглотительную способность геля. Свежеосажденное желе нерастворимо ни в кислотах, ни в щелочах; растворимо при кипячении в царской водке, в цианистом калии и, что в особенности существенно, в концентрированных растворах KSCN . При этом образуется $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. Образование его подтверждается реакцией с $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$:



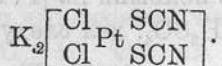
Под действием NH_3 гель превращается в желтый мелко-кристаллический порошок, растворимый в избытке NH_3 при нагревании. Порошок этот ($[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ -цис?) пока ближе не изучался. Приведенные данные показывают, что процесс взаимодействия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ выражается следующим уравнением:



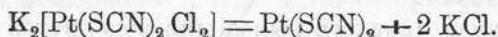
По аналогии с галоидо-нитритными соединениями Везэ, надо думать, что при этой реакции промежуточно образуется дихлоро-диродано-платинит



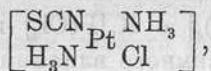
имеющий строение цис (в смысле относительного положения одинаковых остатков), т.-е.



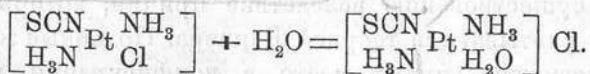
Этот последний продукт, однако, крайне неустойчив и тотчас же распадается на нерастворимую роданистую платину и хлористый калий:



Факт чрезвычайно легко идущего распада этого соединения на $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ и KCl указывает на крайнюю непрочность комплексной связи атомов хлора, находящихся в транс-положении к роданато-группам¹⁾. В связи с этим уместно указать, что когда я действовал одной молекулой KSCN на хлорид 2-го основания Рейзе в надежде приготовить таким образом роданохлорид



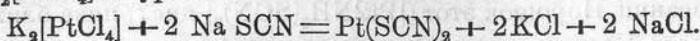
то ожидаемый продукт реакции не удалось выделить из раствора: он чрезвычайно растворим и, повидимому, практически целиком гидролизован по уравнению:



Это явление лабилизации хлора противолежащим роданом, весьма характерное для координационной сферы двухвалентной платины, делает понятным механизм образования $\text{Pt}(\text{SCN})_2$.

¹⁾ Ср. И. И. Черняев, loc. cit.

в опытах В. Н. Иванова, как известно, действовавшего NaSCN на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ по ур-ию:



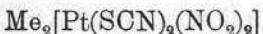
Роданато-группа и хлор весьма сильно разнятся по прочности непосредственного сочетания с платиной. Поэтому интересно было провести реакцию Везэ для случая, где кислые остатки в этом отношении более близки друг-другу. Была взята комбинация $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$. При смешении разбавленных растворов эквивалентных количеств $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, с последующим осторожным нагреванием на водяной бане, наблюдается некоторое ослабление окраски раствора. Осаждение раствора посредством $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ дало прекрасно кристаллизующийся в слабо-желтых иголочках осадок, по форме очень похожий на $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$. Анализ соли, высушенной над H_2SO_4 , дал следующие результаты:

0,1177 г вещества дали 0,0686 г Pt и 0,0848 г BaSO_4 .

Вычислено для $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NO}_2)_2]$: Найдено:

% Pt	58,57	58,28
% S	9,62	9,90

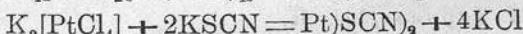
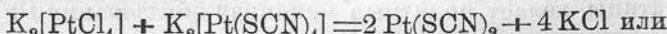
В этом случае никакого выпадения роданистой платины не отмечается; комплексный анион $[(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{SCN})_2]''$ вполне устойчив и не подвергается разложению, по крайней мере в тех условиях, в которых разложение $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SCN})_2]''$ идет количественно. Более детальное изучение солей



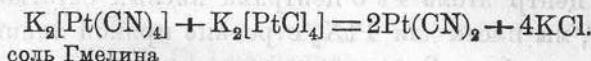
производится в настоящее время.

Реакции $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ представляют яркий пример взаимного влияния групп, координированных около атома двухвалентной платины. На примере соединения $\text{K}_2[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SCN})_2]$ мы можем видеть, как конфигурация, возможная геометрически, оказывается неспособной к самостоятельному существованию вследствие причин, которые совершенно не учитываются теорией Вернера. Подобные же соотношения, возможно, имеют место в конфигурации роданатотриамина $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \text{ SCN}] \text{ SCN}$.

Образование $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ согласно уравнениям:



отнюдь не является исключительным явлением в химии двухвалентной платины. Специальные опыты показали, что, по схеме Бэзэ, может быть также получен светло-желтый аморфный осадок цианистой платины $\text{Pt}(\text{CN})_2$; соответствующее уравнение имеет вид:



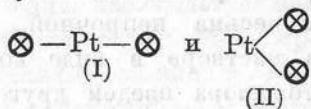
соль Гмелина

Что действие двух молекул КJ на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ приводит к образованию черного порошка PtJ_2 — было известно уже давно. Во всех приведенных случаях связь PtX_2 ($X = \text{SCN}, \text{CN}, \text{J}$) с 2KCl оказывается весьма непрочной, недостаточной для удержания PtX_2 в растворе в виде комплексного аниона. Если же мы вместо хлора введем другой кислый остаток, обладающий более ярко выраженной тенденцией к комплексообразованию, напр. NO_2 , то, как мы уже видели, $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ удерживается в растворе в виде $[(\text{NO}_2)_2 \text{Pt}(\text{SCN})_2]^+$.

Здесь мне хотелось бы высказать некоторые соображения насчет возможного объяснения закономерности Пейроне в связи с строением соединений PtX_2 , а также привести результаты поставленных мною по этому поводу специальных опытов. Общеизвестно, что соединения PtX_2 являются типичными гомеополярными соединениями, в которых „кислые“ остатки связаны неионогенно и притом чрезвычайноочно. Прочность связи меняется с характером кислой группы. Так CN , SCN , NO_2 , J вытесняют хлор из соединения с Pt. В согласии с современными воззрениями мы должны представлять себе эту неионогенную связь галоидов или вообще кислых групп X, как обусловленную отсутствием полного перехода электронов с Pt на X-ы. По всей вероятности, связь Pt с X осуществляется при посредстве образования колец с общим электроном. Тем самым, мы не можем мыслить себе PtX_2 как соединение, составные части которого суть пространственно-раздельные разноименно-заряженные частицы, располагающиеся относительно друг-друга под действием сил, в основе своей, кулоновского типа. В этом, как мне кажется, существенное отличие таких соединений, как PtX_2 или CCl_4 , от таких гетерополярных соединений как, напр., BaCl_2 .

Единичная молекула PtX_2 должна необходимо иметь плоское строение (вернее центры тяжести Pt и обоих X должны ле-

жать в одной плоскости), ибо из 3-х точек нельзя построить пространственной фигуры. В самом общем случае молекула PtX_2 должна представлять собой треугольник, притом равнобедренный, если принять, что X-ы равноценно связаны с платиной. В частном случае, когда угол α между прямыми, соединяющими центр атома Pt с центрами кислых остатков, составляет 180° , мы имеем для PtX_2 строение прямой линии. Таким образом, могут быть 2 основные возможности строения гомополярных молекул MeX_2 : 1) симметрическая формула (I) и несимметрическая формула (II), где центры тяжести X-ов расположены по одну сторону Pt:



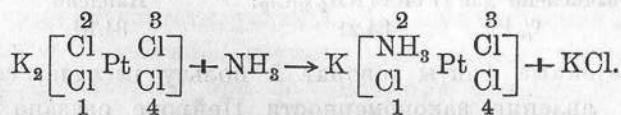
Как уже было указано выше, формула (I) есть частный случай более общей формулы (II), при $\alpha = 180^\circ$; формулу же (II) можно схематически представить себе как три касающиеся окружности, из которых 2 обладают равными радиусами, радиус же третьей отличен от двух других¹⁾.

Весьма любопытно, что указанные 2 типа строения, полученные из самых общих представлений о возможном пространственном строении соединений, образованных сочетанием 3-х точек, вполне совпадают с двумя возможностями строения PtX_2 , которые вытекают из плоской схемы Вернера для объяснения цис-транс-изомерии.

Сопоставление этих двух основных возможностей строения с опытными данными говорит скорее в пользу асимметрической формулы (II). Так, должна быть упомянута резко выраженная склонность PtX_2 к присоединениям к полимеризации, а главным образом то обстоятельство, что действие на PtX_2 аммиака или аминов приводит в первую очередь к цис-соединениям, между тем как, если бы имело место строение типа (I), должны были бы получаться транс-соединения.

1) Радиусы окружностей символизируют здесь эффективные радиусы атомов.

Закономерность Пейроне устанавливает образование соединений цис-конфигурации при действии амиака или аминов на соединения типа $K_2[PtX_4]$. В последнее время И. И. Черняевым было предложено объяснение этой закономерности, связанное с допущением трансвлияния атомов хлора в группировке $[PtCl_4]$. По представлению И. И. Черняева, процесс действия аминов на $K_2[PtCl_4]$ идет через промежуточное образование соли Коссы $K[PtNH_3Cl_3]$ по схеме:



Когда образовалась соль Коссы, то, так как трансвлияние NH_3 мало по сравнению с трансвлиянием хлора, находящийся против NH_3 хлор (4) держится прочно, и дальнейшему замещению подвергается хлор (1) или (3). Это объяснение сводит, таким образом, закономерность Пейроне к явлению попарной лабилизации 4-х равноценных между собой атомов хлора, координированных около Pt.

Такое представление не может ничего сказать a priori о том, какую конфигурацию должен иметь продукт действия NH_3 или аминов не на соединения типа $K_2[PtX_4]$, но непосредственно на соединения PtX_2 . Между тем специально-поставленные мною опыты показали, что действие NH_3 на PtJ_2 дает соединение $[Pt2NH_3J_2]$, представляющее собой аналог соли Пейроне¹⁾.

PtJ_2 была приготовлена путем нагревания на водяной бане концентрированных водных растворов $K_2[PtCl_4]$ (1 мол.) и KJ (2 мол.) по ур-ию:



Она представляет собой буро-черный порошок с синеватым отливом.

При обработке высушенной и мелко-раздробленной иодистой платины теоретическим количеством разбавленного раствора NH_3 (ур-ие реакции $PtJ_2 + 2NH_3 = Pt2NH_3J_2$), уже при взбалтывании на холода весьма быстро (в течение нескольких минут) образуется желтый кристаллический порошок, слегка загрязненный, с одной стороны, остатками не успевшей проагировать PtJ_2 , с другой стороны, небольшой примесью зеленой соли $[Pt4NH_3][PtJ_4]$. От этих примесей главный продукт реакции весьма легко отделяется растворением в ацетоне.

1) То, что продукт действия NH_3 на растворы $K_2[PtJ_4]$ имеет цис-строение, было установлено в свое время еще Л. А. Чугаевым и Н. К. Шпеницыным, л. с.

2) Cp. Ludwig Ramberg. Zeitschr. für anorg. Ch. 83, 36 (1918).

Перекристаллизованная из ацетона желтая соль дала при анализе цифры, отвечающие составу $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{J}_2$.

0,0953 г вещества дали 0,0388 г мет. Pt.

Вычислено для $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{J}_2$: Найдено:

% Pt	40,41	40,71
------	-------	-------

Будучи обработана тиомочевиной, эта соль дает $[\text{Pt}_4\text{CS}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, чем и доказывается ее пис-строение:

0,1000 г вещества дали 0,0341 г мет. Pt.

Вычислено для $[\text{Pt}_4\text{CS}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$: Найдено:

% Pt	34,21	34,10
------	-------	-------

Приведенные факты говорят в пользу взгляда, согласно которому явление закономерности Пейроне связано с пис-строением соединений PtX_2 .

За подобное представление говорит также и самый факт образования PtJ_2 , $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ или $\text{Pt}(\text{CN})_2$ при вышеописанных реакциях типа Бэзэ.

О соединениях изомерных диамин-диороданидов с солями серебра.

При описании химических свойств изомеров $[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$, я уже упоминал о своеобразных продуктах, которые возникают при взаимодействии их с солями серебра. При слиянии водных растворов $[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ - пис (1 молекула) с избытком AgNO_3 (2 молекулы) при комнатной температуре, раствор мутится, и спустя несколько минут из него выпадает великолепно-кристаллический золотисто-желтого цвета осадок (под микроскопом сростки стрельчатых и ветвистых кристаллов, повидимому, ромбических табличек). Не дожидаясь полного просветления, раствор фильтруют; осадок промывается несколько раз холодной водой. Анализы соли, высушенной в эксикаторе над H_2SO_4 :

I 0,0988 г вещества дали 0,0578 г Pt + Ag;

II 0,1566 " " 0,0924 " Pt + Ag;

III 0,1678 " " 0,0458 " Ag Cl;

IV 0,1073 " " 0,0968 " Ba SO₄;

Данные анализов вполне соответствуют формуле



Вычислено для $\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_2\text{AgNO}_3$: Найдено:

% Pt + Ag	58,82	58,50 59,0
-----------	-------	------------

% Ag	20,93	20,38
------	-------	-------

% S	12,50	12,40
-----	-------	-------

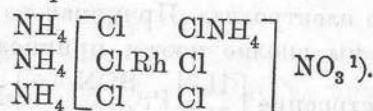
Соль $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SCN})_2\text{AgNO}_3$ несколько растворима в воде, что позволило испытать ее отношение к некоторым реагентам, а также измерить ее молекулярную электропроводность. Испытание водного раствора данной соли выяснило отсутствие в растворе свободных ионов серебра. Серебро входит в состав комплексного катиона и связано там настолькоочно, что не может быть открыто даже при нагревании с концентрированной HCl . Проба раствора нитроном, напротив, дала положительные результаты, указывая тем самым наличие ионогенно-связанной нитратной группы. Определение молекулярной электропроводности при 25° дало, при разведении 1 моль на 2940 литров ($v = 2940$), $\mu = 132,9 \text{ mho}$, т.-е. величину, характерную для бинарного электролита. Принимая во внимание приведенные данные, мы вполне можем приписать данной соли координационное строение $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N} & \text{SCN} \\ \text{H}_3\text{N} & \text{SCN} \end{smallmatrix} \text{Pt} \right] \text{NO}_3$.

Таким образом, действие AgNO_3 , resp. Ag_2SO_4 , на цисдиамин-дироданид приводит к образованию соли триаминового типа (типа Клеве), в которой роль третьей молекулы NH_3 играет молекула AgSCN , связанная, как целое, побочной валентностью. Подобного типа соединения для платины получены впервые. Самая же способность AgSCN занимать координационное место в комплексном соединении была найдена Вернером на примере некоторых роданато-кобальтиаков¹⁾. Эти своеобразные соединения представляют интерес с различных точек зрения: прежде всего, разумеется, уже самим фактом своего существования и способом возникновения, а также тем, что на их примере определенно проявляется факт ненасыщенности координативно-связанных кислых остатков. Тем, что SCN связан с Pt , еще отнюдь не исчерпывается его способность к дальнейшим присоединениям. Координативно-связанная группа, таким образом, играет роль вторичного центра присоединения. Надо думать, поэтому, что и внутри молекулы

1) A. Werner. Lieb. Ann. 386, 49 (1911). Эта же способность, хотя и в гораздо меньшей степени, присуща, напр., и AgCl . В пользу этого говорят многие факты, между прочим наблюденная как мною, так и уже ранее Ramberg'ом, невозможность получения не содержащих серебра продуктов при реакциях получения производных хлорида 2 осн. Рейзе, путем

двойного обмена $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} & \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} & \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Pt} \right]$ с Ag_2SO_4 .

[Pt₂NH₃(SCN)₂] имеют место взаимные влияния координированных групп. На родане при этом выступает в особенности резко свойство, которое, по всем признакам, в большей или меньшей степени присуще и другим кислым остаткам, а это дает нам возможность понять, напр., существование солей типа родиевого хлорнитрата Вильма. В этой последней соли один из хлоров внутренней сферы, очевидно, в большей степени, чем другие, обнаруживает способность удерживать NH₄, причем NO₃ азотно-кислого аммония оказывается во внешней сфере, совершенно аналогично тому, что имеет место в моем серебряном комплексе. Соответственно такому представлению, соль Вильма должна иметь следующее строение:



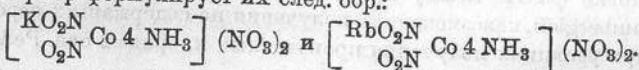
Помимо уже сказанного, то обстоятельство, что молекулы солей могут занимать координационное место во внутренней сфере комплексов, имеет несомненно большое значение для классификации сложных соединений, напр., в минералогии. Подобные факты все более и более расширяют область применения основных Вернеровских представлений.

Действие серебряных солей на водные растворы транс-диоданида приводит к получению продуктов присоединения значительно более сложного состава, исследование которых продолжается в настоящее время.

О молекулярных весах изомерных соединений [Pt₂A₂].

Как уже было указано во введении, существование изомерных соединений Pt₂NH₃Cl₂ было твердо установлено уже в 40-х годах прошлого столетия. Принимая во внимание, что самое понятие изомерии было впервые создано Берцелиусом около 1830 г. (в связи с работами по винным кислотам), мы можем видеть, что соли Пейроне и 2-го основания Рейзе, а также

1) Сравни предложенную Вернером координационную интерпретацию двойных соединений 1,2 динитро-тетрамин-cobальт-нитрата с молекулой KNO₃ или RbNO₃, т.-е. [(O₂N)₂Co(NH₃)₄]NO₃ + KNO₃ и [(O₂N)₂Co(NH₃)₄] + RbNO₃. Вернер формулирует их след. обр.:

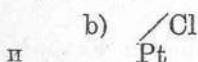
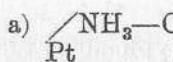


См. также о соли Вильма: О. Е. Звягинцев. Известия Института по изуч. платины и др. бл. мет. В. 5, стр. 182 (1927).

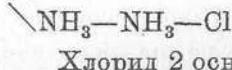
соль Магнуса, были одним из первых примеров химических соединений, обладавших различными свойствами при одинаковом эмпирическом составе. Совершенно естественным представляется поэтому то обстоятельство, что ни одно крупное идеальное направление в химии, стремившееся так или иначе подойти к вопросу о строении молекулы, не могло оставить в стороне строение упомянутых соединений и их многочисленных производных и аналогов. В мою задачу здесь не входит подробное рассмотрение многочисленных, сменявших друг-друга взглядов на природу комплексных соединений платины. Я остановлюсь на современном состоянии вопроса, ограничившись лишь указанием на то, что история воззрений на природу изомерии платосолей тесно связана с эволюцией самого понятия изомерии.

В настоящее время известно шесть соединений, состав которых отвечает формуле $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$, а именно: хлориды Пейроне и 2-го основания Рейзе, соль Магнуса, а также производные солей Клеве и Косса. Соответствующие формулы приведены на стр. 147, причем хлор везде заменен роданом.

Все соли формулированы в согласии с представлениями Вернера. Из них строение всех соединений, кроме двух первых, может быть разъяснено с помощью синтеза их при реакциях обменного разложения. Таким образом, химическая природа их, как координационных полимеров, вряд-ли может быть подвергнута сомнению. Что же касается солей Пейроне и 2-го основания Рейзе, то с ними дело обстоит сложнее, ибо соединения эти возникают неионным путем, не дающим регулярные возможности вывести какие-нибудь достаточно обоснованные заключения об их строении. Теория цепей Бломстрранда, развитая и усовершенствованная Иергенсеном, рассматривала данные соли как структурно-изомерные, т.-е. считала, что разница их свойств обусловлена неодинаковым характером взаимной связи составляющих элементов: платины, хлора и амиака. Для иллюстрации я приведу схемы, предложенные Иергенсеном в одной из его последних работ¹⁾:



и
\\NH₃—Cl
Хлорид Пейроне



Хлорид 2 осн. Рейзе.

1) Jörgensen. Zeitschr. f. anorg. Ch. 25, 353 (1900).

Вернер же, как известно, дает этой изомерии геометрическое объяснение: согласно его взглядам, соль Пейроне имеет строение: $\begin{bmatrix} Cl & Pt & NH_3 \\ Cl & NH_3 \end{bmatrix}$, а соль 2-го основания Рейзе строение: $\begin{bmatrix} Cl & Pt & NH_3 \\ H_3N & Ct \end{bmatrix}$. Подробный критический разбор относящихся сюда теорий был в свое время сделан Л. А. Чугаевым в книге „О химическом строении комплексных соединений“. Из всех предложенных до настоящего времени теорий, теория Вернера наилучшим образом охватывает всю совокупность фактов, известных в химии комплексов платины, и доныне является совершенно незаменимой руководящей нитью для дальнейших исследований.

Всматриваясь в вышеприведенную формулу, долженствующую выражать строение изомерных платосолей, мы легко можем убедиться, что в основе, как старого объяснения Иергенсена, так и ныне общепринятого объяснения Вернера, лежит молчаливо принимаемое допущение, а именно: что соединения $[Pt2NH_3Cl_2]$, или вообще $[Pt2AX_2]$, являются действительными изомерами, т.-е. что они обладают одинаковым молекулярным весом. Это фундаментальное допущение, сколько мне известно, до самого последнего времени ни разу не было объектом экспериментальной проверки. Объяснением этого, на первый взгляд чрезвычайно странного явления, служит то обстоятельство, что хлориды Пейроне и 2-го основания Рейзе весьма трудно растворимы в обычно употребляемых растворителях. Если же их и удается в заметной степени перевести в раствор (напр., в кипящей воде), то имеют место гидролитические процессы, изменяющие растворенное вещество. Я задался целью восполнить этот существенный пробел путем исследования изученных в настоящей работе изомерных роданидов, первоначально $Pt2NH_3(SCN)_2$, а затем также $Pt2Py(SCN)_2$. Как уже указывалось выше, соединения $Pt2NH_3(SCN)_2$ могут быть без разложения растворены в ряде органических растворителей, как то: CH_3OH , C_2H_5OH , $CH_3 - CO - CH_3$ и нек. др.

С помощью правильности акад. Н. С. Курнакова, мне удалось со всей возможной строгостью подтвердить чрезвычайно вероятное уже на основании способов образования положение, а именно, что при действии NH_3 на $K_2[Pt(SCN)_4]$ образуется аналог соли Пейроне, а при действии $KSCN$ на

$\left[\begin{matrix} \text{Cl} & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{matrix} \right]$ аналог 2-го осн. Рейзе. Зная, таким образом, что изомерные роданиды стоят друг к другу в таком же отношении, как и соответствующие хлориды (или нитриты), т.-е., что природа изомерии одна и та же, можно было вполне надеяться разрешить поставленный вопрос.

В качестве растворителя для плато-диамин-дироданидов я остановился на ацетоне, принимая во внимание довольно значительную величину его эбуллиоскопической константы, а также низкую температуру кипения. Первое обстоятельство является весьма существенным, если принять во внимание большой молекулярный вес дироданидов и их все-же не слишком большую растворимость; второе же важно потому, что растворы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ — цис сравнительно легко разлагаются при длительном повышении температуры. Измерения производились в приборе Рибера с применением Бекмановского термометра. Для опытов служил Кальбаумовский ацетон „Zur Analyse“, высушенный над CaCl_2 и фракционированный. Бралась фракция, переходившая между $56,2^\circ$ — $56,4^\circ$ при $763,6$ мм давления. Удельная электропроводность этого ацетона составляла $0,59 \cdot 10^{-6}$ ¹⁾, эбуллиоскопическая константа была принята равной 17,3 (по Джонсу — 17,25).

Для проверки принятой величины константы были произведены контрольные определения молекулярного веса бензойной кислоты. Температура плавления чистого препарата $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ была найдена равной $122,8^\circ$. Полученные результаты приведены в таблице II. G — обозначает навеску растворенного

ТАБЛИЦА II

 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Теорет. молек. вес = 122

G	L	C	Δ	M найд.
0,2688	18,6	1,94	0,280	120
0,1721	12,1	1,42	0,200	123
0,2575	11,6	2,22	0,380	116
В среднем...				120

¹⁾ Джонс и Бингхем дают цифру $0,6 \cdot 10^{-6}$, Джонс и Мак-Мастер — $0,6 \cdot 10^{-6}$, Джонс и Визей — $0,4 \cdot 10^{-6}$ (цитировано из H. C. Jones. «Conductivity and Viscosity in mixed Solvents». Washington, S. 83, 127 и 173, 1907).

вещества в граммах, L — навеску растворителя также в граммах, C — концентрацию в %, Δ — наблюденное повышение точки кипения, M найд. — найденный молекулярный вес.

Полученные результаты вполне подтверждают правильность принятой величины константы. Максимальное единичное уклонение составляет около 5% теоретического молекулярного веса. В таблицах III и IV приведены результаты измерений молекулярного веса изомерных плато-диамин-дироданидов.

ТАБЛИЦА III

$\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{SCN} \\ \text{NH}_3 & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right]$. Теорет. молек. вес = 345,43

G	L	C	Δ	M найд.
0,2467	18,3	1,36	0,080	292
0,2487	14,4	1,78	0,090	332
0,2808	12,9	2,18	0,110	342
В среднем ...				322

ТАБЛИЦА IV

$\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{SCN} \\ \text{SCN} & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right]$. Теорет. молек. вес = 345,43

G	L	C	Δ	M найд.
0,2782	16,4	1,70	0,102	289
0,2620	14,8	1,77	0,094	326
0,1895	18,1	1,45	0,080	318
0,2148	18,8	1,56	0,082	328
В среднем ...				314

Приведенные результаты с полной определенностью показывают, что как цис-, так и транс-соединение оказываются в ацетоновом растворе мономолекулярными¹⁾). При этом найденные

1) С помощью тиомочевинного метода было установлено, что конфигурация транс-изомера остается неизменной и после эбулиоскопического опыта, так что найденная мономолекулярность не может быть связана к переходу в соответствующее цис-соединение.

величины молекулярных весов практически одинаковы для обоих соединений; разница средних величин составляет всего 8 единиц и лежит, таким образом, в пределах ошибки опыта (около 10% теоретической величины). То обстоятельство, что найденные значения молекулярных весов лежат несколько ниже теоретической величины, может быть объяснено очень слабо выраженной ионизацией данных солей в ацетоновом растворе (см. привед. в табл. I данные о молекулярной электропроводности изомерных диаммин-дироданидов в ацетоне). Мы можем, таким образом, видеть, что положенное в основу как Иергенсеновского, так и Вернеровского объяснения допущение об одинаковости молекулярного веса изомеров типа соли Пейроне и 2-го основания Рейзе оказывается экспериментально проверенным и подтвержденным.

Во время исполнения приведенных измерений была опубликована работа немецких химиков Рейлена и Нестле, которые также пытались подойти к решению данной проблемы¹⁾. Упомянутые исследователи полагали, что допущение расположения центрального атома и 4-х заместителей в одной плоскости противоречит основному представлению Вернера о валентности, как о силе, равномерно действующей по всем направлениям в пространстве. По Рейлену и Нестле, стереохимические соотношения в ряду производных двухвалентной платины должны свести к тетраэдрической модели вант-Гоффа. С этой точки зрения изомерия солей Пейроне и 2-го основания Рейзе могла бы найти объяснение только на основе явлений полимерии. В отличие от меня, Рейлен и Нестле шли иным путем: они не пытались варьировать кислые остатки при соблюдении неизменного типа изомерии, как это сделал я, но искали растворитель для изомерных хлоридов. Таковой они после долгих поисков нашли в жидком NH_3 . Произведенные измерения молекулярного веса изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ дали для соли Пейроне нормальную величину, а для соли Рейзе — двойную. На основании только одного этого факта Рейлен и Нестле отвергли теорию Вернера и предложили взамен ее новую теорию, согласно которой соль 2-го основания Рейзе является димером соли Пейроне. Соответственно такому воззрению, для хлорида 2-го основания Рейзе предложена весьма

¹⁾ Reihlen u. Nestle. Lieb. Ann. 447, 211 (1926).

сложная двуядерная формула, которой я здесь приводить не буду, принимая во внимание, что уже вышеприведенные мои результаты, а также недавно опубликованные измерения Hantzsch'a (криоскопия изомерных $[Pt_2PyCl_4]$ в феноле), показали с полной очевидностью несостоительность теории Рейлена и Нестле. Гораздо естественнее было допустить, что найденный ими любопытный факт удвоенного молекулярного веса транс-дихлорида в жидком NH_3 обусловлен простой ассоциацией. Из литературы известно к тому же, что именно жидкий NH_3 обладает очень сильной ассоциирующей способностью и что целый ряд растворенных в нем веществ, притом как электролитного (напр., $KJ, NaNO_3$), так и типично-неэлектролитного (напр., бензол) характера, представляется сильно ассоциированным¹⁾. С этой точки зрения можно было думать, что если в одном растворителе ассоциированным мог оказаться транс-изомер при нормально растворенном цис-изомере, то в каком-либо ином растворителе смогут быть наблюдены и обратные отношения. Подобный случай был, действительно, наблюден мною при криоскопировании изомерных плато-дипиридин-диоданов в $CHBr_3$. Для опытов был взят Кальбаумовский препарат $CHBr_3$, высущенный P_2O_5 и свеже-перегнанный. Главная масса перегонялась от 145° до 147° при атмосферном давлении. Константа была равной 144. Для поверки был определен молекулярный вес монокристального нафталина, любезно предоставленного в мое распоряжение сотрудником Оптического Института Б. В. Птицыным.

0,2120 г $C_{10}H_8$, будучи растворены в 36,0 г $CHBr_3$,
дали $\Delta = 0,656$.

Отсюда, найденный молекулярный вес $C_{10}H_8 = 129,5$; теория = 128.

Данные измерений для изомерных $[Pt_2Py(SCN)_2]$ приведены в таблицах V и VI.

Таким образом, в $CHBr_3$ транс-изомер ведет себя совершенно нормально, в то время как цис-изомер в той же области концентраций дает величины, соответствующие, примерно, полуторному молекулярному весу, т.е. обнаруживает весьма заметно выраженную ассоциацию. Для сравнения я определил молекулярный вес цис-[$Pt_2Py(SCN)_2$] также в ацетоне в усло-

1) P. Walden. „Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln“, S. 255. Dresden und Leipzig. 1928.

виях, описанных выше при аммиачных соединениях. Соответствующие данные приведены в таблице VII.

ТАБЛИЦА V

$\left[\begin{smallmatrix} \text{Py} & \text{Pt} \\ \text{Py} & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right] \cdot \quad \text{Теорет. молек. вес} = 469,5$

G	L	C	Δ	M найд.
0,2577	42,4	0,607	0,120°	729
0,2681	40,8	0,665	0,127°	754
0,1785	80	0,578	0,109°	764
В среднем...				749

ТАБЛИЦА VI

$\left[\begin{smallmatrix} \text{Py} & \text{Pt} \\ \text{SCN} & \text{Py} \end{smallmatrix} \right] \cdot \quad \text{Теорет. молек. вес} = 469,5$

G	L	C	Δ	M найд.
0,8867	55,8	0,699	0,215°	468
0,3470	53,0	0,655	0,211	469
В среднем...				469

ТАБЛИЦА VII

$\left[\begin{smallmatrix} \text{Py} & \text{Pt} \\ \text{Py} & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right] \cdot \quad \text{Теорет. молек. вес} = 469,5$

G	L	C	Δ	M найд.
0,2629	11,0	2,39	0,082°	504
0,8498	14,25	2,45	0,100°	484
В среднем...				469

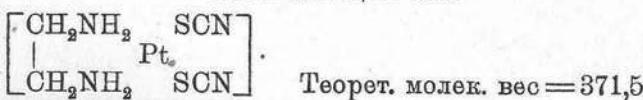
Полученные в последнем случае результаты, несмотря на довольно значительное (в пределах 15%) расхождение отдельных определений, не оставляют сомнений в мономолекулярности цис-дипиридин-дираданида.

Итак, степень ассоциации действительно может меняться от растворителя к растворителю. Тем самым мы имеем лишнее доказательство того, что наблюдение Рейлена и Нестле не должно быть tolкуемо иначе, как простая ассоциация, совер-

шенно не связанная с природой цис-транс-изомерии. Наоборот, найденный мною, а также независимо от меня Hantzsch'ем факт одинаковости молекулярных весов обоих изомеров в одном и том же растворителе, причем отсутствие взаимных переходов было доказано прямыми опытами, совершенно однозначно доказывает то положение, что самая причина данной изомерии должна быть связана с какими-то различиями в деталях внутреннего строения молекулы, но никоим образом не может быть сведена к явлению полимерии.

Мною также был определен молекулярный вес плато-этилендиамин-дироданида в ацетоновом растворе. Молекулярный вес оказался близким к требуемому теорией (см. табл. VIII).

ТАБЛИЦА VIII



G	L	C	Δ	M найд.
0,1112	14,2	0,78	0,041	330
0,1208	13,7	0,88	0,048	317
В среднем...				324

Я пытался определить *ceteris paribus* также молекулярные веса вышеописанных димеров (аналогов соли Магнуса), как аммиачного, так и пиридинового и этилендиаминового. Однако, они все нерастворимы в органических растворителях. Крайне трудная растворимость, вообще, является характерным признаком солей указанного типа, т.е. $[\text{Pt}_4\text{A}] [\text{PtX}_4]$. Это, в общем, является закономерностью, и, вероятно, связано с пониженной способностью к сольватации.

В дополнение к вышеприведенным результатам по измерению молекулярных весов платосолей, я позволю себе привести также данные, недавно опубликованные А. Hantzsch'ем¹⁾. Для проверки теории Рейлена и Нестле А. Hantzsch определил молекулярные веса изомерных $[\text{Pt}_2\text{PyCl}_2]$ в фенольном растворе и мог с большой степенью точности показать, что и в этом случае молекулярные веса одинаковы. Hantzsch не ограни

¹⁾ A. Hantzsch. Ber. 59, 2761 (1926).

чился производством измерений: он пытался также дать полученным результатам теоретическое истолкование. Из того факта, что соединения типа $[Pt_2AX_2]$, где A и X — электрохимически противоположные радикалы или группы, представляют собой действительные изомеры, Hantzsch делает заключение о доказанности их плоскостной конфигурации. При этом он считает возможным подходить к объяснению внутримолекулярных взаимодействий на основе простого принципа о притяжении одноименно- и о взаимном отталкивании разноименно-заряженных групп. Применение этого принципа к соединениям $[Pt_2AX_2]$ дает для них предпочтительную плоскую конфигурацию, ибо в этом последнем случае расстояние между электрохимически противоположными группами A и X будет в 1,16 раз меньше, нежели в случае тетраэдрического расположения. Напротив того, в комплексных ионах типа $[Pt_4NH_8]$ или $[PtCl_4]$, в которых, стало быть, все связанные с центральным атомом заместители электрохимически одинаковы, должны, согласно А. Hantzsch'у, под действием сил отталкивания расположиться в форме правильного тетраэдра.

Подобная точка зрения подкупает своей кажущейся простотой, все-же ее трудно последовательно провести в химии платосолей. Если мы, напр., раз навсегда будем считать NH_3 электроположительным, а хлор электроотрицательным, то, как писал уже И. И. Черняев¹⁾, мы неизбежно впадем в противоречие при попытке объяснения закономерностей Шейроне и Иергенсена. Действительно, если транс-соединения возникают благодаря тому, что в промежуточно образующихся плато-

триаминах $\begin{bmatrix} \overset{2}{H_3N} & \overset{3}{Pt} & \overset{1}{X} \\ \underset{4}{H_3N} & \underset{4}{Pt} & \underset{4}{X} \end{bmatrix}$ аммиак (2) удерживается слабее,

чем (1) и (3), за счет отталкивания этими последними, то действие NH_3 на солиmonoаминового ряда (соли Коссы),

$\begin{bmatrix} \overset{2}{Cl} & \overset{3}{Pt} & \overset{1}{X} \\ \underset{4}{Cl} & \underset{4}{Pt} & \underset{4}{NH_3} \end{bmatrix}$ Me, по этим же соображениям должно было бы при-

водить также к транс-продуктам, ибо хлор (2) должен с этой точки зрения удерживаться слабее двух других.

1) И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. платины и др. бл. мет., вып. 5, стр. 146 (1927).

Между тем, на самом деле, образуются соли типа Пейроне. Очевидно, отношения здесь более сложные. И это кажется мне вполне естественным, если только принять во внимание, что Cl в PtCl_2 (или вообще X в PtX_2) никак нельзя приравнивать к иону-хлора, а следовательно, нельзя исходить из подобной предпосылки при хотя бы приблизительных подсчетах величины внутримолекулярных взаимодействий¹⁾. PtX_2 являются типичными гомеополярными соединениями, по прочности связи хлора приближающимися к CCl_4 . Хлор, входящий в состав такой молекулы, несомненно очень сильно отличается от обычного ионного хлора: он во всяком случае настолько деформирован, что никак нельзя сказать a priori, будет ли он отталкиваться от другого подобного хлора или же, наоборот, они будут друг к другу притягиваться, как это, напр., имеет место при попарном соединении атомов хлора в молекулы. Я не хочу этим сказать, что принцип, выставляемый Hantzsch'ем, неверен, но лишь указываю на то, что современное состояние наших знаний еще не таково, чтобы можно было в случаях, подобных данному, им с уверенностью пользоваться. Что же касается закономерности Пейроне, то в согласии с данными и соображениями, приведенными на стр. 154, мне кажется, что наличие ее скорее всего связано с конфигурацией самой PtX_2 .

Возвращаясь к взглядам Hantzsch'a, нужно заметить, что представление о тетраэдрическом строении ионов с 4-мя электрохимически одноименными радикалами весьма трудно согласовать с наличием давно известной характерной изомерии соединений типа $[\text{Pt}2\text{A}_12\text{A}_2]\text{X}_2$, где A_1 и A_2 — электрохимически однородные молекулы, напр., NH_3 и Py , NH_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и CH_3NH_2 , NH_3 и Hx и т. д. Объяснение этого типа изомерии, с точки зрения Hantzsch'a, требует добавочных гипотез. Таким образом, правильно-тетраэдрическая конфигурация может быть мыслима разве только в том случае, когда центральный атом платины связан с 4-мя совершенно одинаковыми (а не только лишь электрохимически однородными) радикалами. При всяком различии заместителей уже должно ожидать уклонения от правильного тетраэдра, причем невозможно a priori предвидеть, когда эти деформации будут настолько значительны, что поведут к реально-наблюдаемому различию физических и хими-

¹⁾ И. И. Черняев, loc-cit., также стр. 109.

ческих свойств, т.-е. к проявлению изомерии. Кроме всего сказанного, нужно еще заметить, что представление о тетраэдрическом строении ионов $[PtX_4]^-$ стоит в противоречии с рентгенографическими данными Dickinson'a, согласно которым ионы $[PtCl_4]^-$ и $[PdCl_4]^-$ имеют плоскостное строение¹⁾.

Возникает общий вопрос, в какой мере можно рассматривать предложенную Вернером плоскую конфигурацию платосолей подтвержденной результатами определений молекулярных весов? Само собою разумеется, что считать Вернеровскую схему категорически доказанной мы не можем, уже хотя бы потому, что и авторы более старых теорий (Бломстранд, Клеве-Иергенсен) также считали соли Пейроне и 2-го основания Рейзе за действительные изомеры. Если же мы станем *принципиально* на точку зрения Вернера и примем, что рассматриваемая изомерия все-же связана с неодинаковым пространственным расположением отдельных составных частей молекулы, то мы можем, во всяком случае, отвергнуть для солей типа $[Pt_2AX_2]$ строение правильного тетраэдра. Однако, как изомерия типа солей Пейроне и 2-го основания Рейзе, так и иные случаи изомерии, известные в химии платосолей, могут найти объяснение не только на основе плоской схемы Вернера. Остаются еще пирамидальная схема и расположение неправильного тетраэдра.

Рассмотрим, прежде всего, эту последнюю возможность, тесно примыкающую к вышеприведенным взглядам Hantzsch'a. Поскольку заместители, связанные с данным центральным атомом, *одинаковы и химически равнозначны*, нет оснований ожидать уклонений от наиболее симметрического расположения. Следовательно, если мы уже будем считаться с возможностью тетраэдрической группировки в платосолях, можно думать, что, напр., ион $[Pt_4NH_3]^{++}$ построен по типу правильного тетраэдра или, во всяком случае, не сильно от него уклоняется. При этом, расстояние от центра (Pt) до центра тяжести заместителя, находящегося в вершине тетраэдра, вообще говоря, будет меняться с характером заместителя. Уже по одному этому введение в $[Pt_4NH_3]$ атома хлора или же в $[PtCl_4]^-$ молекулы NH_3 должно дать искажение исходной конфигурации и переход к неправильному тетраэдру. Если, при этом, исключить фактор взаимного влияния хлоров и аммиаков, то результирующие кон-

¹⁾ Dickinson. Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2404 (1922).

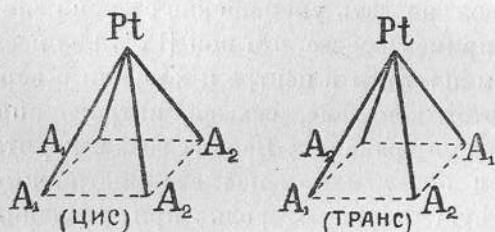
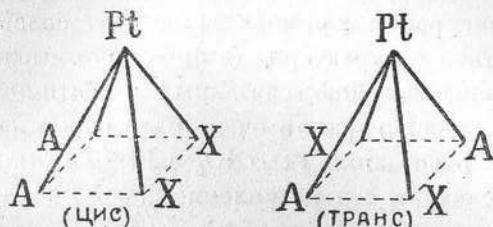
Фигурации для солей Пейроне и 2-го основания Рейзе получатся совершенно идентичные, и мы придем к противоречию с опытом. Этот случай аналогичен правильному тетраэдру и, следовательно, выпадает из рассмотрения. Если же мы примем внутримолекулярное взаимодействие по принципу, предлагаемому Hantzsche'm, то конфигурации для солей $[Pt2AX_2]$, даже не переходя в плоскостную, могут получиться несколько различные в зависимости от того, будем ли мы вводить в тетраэдр группу, расстояние которой от центрального атома больше, нежели расстояние от центра до вершины исходного тетраэдра, или меньше. В первом случае, фактор внутримолекулярного притяжения скажется менее сильно, чем во втором. Все же трудно ожидать, чтобы подобного рода различия в строении были очень велики и, во всяком случае, обусловленная ими изомерия должна была бы носить характер равновесной и легко давать переходы от одной формы к другой, чего, как известно, совершенно не наблюдается. Только что высказанные соображения основаны, как уже было подчеркнуто, на предположении, что в ионах $[Pt4NH_3]^{++}$ или $[PtX_4]^-$ молекулы NH_3 , а также остатки X совершенно химически равноценны, а предположение это отнюдь не может считаться совершенно безупречным и во всяком случае нуждается еще в доказательстве¹⁾. Принимая во внимание все сказанное, мне представляется, что и гипотеза неправильного тетраэдра, по крайней мере при теперешнем состоянии наших сведений, мало что дает для объяснения интересующей нас цис-транс-изомерии.

Пирамидальная схема получится, если предположить, что 4 координированные группы лежат в углах квадрата (в общем случае четырехугольника), между тем как центральный атом находится не в той же плоскости (в простейшем случае на равном расстоянии от 4-х углов). Таким образом, получается пирамида с прямоугольным основанием. (Подобная стереохимическая модель упоминается А. Вернером в первом издании его Lehrbuch der Stereochemie при рассмотрении возможных пространственных группировок производных метана). В смысле коли-

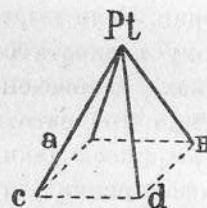
¹⁾ Для соединений $Mg_2 [PtX_4]^-$, как-раз наоборот, все имеющиеся в нашем распоряжении данные говорят о том, что 2X связаны менееочно, чем остальные 2. Неравноценность выступает чрезвычайно ярко на соединениях $Mg_2 [PtX_2Y_2]$, где X и Y — различные кислые остатки.

чества возможных изомеров для соединений типа $[Pt2AX_2]$, а также $[Pt2A_12A_2]X_2$, как плоскостная, так и пирамидальная

схема дают по 2 изомера (цис и транс), как в этом легко убедиться на прилагаемых рисунках (см. фиг. 1). Для случая же, когда центральный атом Pt связан

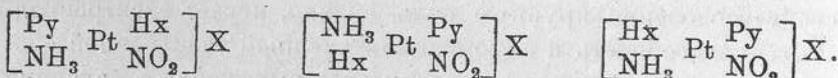


Фиг. 1.



Фиг. 2.

с 4-мя различными заместителями (см. фиг. 2), обе схемы дают, в противоположность тетраэдру, по 3 изомера, каковые и были, действительно, недавно приготовлены И. И. Черняевым на примере мононитритов двухвалентной платины. Получены следующие соединения:



Выбор между плоскостной и пирамидальной схемой возможен на основе опытов с расщеплением на оптические антиподы. В этом отношении весьма интересно, что попытки И. И. Черняева расщепить соединение $\left[\begin{matrix} Hx & Pt & NH_3 \\ Py & NO_2 \end{matrix} \right] X$ не привели к положительным результатам — факт, во всяком случае, говорящий в пользу плоскостной схемы. Если бы приведенные соединения имели пирамидальное строение, то все три должны были бы расщепляться на антиподы. Имеет ли этот весьма интересный результат общее значение, покажут дальнейшие опыты с расщеплением на оптические антиподы, как солей, относя-

шихся к типу Клеве $[PtA_1A_2A_3X]X$, так и аналогов хлорида 1-го основания Рейзе $[PtA_1A_2A_3A_4]X_2$ ¹⁾.

Точно также требуются дальнейшие исследования для решения весьма важного вопроса, а именно: можно ли говорить об одной и той же конфигурации для всех типов платосолей, или же она может меняться с характером (в широком смысле слова) заместителей, непосредственно связанных с платиной. Абсолютная неизменность конфигурации очень мало вероятна: трудно допустить, чтобы расстояния $Pt \dots NO_2$ и $Pt \dots Cl$ были бы равны. А из этого следует, что вступление какой-нибудь инородной группы в симметрично-замещенный комплекс определенной конфигурации должно дать уменьшение степени симметрии. Если мы, напр., примем все-же, что ион $[PtCl_4]^-$ имеет форму квадрата с атомом платины в центре и хлорами в вершинах, то введение в этот комплекс, скажем, нитрогруппы должно превратить квадрат в трапецию. Весьма возможно, что создающиеся таким путем более или менее ассимметричные конфигурации играют существенную роль при создании внутрисферных взаимных влияний, внешне проявляющихся в форме лабилизации одних координированных групп другими.

Ведь общеизвестно, что равноправные, в смысле координационной емкости, группы могут чрезвычайно резко различаться по прочности, с которой они удерживаются при центральном атоме, в данном случае при Pt. Очень вероятно, что неодинаковая прочность связи, вытекающая из специфических свойств данного заместителя (из таких „специфических“ свойств особенно крупную роль, видимо, играет электросродство и способность к деформациям внешней электронной оболочки), находит себе и геометрическое выражение в величине расстояния от центрального атома.

Автором этой статьи уже поставлены некоторые опыты для более конкретного подхода к вопросу о неодинаковых отстояниях от Pt различных кислых групп. Я упомянул о вероятных искажениях конфигурации, обусловленных собственными свойствами координированных групп вне зависимости от их взаимного влияния. Однако, этот последний фактор также должен сказываться. Самый факт имеющегося налицо уклонения от тетраэдрической конфигурации, которая была бы наиболее

1) В пользу плоскостной и против пирамидальной схемы говорит также отсутствие геометрической изомерии у соединений состава $[Pt2NH_3En]X_2$

вероятна уже из чисто-механических соображений, если бы не было взаимодействия координированных групп, говорит за то, что подобное взаимодействие есть. Представление о внутримолекулярном взаимодействии координированных групп, по существу, не ново: это возрождение из пепла старого феникса—мысли о том, что в комплексных соединениях отдельные составные части никак нельзя рассматривать вполне независимо друг от друга, что все компоненты слиты между собой более или менее тесно. Такова была, между прочим, точка зрения Д. И. Менделеева. К тому же выводу пришел в свое время и акад. Н. С. Курнаков в результате своих выдающихся исследований над продуктами сочетания платиновых солей с тиомочевиной и родственными ей сернистыми соединениями (тиамидами). Сравнивая недавно предложенные для хлоридов Пейроне и 2-го основания Рейзе схемы Hantzscha со схемами, предложившимися еще в 1893 году Н. С. Курнаковым, легко убедиться в их полном сходстве¹⁾.

Признавая огромные заслуги Вернера, установившего понятие о координационном числе и введшего в неорганическую химию пространственные представления, которые, надо думать, навсегда уже останутся неотъемлемой принадлежностью химической мысли, все-же нельзя не согласиться с тем, что до тех пор, пока мы не отдадим себе ясный отчет в тех силах, которыми удерживаются эти координированные группы и не сможем эти силы формулировать хотя бы в той мере, насколько это удается для обычных средств на основе периодической системы, до тех пор детали строения и особенности химического реагирования комплексных соединений останутся не вполне понятными.— Внутримолекулярные соотношения в комплексах, несомненно, очень сложны и не учитываются еще нашими современными представлениями. Неудача старых взглядов Бломстранда-Иергенсена и др. и заключалась, помимо непринятия в соображение стереохимических моментов, в том, что они пытались формулировать внутримолекулярные взаимодействия на основе слишком грубых и негибких представлений.

А что упомянутые соотношения могут быть чрезвычайно своеобразны и интересны, вытекает, напр., из рассмотрения таких явлений, как „амидо“- и „гидроксо“-реакции.

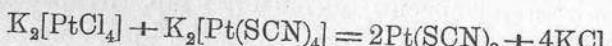
1) Н. С. Курнаков, loc. cit, стр. 745.

Я упомянул

Дальнейшее планомерное изучение различных свойств комплексных соединений должно, между прочим, дать экспериментальный базис для формулирования взаимодействия гомеополярно-связанных кислых остатков.

Краткая сводка результатов.

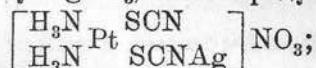
- 1) Получен и изучен ряд комплексных соединений, производящихся от роданистой платины $\text{Pt}(\text{SCN})_2$, в частности соединения состава $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pt}2\text{Py}(\text{SCN})_2]$, $[\text{PtEn}(\text{SCN})_2]$, а также некоторых других.
- 2) Показано, что действие NH_3 или аминов на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ приводит к получению аналогов соли Пейроне (пиконфигурации, по Вернеру). Тем самым подтверждается общность закономерности Пейроне, установленной на хлористых соединениях и наблюдающейся также на бромидах, иодидах и нитритах.
- 3) Во всех испытанных случаях оказалась строго-выдержанной закономерность акад. Н. С. Курнакова (различное отношение цис-транс-изомеров к тиомочевине).
- 4) В противоположность правильностям Пейроне и Н. С. Курнакова, закономерность Иергенсена, требующая образования транс-соединений при нагревании солей тетраминового типа, соблюдается на роданидах не всегда (реакция внедрения кислых остатков идет дальше), что, повидимому, должно быть поставлено в связь с некоторыми специфическими особенностями роданато-группы.
- 5) Цис-изомеры $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ и $[\text{Pt}2\text{Py}(\text{SCN})_2]$ менее устойчивы, нежели соответствующие транс-изомеры, как по отношению к сухому нагреванию, так и к нагреванию в растворе. Несмотря на это, непосредственного перехода менее устойчивых форм в более устойчивые не наблюдается. Неустойчивость цис-дироданидов отчасти связана с меньшей, по сравнению с транс-изомерами, прочностью связи амина.
- 6) В соединении $[\text{PtEn}(\text{SCN})_2]$ проявляется стабилизирующее влияние циклической группировки.
- 7) При попытке проведения с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ реакции Везэ, выяснен механизм образования роданистой платины. Уравнение взаимодействия:



Соединение $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]$, видимо, чрезвычайно неустойчиво. Напротив того, ион $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ вполне устойчив. На этом

примере весьма ярко выступает взаимное влияние субституентов, координированных около атома двухвалентной платины.

8) Диамин-дироданиды $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ способны к реакциям дальнейшего присоединения: так, цис- $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ присоединяет 1 молекулу AgNO_3 , давая продукт



транс-изомер дает более сложный продукт присоединения.

9) Наличие закономерности Пейроне, возможно, стоит в связи с цис-конфигурацией самих солей PtX_2 . Приведены вновь полученные факты, говорящие в пользу подобного взгляда.

10) Растворимость изомерных дироданидов $[\text{Pt}2\text{A}(\text{SCN})_2]$ в органических растворителях позволила измерить их молекулярные веса и доказать, таким образом, что соединения типа $[\text{Pt}2\text{AX}_2]$ представляют собой действительные изомеры. Развличие их свойств не может быть сведено к явлению полимерии, как это делают Рейлен и Нестле на основании определения молекулярных весов в жидком NH_3 .

11) В CHBr_3 транс- $[\text{Pt}2\text{Py}(\text{SCN})_2]$ растворен нормально, а цис-изомер обнаруживает ассоциацию. В ацетоне тот же цис- $[\text{Pt}\text{Py}(\text{SCN})_2]$ ведет себя нормально.

12) Критически рассмотрен вопрос о возможной стереохимической интерпретации изомерии платосолей. Наблюденные до сих пор случаи изомерии лучше всего формулируется на основе плоской схемы Вернера.

13) Меньшая устойчивость цис-дироданидов по сравнению с транс-соединениями, а равно и лабилизация хлора противолежащим роданом находятся в согласии с гипотезой транс-влияния И. И. Черняева.

В заключение, я считаю приятным долгом выразить искреннюю благодарность глубокоуважаемому Директору Платинового Института, академику Николаю Семеновичу Курнакову, за неизменно-доброжелательное ко мне отношение и содействие выполнению настоящей работы, а также своим товарищам по лаборатории, в частности С. И. Хорунженкову, за любезное содействие при измерении молекулярной электропроводности.

Химическая Лаборатория Ленинградского Университета.

(Поступило в редакцию 10 июня 1927 г.).