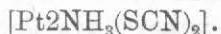


А. А. ГРИНБЕРГ

К ВОПРОСУ О СТЕРЕОХИМИИ ПЛАТОСОЛЕЙ

В настоящей работе мне вновь придется коснуться вопроса о стереохимии соединений двухвалентной платины, в частности же классического случая изомерии соединений типа $[Pt_2AX_2]$.

В 1926 г. мне удалось впервые экспериментально доказать, что соединения указанного типа (соли Пейроне и второго основания Рейзе) не стоят друг к другу в отношении полимерии, но представляют собой действительные изомеры, т. е. обладают одинаковым молекулярным весом (1). Доказать это удалось на примере платодиамин-дироданидов



Несколько времени спустя, Hantzsch независимо дал подобное же доказательство для плато-дипиридин-дихлоридов $[Pt_2PyCl_2]$ (2).

Для аммиакатов и аминатов подобного типа, т. е. для соединений $[Pt_2AX_2]$, где $A = NH_3, CH_3NH_2, C_2H_5NH_2$ и т. д., весьма характерной является сохраняемость конфигурации. Соли, возникающие в условиях образования хлорида Пейроне, при действии на холода аммиака или аминов на соединения типа $K_2[PtX_4]$ или же производящиеся от хлорида Пейроне путем реакции обменного разложения, имеют, как правило, ту же конфигурацию, что и хлорид Пейроне. С другой стороны, соли, производящиеся от хлорида второго основания Рейзе (по крайней мере в изученных до сих пор превращениях), показывают конфигурацию хлорида второго основания Рейзе. Эту сохраняемость конфигурации можно весьма легко показать на опыте с помощью тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова.

Как известно, Н. С. Курнаков нашел, что хлорид Пейроне дает с тиомочевиной хлорид тетратиомочевинного основания $[Pt_4Thio]Cl_2$,¹ т. е. при этом происходит полное вытеснение из внутренней сферы как кислых остатков, так и нейтральных молекул (3). Между тем, при дей-

¹ $Thio = CS \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$.

ствии тиомочевины на хлорид второго основания Рейзе замещаются только кислые остатки, молекулы же амиака остаются нетронутыми, в результате чего получается смешанный тетрамин $[Pt2NH_32Thio]Cl_2$.

На основании сопоставления значительного опытного материала, теперь уже можно утверждать, что закономерность Н. С. Курнакова имеет совершенно общее значение, так что тиомочевина является подлинным реагентом на конфигурацию платосолей.¹

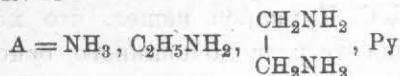
Реакция с тиомочевиной представляет тем больший интерес, что разные представители класса солей Пейроне и второго основания Рейзе, различающиеся между собой как природой координированных нейтральных молекул, так и природой кислотных остатков, могут сильно отличаться друг от друга по цвету, кристаллической форме, растворимости и т. п. Однако, несмотря на все эти отличия, характерные черты конфигурации все же сохраняются и проявляются в постоянстве характера взаимодействия с тиомочевиной.

Далее, изомерные амиакаты и аминаты типа солей Пейроне и второго основания Рейзе отличаются от геометрически изомерных соединений углерода и кобальта тем, что до сих пор для них не удалось наблюдать явления непосредственной изомеризации, т. е. перехода из одного изомера в другой под действием физических факторов. Возможно, что эта взаимная непревращаемость может быть поставлена в связь с результатами работы Черняева и Птицына, нашедших, что нитриты Пейроне и второго основания Рейзе обладают одинаковым, в пределах ошибки опыта, запасом энергии (4).

Что касается стереохимических соотношений, то, как мне уже неоднократно приходилось указывать (5), здесь оказываются принципиально возможными три модели: расположение неправильного тетраэдра, плоскостное и пирамидальное. Эти три модели, в общем, исчерпывают все возможные случаи пространственного расположения четырех групп относительно пятой — атома платины.²

Первая из этих моделей не представляет интереса с точки зрения классической стереохимии, ибо она не позволяет теоретически предсказать

¹ Тиомочевинная реакция была с успехом применена для доказательства строения соединений $[Pt2AX_2]$, при



и при $X = Cl, Br, J, SCN, NO_3, C_2O_4, HC_2O_4$.

² При рассмотрении этого вопроса, я руководствуюсь методом классической модельной стереохимии. Геометрическая стереохимия Вейссенберга дает для соединений типа C_5 , т. е. для соединений, состоящих из пяти пространственно независимых элементов, из которых четыре расположены около пятого, большее число воз-

зывать ни самую возможность появления геометрической изомерии, ни число изомеров. Действительно, поскольку мы имеем дело с правильным тетраэдром, изомерия типа $[Pt_2AX_2]$ невозможна. Изомерия эта может обнаружиться только при некоторой степени деформации правильного тетраэдра, причем мы оказываемся не в состоянии сказать a priori, когда же именно и вследствие чего такая деформация наступит.

Поэтому, не беря на себя смелости утверждать, что некоторые платосоли не могут быть фактически построены по типу неправильного тетраэдра, все же можно констатировать, что такая модель не может иметь практического значения в качестве орудия исследования. Остаются плоская и пирамидальная модели. Как я уже докладывал в 1926 г., в наиболее хорошем согласии с совокупностью фактов химии платосолей все-таки остается модель плоскостная. К этому вопросу мы еще вернемся в конце статьи.

Как плоскостная, так и пирамидальная модели требуют для соединений типа $[Pt_2AX_2]$ наличия цис-транс-изомерии.

При пирамидальном расположении различие в свойствах цис- и транс-кислотных групп обусловлено только лишь их неодинаковым взаимным отстоянием. Так, если принять идеальный случай квадрата, то расстояние групп в транс-положении будет относиться к расстоянию групп в цис-положении, как диагональ квадрата к стороне.

В случае же плоскостного расположения разница цис- и транс-положения гораздо более глубокая, ибо она связана не только с неодинаковым взаимным отстоянием, но с тем обстоятельством, что в транс-положении оба кислотных остатка разделены центральным атомом, между тем как в цис-положении они лежат по одну сторону от центрального атома. Можно сказать a priori, что различие в положении цис- и транс-кислотных остатков, характерное именно для плоскостной (а в случае координационного числа 6 — для октаэдрической) схемы, должно гораздо более резко сказываться на их свойствах, нежели одно лишь неодинаковое отстояние, имеющее место при пирамидальном расположении. Быть может, самая сущность цис-трансизомерии комплексных соединений сводится именно не к цис- или трансположению остатков друг относительно друга, но к наличию или отсутствию между ними центрального атома.

Как бы то ни было, и та и другая модель требуют для соединений типа $[Pt_2AX_2]$ существования двух изомеров цис и транс, представленных на прилагаемых схематических рисунках (фиг. 1).

мозных конфигураций. Умножение числа конфигураций, по сравнению с данным мной числом моделей, происходит за счет геометрической детализации понятия „не правильный тетраэдр“, а также за счет принятия во внимание возможности менее симметричных форм, нежели, напр., квадрат для плоскостной и пирамидальной схемы.

Такие изомеры (соли типа Пейроне и второго основания Рейзе) действительно существуют, причем с помощью хотя бы вышеупомянутой реакции Н. С. Курнакова мы всегда можем в каждом отдельном случае

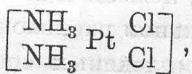
решить вопрос о принадлежности исследуемой соли к типу Пейроне или второго основания Рейзе.

Однако, мне казалось весьма своевременным и уместным поднять вопрос о степени обоснованности ныне принятого распределения двух теоретически возможных формул между обоими изомерами.

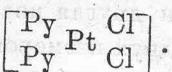
Как известно, распределение формул было дано Вернером, который принял для соли Пейроне строе-

ние цис, а для соли второго основания Рейзе — строение транс. Вернер же дал и доказательство правильности такого распределения формул, основанное на закономерностях, установленных Клеве и Иергенсеном (6).

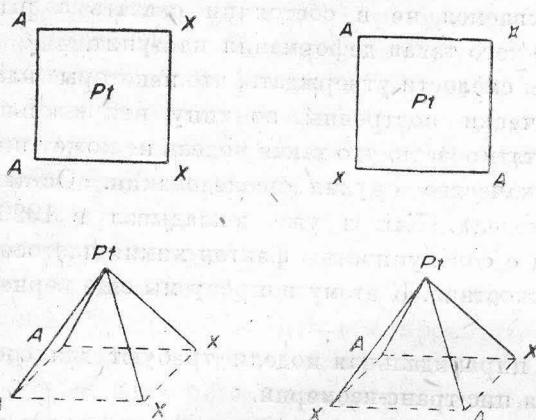
Суть доказательства Вернера заключается в следующем: как известно действие NH_3 и аминов на соединения $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ приводит к образованию аналогов соли Пейроне, между тем как действие кислот или нагревания на тетрамины приводит к отщеплению двух молекул амиака или амина, причем получаются аналоги хлорида второго основания Рейзе. Если действовать NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, то получается хлорид Пейроне, которому Вернер придает строение



если же вместо NH_3 подействовать пиридином, то получится



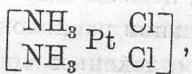
Если теперь на аммиачное соединение подействовать пиридином, а на пиридиновое амиаком, то получается одно и то же соединение



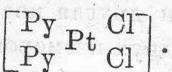
Фиг. 1.

иное цис, а для соли второго основания Рейзе — строение транс. Вернер же дал и доказательство правильности такого распределения формул, основанное на закономерностях, установленных Клеве и Иергенсеном (6).

Суть доказательства Вернера заключается в следующем: как известно действие NH_3 и аминов на соединения $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ приводит к образованию аналогов соли Пейроне, между тем как действие кислот или нагревания на тетрамины приводит к отщеплению двух молекул амиака или амина, причем получаются аналоги хлорида второго основания Рейзе. Если действовать NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, то получается хлорид Пейроне, которому Вернер придает строение



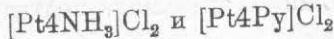
если же вместо NH_3 подействовать пиридином, то получится



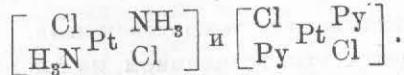
Если теперь на аммиачное соединение подействовать пиридином, а на пиридиновое амиаком, то получается одно и то же соединение



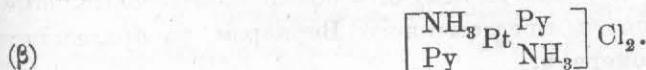
С другой стороны, из



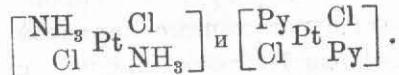
можно приготовить соли второго основания Рейзе, для которых Вернер (сначала предположительно) принял строение транс:



Если на первое из них подействовать пиридином, а на второе аммиаком, то опять-таки получится одно и то же соединение (β), изомерное с (α):

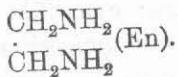


Это — данные опыта. Далее известно (Иергенсен): 1) что при расщеплении тетраминов получаются аналоги хлорида второго основания Рейзе, 2) что при расщеплении соединения (α) получается соль, одновременно содержащая в своем составе оба амина (в данном случае NH_3 и Py), между тем как при расщеплении (β) получается смесь двух солей:



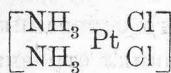
Нетрудно проверить, что эти факты как-раз и должны были бы иметь место, если бы было верно a priori сделанное распределение формул.

Это доказательство, в общем, сохраняет свою силу и в настоящее время. Все же его нельзя считать строгим, особенно принимая во внимание наличие ряда открытых Л. А. Чугаевым и его сотрудниками исключений из закономерности Иергенсена (7). Ввиду этого, крайне желательно было бы иметь и другие, по возможности более непосредственные доказательства конфигурации изомерных платосолей. В качестве второго доказательства можно рассматривать реакции, связанные с действием на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и изомерные платосоли этилендиамина



Как я уже указывал выше, с помощью реакции Н. С. Курнакова, можно доказать, что соли, получающиеся при действии различных аминов на $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$, имеют одинаковую конфигурацию. Так как среди аминов имеется и этилендиамин, для которого невозможно (исходя из плоскостной схемы, фиг. 1) представить себе другую конфигурацию комплекса, кроме цис, то это обстоятельство является аргументом в пользу цис-конфигурации солей Пейроне и притом, я бы сказал, аргументом чуть ли не

единственным.¹ Цис-конфигурация соли Пейроне и ее этилендиаминового аналога, кроме тиомочевинной реакции, подтверждается еще тем, что продукты действия En на



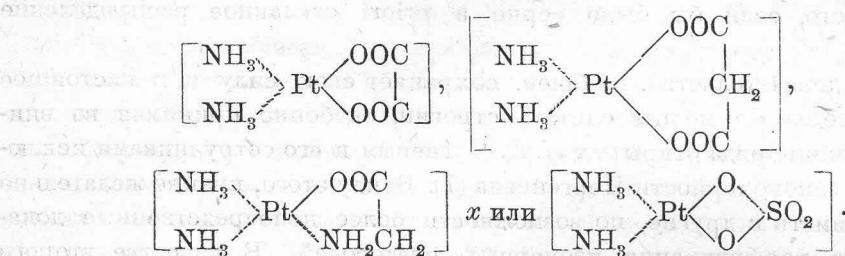
и NH₃ на [PtEnCl₂] оказываются тождественными.

Если же действовать этилендиамином на хлорид второго основания Рейзе, то замещения не происходит, чему без дальнейших доказательств приписывают стереохимическое объяснение.

В последнее время мне удалось получить новые экспериментальные доказательства правильности предложенного Вернером распределения формул между обоими изомерами.

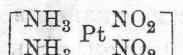
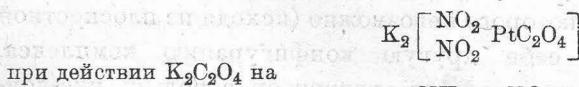
Данные эти были добыты при изучении взаимодействия изомерных платосолей с щавелевой кислотой и гликоколлем.

На основании стереохимических соображений нужно было думать что все, вообще, способные к замыканию цикла заместители, независимо от их состава и электрохимического характера, должны были бы различно вести себя в отношении изомеров типа Пейроне и второго основания Рейзе. В частности, если предложенные Вернером формулы этих соединений верны, то только соли Пейроне (цис-конфигурация) должны быть способны давать оксалато-, малонато-, гликоколлато-, и сульфатосоли, т. е.



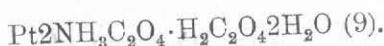
Для солей транс-конфигураций трудно себе представить возникновение подобных соединений путем сколько-нибудь простой реакции. Это кажется совершенно логичным; однако в литературе имеются указания на наличие изомерных диаммин-оксалатов и диаммин-сульфатов, причем относительно последних Вернер в своем „Lehrbuch der Stereochemie“

¹ Кроме этого, в пользу цис-конфигурации соли Пейроне можно еще привести данные Чугаева и Кильтыновича, получивших



пишет, что они (изомерные диаммин-сульфаты) отличаются от изомерных хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов и нитритов тем, что транс-сульфат кристаллизуется с одной молекулой воды, между тем как цис-сульфат безводен (8).

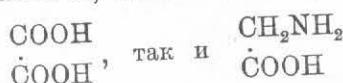
Что касается оксалатов, то в литературе имеются указания Клеве, получившего оксалато-производные солей Пейроне и второго основания Рейзе и приписывающего производному первой соли состав $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$, а производному второй — состав двойного соединения:



С нашей точки зрения, представляющей собой логическое развитие стереохимической идеи Вернера, самое существование изомерных оксалатов состава $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$ представляется невозможным.

Результаты исследования диаммин-сульфатов составят предмет одной из последующих работ. В настоящем сообщении будут рассмотрены данные, полученные при изучении действия на соли Пейроне и второго основания Рейзе щавелевой кислоты и гликооколла.

Одним из соображений, побудивших меня остановиться именно на данных веществах, явилось то, что как



способны давать характеризующиеся особой прочностью пятичленные циклы.

ДЕЙСТВИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА СОЛИ ПЕЙРОНЕ И ВТОРОГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ

Ввиду того, что замещение комплексно-связанного хлора солей Пейроне и второго основания Рейзе остатком оксалата идет очень медленно и трудно, я действовал так: отвшенное количество хлорида Пейроне или второго основания Рейзе (условия работы с обоими изомерами были совершенно одинаковы) взаимодействием с несколько недостаточным против теории количеством AgNO_3 переводилось в нитраты, а на раствор нитратов, отфильтрованный от AgCl , я действовал значительным избытком против теории $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Брались следующие соотношения реагентов: к 0.3 г $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, взвешенного в 10 куб. см воды, добавлялся раствор 0.3 г AgNO_3 (са 88% теории) в нескольких кубических сантиметрах воды, после чего раствор нагревался на водяной бане вплоть до свертывания главной массы AgCl и затем оставлялся на ночь для окончательного осаждения.

Затем после фильтрования к прозрачному раствору добавлялся большой избыток концентрированного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (на 0.3 г $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$)

бралось са 3 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В случае, если осаждение AgCl было произведено не достаточно тщательно, прибавление $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ может вызвать дополнительное осаждение из раствора еще небольшого количества AgCl . После добавления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ раствор в течение некоторого времени (1—2 часа) нагревался на кипящей водяной бане. При охлаждении раствора, из него начинают выделяться кристаллические продукты, различающиеся по свойствам в зависимости от того, действовали ли мы на соль Пейроне или на соль второго основания Рейзе.

Соль Пейроне

В этом случае из раствора при охлаждении начинают обильно выделяться белоснежные кристаллы очень трудно растворимого соединения. Кристаллы были отсосаны на воронке Гирша, промыты водой и CH_3OH . Анализ соли, высущенной в эксикаторе над H_2SO_4 , дал результаты, вполне отвечающие составу $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$.

- 1) 0.1115 г соли дали 0.0683 г Pt
- 2) 0.1050 " " 0.0644 "
- 3) 0.1230 " " 0.25 куб. см N при 16° и 750 мм

Вычислено для $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$	Найдено
61.54% Pt	61.26, 61.82% Pt
8.88% N	8.65% N

Выход соли почти количественный. $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4]$ очень трудно растворима в холодной воде. При $v = 2000$ л и $t^\circ = 25^\circ$, $\mu = 2.44$ mho, так что мы имеем все основания считать соль типичным непроводником.

Соль показывает следующее отношение к реагентам.

а) Если облить сухую соль избытком HCl уд. в. 1.19, то соль довольно быстро желтеет. При небольшом нагревании реакция довольно быстро заканчивается. С помощью реакции Л. А. Чугаева (H_2SO_4) было показано, что продукт взаимодействия представляет собой хлорид Пейроне.

б) При действии концентр. HBr при слабом нагревании на водяной бане получается желтая с оранжевым оттенком соль, кристаллизующаяся в мелких призматических (игольчатого вида) кристаллах. Выход 0.52 г соли из 0.5 г $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4]$. По внешнему виду соль очень похожа на хлорид Пейроне. Анализ ее дал следующие результаты:

0.1018 г соли дали 0.0506 г Pt	
Теория для $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2$	Найдено
50.18% Pt	49.95% Pt

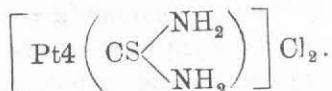
Действие тиомочевины на $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2$ приводит к образованию характерных желтых кристаллов тетратиомочевинного соединения $[\text{Pt}4\text{Thio}]Cl_2$.

в) При нагревании на водяной бане с концентрированным NH_3



переходит в раствор очень медленно и трудно. По окончании растворения прибавление к нагретому до кипения раствору кипящего раствора CaCl_2 сразу же дает обильное выпадение характерных кристаллов оксалата кальция. Фильтрат, после осаждения CaC_2O_4 , дает с K_2PtCl_4 — зеленую соль Магнуса.

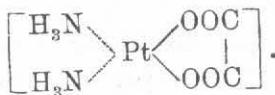
г) При действии тиомочевины в обычных условиях, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ дает тетратиомочевинное производное



0.1280 г соли дали 0.04356 г Pt

Теория для $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2] \text{Cl}_2$	Найдено
34.24% Pt	34.03% Pt

Приведенные данные не оставляют сомнений в том, что продукт действия $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на соль Пейроне имеет строение:



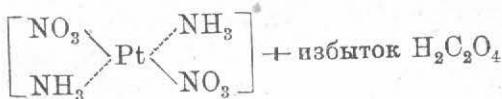
В этом соединении, стало быть, двухвалентный остаток C_2O_4 обеими единицами сродства связан с атомом платины, занимая два координационных места.

Отношение

$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Pt}} = 1.$$

Соль второго основания Рейзе

В этом случае, как и в предыдущем, при охлаждении раствора



обильно выделяются бесцветные игольчатые кристаллы.

Анализ кристаллов, промытых холодной водой и спиртом, дал результаты, вполне подтверждающие данные Клеве для состава щавелево-кислого производного второго основания Рейзе.

- 1) 0.1188 г соли дали 0.0523 г Pt
- 2) 0.1258 " " 0.0558 "
- 3) 0.1045 " " потеряли при нагревании в термостате до 110° 0.0086 г
- 4) 0.0953 " обезвоженной соли дали при прокаливании 0.0458 г мет. Pt
- 5) 0.1520 " соли дали 8.40 куб. см N при 20° и 744 мм

Вычислено для $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Найдено
44.15% Pt	44.0, 44.36% Pt
8.12% H_2O	8.2% H_2O
6.32% N	6.19% N
Вычислено для $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Найдено
47.96% Pt	48.06% Pt

Соль трудно растворима в холодной воде, легче при нагревании.

Она показывает следующее отношение к реагентам.

а) Если подействовать на сухую соль избытком HCl уд. в. 1.19, то она сначала переходит в раствор, а затем немедленно выпадает лимонно-желтая соль, по всем признакам тождественная с хлоридом второго основания Рейзе.

б) При действии концентрированной HBr получается транс-бромид $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2]$, состав и строение которого было подтверждено анализом и реакцией с тиомочевиной.

в) При действии концентрированного NH_3 , транс-оксалат быстро переходит в раствор, причем раствор после нагревания дает с CaCl_2 реакцию на ион C_2O_4 , а с K_2PtCl_4 — зеленую соль Магнуса.

г) При действии на водный раствор транс-оксалата тиомочевины в обычных условиях определения конфигурации, получаются характерные белоснежные кристаллы смешанного тетрамина $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{S}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$.

- 1) 0.0573 г соли дали 0.0247 г мет. Pt
- 2) 0.0509 „ „ „ 0.0228 „ „ „

Вычислено для $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{S}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$	Найдено
43.14% Pt	43.11, 43.81% Pt

На основании приведенных данных можно притти к выводу, что в транс-оксалате содержится неизменная конфигурация солей второго основания Рейзе.

Водный раствор соли показывает слабо кислую реакцию на лакмус — указание на присутствие свободных ионов водорода (см. ниже).

Наоборот, специальные опыты с испытанием раствора добавлением растворов CaCl_2 и AgNO_3 показали, что свободных ионов C_2O_4 или HC_2O_4 в растворе не оказывается. Насыщенный на холodu раствор транс-оксалата не дает осадка от прибавления крепкого раствора CaCl_2 ни непосредственно, ни после предварительного прилиивания избытка NH_3 .

Только после нагревания до кипения с NH_3 , реакция на C_2O_4 оказывается резкоположительной, причем одновременно может быть обнаружено также присутствие ионов $[\text{Pt}4\text{NH}_3]^{++}$ — явное указание на то, что остаток оксалата был вытеснен из внутренней сферы NH_3 .

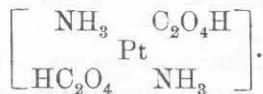
Очень наглядны опыты с AgNO_3 . Был приготовлен раствор 0.01 г $\text{Pt}2\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 куб. см воды. Этот раствор по содержанию

C_2O_4 эквивалентен 0,02% раствору беводной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 0,028% раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ко всем трем растворам было одновременно добавлено по несколько капель раствора AgNO_3 . Растворы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ мгновенно дали осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворяющийся в HNO_3 , между тем как, раствор транс-оксалата сначала остается совершенно прозрачным, затем понемногу начинает мутиться, причем скорость помутнения растет с нагреванием.

Эти результаты и дают нам право заключить, что в растворе транс-оксалата свободных оксалат-ионов не имеется, а следовательно, что транс-оксалат $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нельзя рассматривать как двойное соединение одной молекулы диаммин-оксалата с молекулой щавелевой кислоты. Кстати, относительно содержащейся в соединении воды можно указать, что она улетучивается при нагревании до 100—105° без изменения характерных свойств соединения: растворяя обезвоженный оксалат в воде, мы вновь можем выкристаллизовать соединение $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Каково же координационное строение этого соединения? Окончательный ответ на этот вопрос дают результаты измерения молекулярной электропроводности и концентрации водородных ионов. Молекулярная электропроводность раствора транс-оксалата чрезвычайно велика: при $t = 25^\circ \mu_{1000} = 492 \text{ mho}$. Цифра эта является тем более поразительной, что мы здесь имеем дело с соединением, относящимся к типу неэлектролитов. Было естественно отнести эту чрезвычайную проводимость за счет присутствия в растворе свободных ионов водорода, указываемых уже лакмусом. Действительно, предварительные опыты показали, что растворы транс-оксалата можно титровать едкими щелочами. Колориметрическое измерение $p\text{H}$ раствора транс-оксалата ($C = \frac{M}{1000}$), произведенное, по Михаэлису, с индикатором α -динитрофенолом, дало $p\text{H} = 3,1$, т. е. довольно сильную кислотность.

Сопоставление всех приведенных данных (наличие неизмененной конфигурации солей второго основания Рейзе, присутствие свободных ионов H^+ , отсутствие ионов C_2O_4) приводит нас к следующей координационной формуле соединения:



Стало-быть, исследуемый транс-оксалат представляет собой на самом деле транс-биоксалат, т. е. хлорид второго основания Рейзе, в котором оба хлора заменены остатками HC_2O_4 .

Мы здесь имеем дело с чрезвычайно интересным случаем, когда находящийся во внутренней сфере, или, иначе говоря, неионогенно связанный кислотный остаток сам по себе способен к вторичной диссоциации.

Здесь и оказывается возможным проследить влияние наличия связи с атомом двухвалентной платины на степень диссоциации группы HC_2O_4 .

Что касается степени диссоциации свободного биоксалат-иона (вторая ступень диссоциации щавелевой кислоты), то имеются данные Кольтгофа (10). Для второй константы щавелевой кислоты Кольтгоф дает

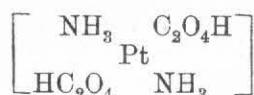
$$K = 4.9 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда, пользуясь уравнением $[\text{H}^+] = \frac{1}{2} K_{HA} + \sqrt{\frac{K_{HA}^2}{4} + K_{HA} C}$ мы получаем

$$p\text{H} = 3.5 \left(C = \frac{M}{1000} \right).$$

С другой стороны, свободная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дала бы при той же концентрации ($C = 10^{-3}$) $p\text{H} = 2.9$.

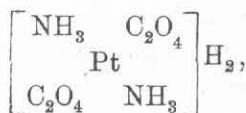
Таким образом, комплексная кислота



оказывается ($p\text{H} = 3.1$) несколько более сильной кислотой, нежели свободный биоксалат-ион HC_2O_4 ($p\text{H} = 3.5$); но в то же время она слабее свободной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из $p\text{H} = 3.1$ мы можем вычислить первую константу диссоциации комплексной кислоты, оказывающейся равной $6.3 \cdot 10^{-4}$.*

Мы видим, следовательно, что вступление в неионогенное сочетание с атомом двухвалентной платины несколько увеличивает степень диссоциации иона HC_2O_4^- .

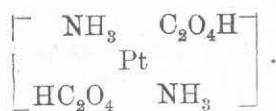
Описанную комплексную кислоту можно было бы также изобразить формулой



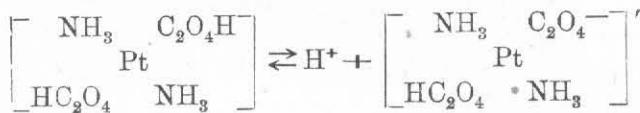
т. е принять здесь координационную емкость группы C_2O_4 равной единице и отнести водород ко всему сложному аниону. Принимая, однако, во внимание неполноту диссоциации кислоты, все же пришлось бы часть

* В основе этого вычисления лежит предположение, что вторая константа комплексной кислоты настолько мала по сравнению с первой, что ее можно в первом приближении пренебречь. Такое представление находит опору в вышеприведенной величине молекулярной электропроводности.

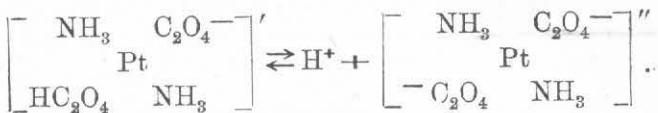
принять в недиссоциированном состоянии, а строение этой недиссоциированной части вероятнее всего и выражается формулой



Кислота эта, несомненно, имеет две ступени диссоциации, первая из которых и характеризуется измеренной нами величиной $p\text{H}$, вторая же должна лежать значительно ниже. Соответственно этому, в растворе должны иметь место равновесия:



и



Я хотел бы еще подчеркнуть, что некоторая несогласованность с теорией Вернера, выражаясь в том, что часть водорода находится по одну сторону классической квадратной скобки, а часть — по другую, является только кажущейся. По Вернеру, неионогенно связанным в данном случае, как и в случае других кислых остатков в солях типа второго основания Рейзе, должен быть ион HC_2O_4 в целом.

Это так и есть на самом деле. Отличие от хлора, брома, SCN , NO_2 и т. д. в данном случае заключается только в присущей иону HC_2O_4 , как сложному иону, способности к вторичной диссоциации. Это же последнее обстоятельство теорией Вернера не учитывается. Данные, приведенные в работе А. А. Гринберга и Г. П. Фаермана, с полной очевидностью показывают, что описанное свойство иона биоксалата является частным случаем гораздо более общего явления — лабилизации водорода координативно связанных молекул (11).

Переходя к оценке полученных результатов со стереохимической точки зрения, необходимо прежде всего отметить, что, в продукте действия $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на соль второго основания Рейзе, на один атом платины приходится два остатка HC_2O_4 в противоположность соли Пейроне, где отношение

$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Pt}} = 1.$$

Состав и свойства полученного продукта с полной очевидностью свидетельствуют о глубоком различии положения кислых остатков в соли Пейроне и в соли второго основания Рейзе. В то время как в соли

Пейроне оба кислотных остатка с легкостью замещаются одним остатком C_2O_4 , занимающим при этом два координационных места (замыкание цикла), в соли Рейзе воздействие $H_2C_2O_4$, проведенное буквально в тех же условиях, протекает совершенно иначе: ввиду очевидной невозможности замещения обеих кислотных групп одним остатком C_2O_4 , щавелевая кислота стереохимически вынуждается реагировать за счет диссоциации по типу $H_2C_2O_4 \rightarrow H^+ + HC_2O_4^-$.

Яркое и чрезвычайно характерное различие продуктов реакции в рассмотренных случаях является, как мне кажется, весьма убедительным доказательством правильности воззрения Вернера, приписывающего соли Пейроне конфигурацию пис, а соли второго основания Рейзе — конфигурацию транс.

ДЕЙСТВИЕ ГЛИКОКОЛЛА НА СОЛИ ПЕЙРОНЕ И ВТОРОГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ

Соль Пейроне

При изучении действия на соль Пейроне гликоколла можно исходить как из нитрата, так и из хлорида: реакция идет довольно легко. На 0.3 г хлорида Пейроне, взвешенного в 10 куб. см воды, взят значительный избыток против теории гликоколла (са 0.2 г). После 15—20 минутного нагревания на водяной бане все перешло в раствор. Все же при охлаждении выделяется небольшое количество неизмененной соли Пейроне. Раствор светло-желтого цвета. Фильтрат после отделения хлорида Пейроне, дает с K_2PtCl_4 розово-фиолетовую, кристаллизующуюся в таблитчатых кристаллах соль, внешне очень напоминающую хлороплатиниты типа Клеве.

Розово-фиолетовая соль отсосана, промыта водой и C_2H_5OH .

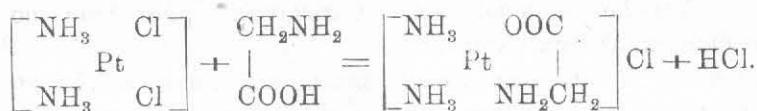
Анализ соли, высушенной в эксикаторе над H_2SO_4 , дал следующие результаты.

- 1) 0.1125 г соли дали при прокаливании 0.0688 г мет. Pt
- 2) 0.1139 " " после сплавления с содой 0.0700 г $AgCl$

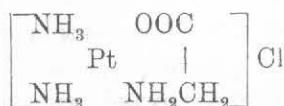
Вычислено для	$\left[\begin{array}{c} NH_3 & NH_2CH_2 \\ & \\ Pt & OOC \\ & \\ NH_3 & OOC \end{array} \right]_2 PtCl_4$	Найдено
	61.94% Pt	62.05% Pt
	14.89% Cl	15.20% Cl

Результаты анализа с несомненностью показывают, что взаимодействие гликоколла с хлоридом (также нитратом) Пейроне протекает стереохимически нормально. Оба остатка хлора (или NO_3) замещаются одним остатком гликоколла, причем происходит замыкание пятичленного цикла, и образуется соль триаминового типа.

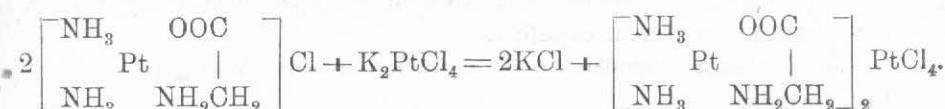
Реакция идет по уравнению:



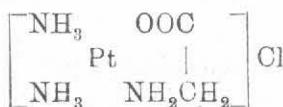
Хлорид



с K_2PtCl_4 дает хлороплатинит типа Клеве:



Добавлением спирта к раствору



можно выделить и хлорид.

Я, однако, не изучал его подробнее, ограничившись данными, приведенными выше.

Соль второго основания Рейзе

Растворение хлорида второго основания Рейзе в растворах гликоколла протекает очень медленно и трудно. Поэтому лучше исходить из раствора нитрата, приготовленного, как описано на стр. 90 Гликоколла брался значительный избыток совершенно, как в случае соли Пейроне. Реакция производилась так: 0.3 г хлорида Рейзе обработкой 0.3 г AgNO_3 переводились в нитрат, как указано выше. К фильтрату, после отделения AgCl , добавлялся избыток (0.2—0.3 г) гликоколла. Раствор в течение некоторого времени нагревался на водяной бане. Должен признаться, что я приступал к исследованию полученного раствора без сколько-нибудь отчетливого предположения о характере продукта действия гликоколла на соль второго основания Рейзе, я только полагал, что в этом случае не возможно замыкание цикла, аналогичное тому, которое имело место при действии на соль Пейроне.

Непосредственный продукт реакции в описанных мною условиях, из раствора не выпадал. Точно так же его не удалось выделить прибавлением $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

Однако, добавление к раствору крепкой HCl немедленно вызывает обильное выпадение белоснежных стрельчатых кристаллов, по форме несколько напоминающих склоненные ромбы.

Исходя из 0.3 г хлорида Рейзе, можно выделить са 0.2 г этой соли, что при расчете на нижеприведенную формулу составляет около 50% теории.

Если вместо HCl добавлять HBr — выпадает светло-желтый кристаллический осадок.

Добавление НІ дает очень трудно растворимый зеленоватый кристаллический осадок.

Уменьшение растворимости и усиление окраски в ряду Cl, Br, I несколько напоминает соли серебра.

С НІ₃ выпадает чрезвычайно трудно растворимый черный графито-подобный осадок.

Анализ соли, выпавшей под действием HCl , промытой водой и C_2H_5OH и высушенной в эксикаторе над H_2SO_4 , дал следующие результаты:

- 1) При нагревании в термостате до 110° соль в весе не теряет
 - 2) 0.0878 г соли дали при прокаливании 0.0880 г мет. Pt
 - 3) 0.0995, " " " " 0.0480 г мет. Pt
 - 4) 0.1267, " " " после сплавления с содой 0.0802 г AgCl

Данные анализа прекрасно совпадают с вычисленными в предположении, что соль имеет состав $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO}\cdot 2\text{HCl}$, т. е. представляет собой продукт соединения соли второго основания Рейзе, где два атома хлора замещены двумя остатками гликоколла $\text{OCOCH}_2\text{NH}_2$, с двумя молекулами HCl .

Вычисление для $\text{PtNH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO} \cdot 2\text{HCl}$	Найдено
43.36 % Pt	43.28, 43.22 % Pt
15.75 % Cl	15.66 % Cl

Строение этой, на первый взгляд, очень сложной соли, содержащей на 1 атом Pt, 2 молекулы NH_3 , 2 остатка гликоколла и 2 молекулы HCl, однозначно вытекает из следующих опытов.

1) При нагревании разбавленного водного раствора соли с избытком HCl , выделяется лимонно-желтый хлорид второго основания Рейзе.

Состав и конфигурация его были проверены контрольной реакцией с тиомочевиной.

0.0513 г соли дали 0.0221 г мет. Pt.

Вычислено для $\text{[Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ Найдено
 43,14% Pt 43,10% Pt

2) Действие на водный раствор испытуемой соли тиомочевины приводит к получению характерного для транс-соединений смешанного тетраамина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$.

0.1012 г соли дали 0.0436 г мет. Pt

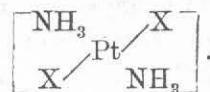
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$

43.14% Pt

Найдено

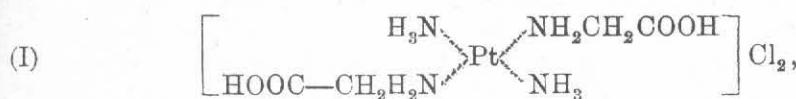
43.03% Pt

Мы видим, таким образом, что в испытуемой соли сохранился неизмененный скелет солей второго основания Рейзе, т. е. группировка

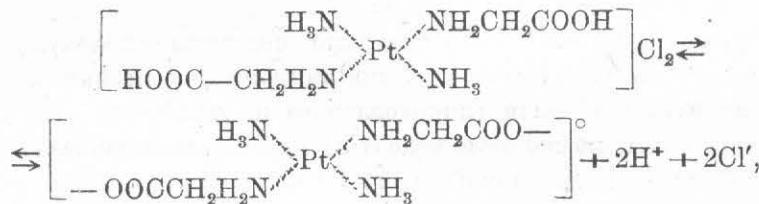


Места X занимают остатки гликоколла. Можно, однако, двояким образом представлять себе связь остатка гликоколла с атомом платины: связь может осуществляться либо при посредстве аминогруппы, либо карбоксильной группы.

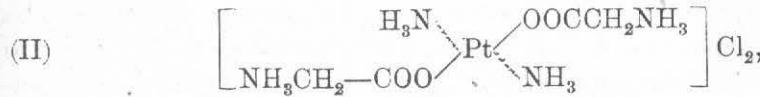
В первом случае мы должны были бы иметь соединение:



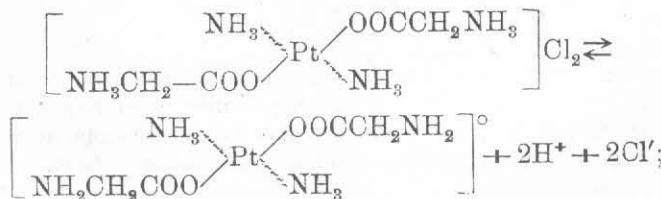
которое в водном растворе должно распадаться по уравнению:



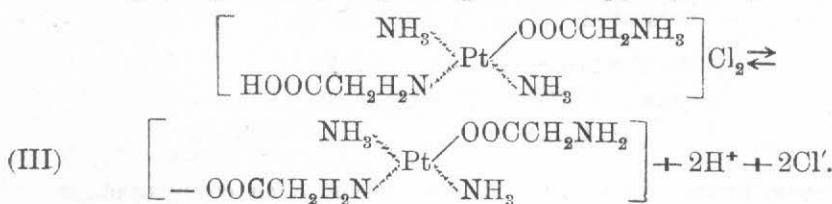
а во втором случае соединение:



которое, со своей стороны, должно распадаться по уравнению:



Наконец мыслим еще третий случай: первый остаток гликоколла связан через карбоксил, второй через аминогруппу. Тогда имеем:



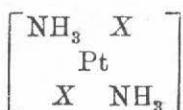
Во всех трех случаях водный раствор должен хорошо проводить ток и показывать определенно кислую реакцию.

Действительно, измерение молекулярной электропроводности при 25° дает величину $\mu_{1000} = 552 \text{ mho}$!

С другой стороны, измерение $p\text{H}$, произведенное в таких же условиях, как и для щавелевокислого производного, дает для $C = \frac{M}{1000}$ и $t = 18^\circ$ величину 2.9.

Для решения вопроса о том, с которым из трех вышеупомянутых изомеров мы имеем дело, были поставлены следующие опыты.

Действие NH_3 . Известно, что кислые остатки в соединениях типа



довольно легко замещаются аммиаком.¹

С другой стороны, координативно связанные молекулы аминов с большим трудом замещаются другими аминами или аммиаком. Поэтому, в изучении взаимодействия гликоколлового производного второго основания Рейзе с NH_3 можно было надеяться найти ключ к решению вопроса об аминной или карбоксильной связи. Уже тот факт, что для получения хлорида второго основания Рейзе требовалось довольно длительное нагревание с HCl , говорил в пользу аминной формулы.

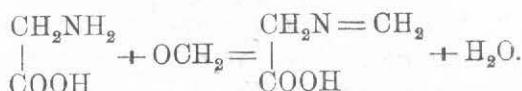
Опыт показал, что продолжительное нагревание как с разбавленным так и с концентрированным NH_3 не приводит к получению $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

В частности, добавление $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ к обработанному аммиаком раствору не дает соли Магнуса. При долгом стоянии раствора с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ образуются лишь следы какого-то белорозоватого осадка (в ничтожных количествах).

¹ Едва ли не единственное исключение из этого правила составляют открытые Л. А. Чугаевым и С. С. Кильтыновичем соединения мононитротриаминового ряда. Однако, в этом случае последняя нитрогруппа не замещается не только NH_3 , но также и HCl , так что этот случай никаким образом нельзя сравнивать с рассматриваемым в настоящем параграфе.

Тем самым мы имеем серьезный аргумент в пользу аминной формулы. Решающим доказательством правильности аминной формулы является возможность получения исследуемого соединения из раствора, содержащего избыток формалина.

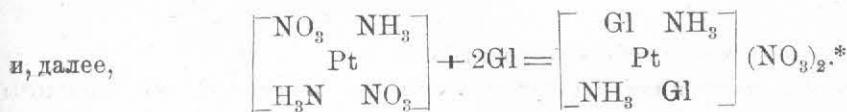
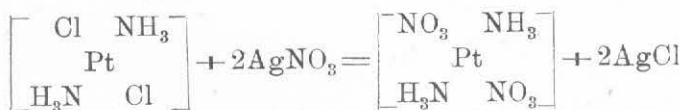
Известно (на этом основано так называемое формальдегидное титрование по Sörensen), что если слить раствор аминокислоты с формалином, то происходит реакция, сопровождающаяся разрушением аминогруппы, напр., в случае гликоколла мы имеем:



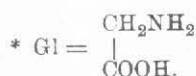
Если бы в исследуемом комплексе гликоколл был связан через карбоксил, то аминогруппа была бы свободна и должна была бы показывать все присущие ей характерные реакции, как, напр., способность к переходу в аммонийную форму, а также способность реагировать с формалином по вышеприведенному уравнению.

Поэтому был поставлен такой опыт.

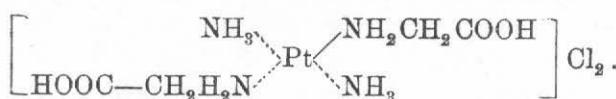
Гликоколовое производное второго основания Рейзе было изготовлено, как обычно, т. е. согласно уравнениям:



К раствору, содержащему это последнее соединение, перед прибавлением крепкой HCl был добавлен большой избыток 40% формалина. После перебалтывания и даже небольшого нагревания раствора, добавлением HCl было выделено неизмененное исследуемое соединение [Pt2NH₃2Gl]Cl₂, оказавшееся, как по кристаллической форме, так и по анализу, совершенно тождественным с веществом, получаемым без формалина. Таким образом, можно считать доказанным, что соединение не содержит свободных аминогрупп и, тем самым, отпадают формулы (II) и (III) (стр. 109 и 110).



Итак, можно считать экспериментально обоснованной аминную формулу:



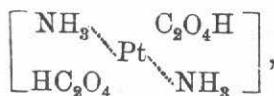
Тот же факт, что водный раствор этого соединения ($C = \frac{M}{1000}$) имеет $pH = 2.9$, является экспериментальным аргументом в пользу правильности теории аминокислот Бъеррума (12).

Бъеррум считает, что аминокислоты представляют собой сильные кислоты и основания, а не слабые, как принимала классическая теория.

Согласно теории Бъеррума K_s и K_b гликоколла соответственно равны $10^{-2.33}$ и $10^{-4.15}$, а не $10^{-9.75}$ и $10^{-11.57}$, как вычисляется из литературных данных.

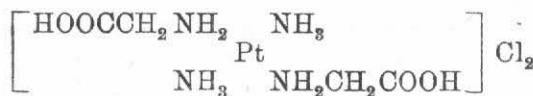
В нашем случае, где основная функция аминокислоты парализована наличием комплексной связи, имеется возможность непосредственно определить K_s . Само собой разумеется, здесь может иметь место некоторое изменение величины K_s за счет влияния центрального атома Pt и соседних субstitуентов, но изменение это не может быть очень большим.

По величине оно, во всяком случае, должно быть того же порядка, что и изменение степени диссоциации иона HC_2O_4^- в результате его вступления во внутреннюю сферу вышеописанного комплекса



т. е. может составлять несколько десятых pH .

Поэтому, находимая на опыте константа комплексной кислоты



должна быть порядка K_s гликоколла.

Между тем, K_s гликоколла по классической теории и по теории Бъеррума должны различаться не более и не менее как в $10^{7.42}$ раз!

Найденная нами на опыте величина $pH = 2.9$ соответствует вычисляемому из K_s Бъеррума.

С помощью уравнения:

$$[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} K_{HA} + \sqrt{\frac{K_{HA}^2}{4} + K_{HA} C},$$

где K_{HA} — константа диссоциации гликоколла, как кислоты, а C — молярная концентрация, находим для гликоколла ($C = 2 \cdot 10^{-3}$):

- 1) из K_s , по Винкельблеху, $pH = 6.08$ (13)
- 2) из K_s , по Беерруму . . $pH = 2.82$

К этому вопросу мы еще вернемся в особой статье.

Резюмируя результаты, полученные как с щавелевой кислотой, так и с гликоколлом, мы можем констатировать, что отношение изомеров к воздействию обоих агентов оказывается совершенно различным и стереохимически типичным. Соли типа Пейроне, реагируя с молекулой щавелевой кислоты или гликоколла, дают продукты, в которых на группировку Pt_2NH_3 приходится один остаток



занимающий два координационных места. При реакции, сопровождающейся замыканием пятичленного цикла, происходит, таким образом, замещение одним координативно двухвалентным остатком обоих кислых остатков, находившихся в исходной молекуле.

Напротив того, в случае солей второго основания Рейзе, проведенная в тех же условиях реакция приводит к продуктам, в которых на группировку Pt_2NH_3 приходятся 2 остатка $\text{HC}_2\text{O}_4'$ или 2 молекулы $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, причем каждая из этих групп занимает только одно координационное место.

Замыкания цикла не происходит; каждый из кислотных остатков исходной молекулы замещается отдельным заместителем, несмотря на то, что налицо, казалось бы, имелись все условия для того же хода реакции, что и в случае солей Пейроне.

Наблюдающееся в обоих случаях своеобразное отношение производных второго основания Рейзе вполне наглядно демонстрирует невозможность замещения обоих исходных кислотных остатков одним координативно-двухвалентным — невозможность, которая наилучшим образом согласуется с формулой Вернера.

При этом, вновь описываемые реакции гораздо более характерны, чем вышеупомянутое действие этилендиамина, ибо этилендиамин на хлорид Пейроне действует, а на хлорид Рейзе вовсе не действует, что, до известной степени, гипотетически ставят в связь с невозможностью для него занять транс-положение. В наших же примерах реакция имеет место как в случае цис-, так и в случае транс-соединений, причем продукты взаимодействия стереохимически глубоко характерны. Таким

образом, описанные реакции, не предрешая вопроса об единстве конфигурации всех типов платосолей, свидетельствуют о правильности предложенного Вернером распределения формул между обоими изомерами.

К этому я хотел бы добавить, что полученные результаты, указывающие на глубокую разницу цис- и транс-положения, являются новым аргументом в пользу именно плоскостной схемы.

В пирамидальной схеме, кстати мною же поставленной на обсуждение, разница обоих положений гораздо менее значительна, так что, по существу, разница свойств изомеров должна была бы быть сравнимой с разницей свойств отдельных представителей цис- или транс-ряда между собой.

Считаю приятным долгом выразить свою искреннюю благодарность Научной комиссии Комитета по химизации при СНК СССР, при материальной поддержке которой была выполнена часть этой работы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Grünberg. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., **157**, 1926, 299.
2. A. Hantzsch. Ber. d. deutsch. chem. Ges., **59**, 1926, 2761.
3. Н. С. Курнаков. Ж.Р.Х.О., **25**, 1893, 565.
4. И. И. Черняев и Б. В. Птицын. Доклад на V Менделеевском съезде; также И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., **8**, 1931.
5. А. А. Гринберг. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., **6**, 1928, 171; также Труды IV Конференции по физ.-хим. вопросам.
6. A. Werner. Lehrbuch der Stereochemie. 1904, 344.
7. А. А. Чугаев и М. С. Сканави-Григорьева. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., **1**; также Tschugaew et Lebedinski. C. R., **161**, 1915, 563.
8. A. Werner. Lehrbuch der Stereochemie. 1904, 339.
9. Moissan. Traite de chimie minérale, V.
10. Колтгоф. Применение цветных индикаторов. Л., 1929, 23.
11. См. работу, напечатанную в этом же выпуске, стр. 115.
12. Bjerrum. Zeitschr. physik. Chem., **104**, 1928, 147.
13. Winkelblech. Zeitschr. physik. Chem., **36**, 1901, 546.

Лаборатория общей химии ЛГУ.

(Поступило в Редакцию 24 апреля 1930 г.)