

А. В. БАБАЕВА и Н. И. УШАКОВА

ИЗОМЕРИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

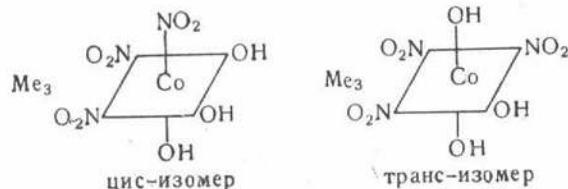
Расположение внутрисферных заместителей вокруг центрального атома определяет в значительной мере направление реакций, протекающих во внутренней сфере.

В химии комплексных соединений, как и в органической химии, широко распространено явление изомерии. Более того, в области комплексных соединений изомерия представлена даже значительно разнообразнее, чем в области соединений углерода. Из многих типов изомерии комплексных соединений наибольший интерес представляет геометрическая изомерия, хорошо изученная на аминоацидосоединениях кобальта и платины.

Немаловажное значение в химии комплексных соединений имеют ацидокомплексы, т. е. соединения, содержащие во внутренней сфере только заряженные заместители. Однако в ряду смешанных ацидокомплексов до сих пор известны лишь два случая изомерии: один у смешанной натрийгуанидиновой соли тринитротригидроксокобальтиата $\text{Na}(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]$ и другой у дихлородиоксалатоиридиата калия $\text{K}_3[\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Изомерию первого соединения обнаружили в 1909 г. Гофман и Бухнер [1], которые, действуя углекислым гуанидином на гексанитрит кобальта, получили два соединения одинакового состава, отличающиеся кристаллической формой, цветом, растворимостью и отношением к аммиаку.

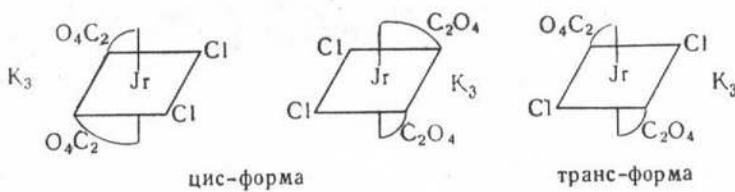
В 1911 г. другими исследователями [2] была подтверждена правильность предположения указанных выше авторов о наличии двух изомеров у $\text{Na}(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]$ и были синтезированы талийгуанидиновые соли тринитротрихлорокобальтиата, которые также различались окраской, кристаллической формой и растворимостью. Очевидно, изомерные анионы имеют следующую конфигурацию:



Второй случай изомерии был открыт в 1921 г. Дэлепином [3]. Повторяя известную реакцию восстановления хлороиридиата калия оксалатом калия, исследователь получил два резко различных соединения одного и того же состава. Одно из них получалось при температуре ниже 100°

и обладало оптической активностью; другое — при температуре выше 100°, было оптически не активно и имело иную форму кристаллов и растворимость по сравнению с первым.

Как известно, расщепление на оптические антиподы присуще только соединениям, обладающим цис-конфигурацией. Транс-форма, имеющая плоскость симметрии, должна быть не активна [4]. Разделив первое соединение на оптические антиподы, Дэленин тем самым доказал его цис-строение:



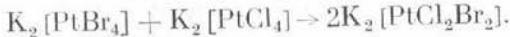
Среди многих комплексообразующих металлов платина дает наиболее типичные и наиболее устойчивые изомерные комплексные соединения, но тем не менее до сих пор не получено ни одной пары изомерных ацидокомплексов.

Л. А. Чугаев и В. Г. Хлошин [5] безуспешно пытались получить изомерные хлоронитропроизводные двухвалентной платины.

Неудачи попыток синтеза изомерных ацидокомплексных соединений платины не исключали принципиальной возможности обнаружения изомерии у соединений этого типа. И нам кажется, что при правильном применении закономерности трансвлияния, которой широко пользуются в настоящее время при синтезе комплексных соединений, при учете всех следствий, из него вытекающих, можно и должно получить изомерные формы ацидокомплексов.

Так, нам казалось, что отсутствие изомеров у таких соединений, как $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]$ и $\text{Me}_2[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]$, обусловлено тем, что проведение реакций в водной среде, при правильном выборе путей синтеза, вызывало перегруппировку с переходом в одну, более устойчивую в этой среде форму. Поэтому мы решили провести синтез этих смешанных ацидокомплексов в отсутствии растворителя, т. е. окислением кристаллов соединений двухвалентной платины газообразными галогенами* (см. схемы реакций на стр. 166).

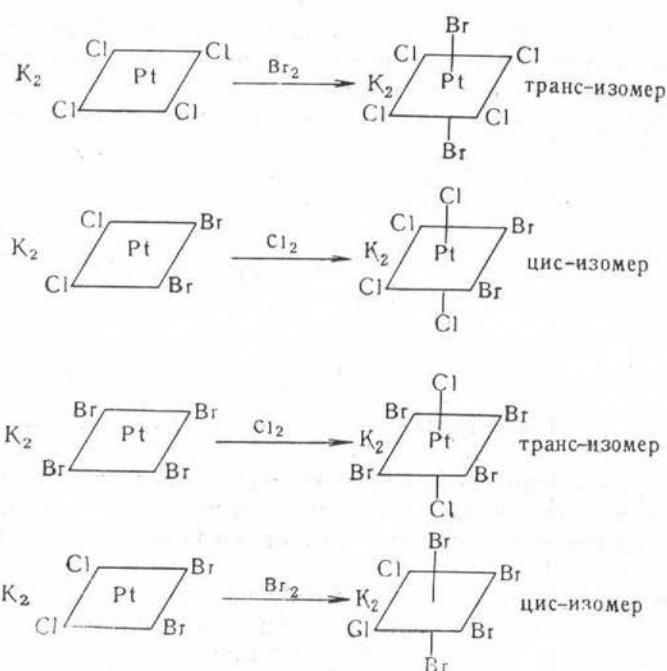
Исходная для синтеза обоих цис-изомеров дигромодихлороплатина получалась аналогично $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$, т. е. согласно уравнению:



Мы полагали, что в результате этой реакции получается цис-изомер так же, как это было показано И. И. Черняевым для случая $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ [5]. Взятые в эквивалентных количествах тетрахлороплатоат и тетрабромоплатоат калия растворялись совместно в небольшом количестве воды, смесь нагревалась в течение 1 часа на водяной бане и затем раствор концентрировался в вакуум-экстракторе над серной кислотой. Выпавшие кристаллы несколько раз перекристаллизовывались из воды и анализировались.

Это соединение не описано в литературе. Оно представляет коричнево-красные одноосные (по определению М. Н. Ляшенко) отрицательные

* В выполнении этой части исследования принимала участие дипломантка химфака МГУ Р. П. Сашко.



кристаллы, обладающие плеохроизмом от желтого до розового, с показателями преломления: $N_m = 1,726$ и $N_p = 1,550$.

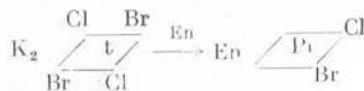
Мелкоизмельченные соединения двухвалентной платины ($K_2[PtCl_4]$, $K_2[PtBr_4]$, $K_2[PtCl_2Br_2]$), насыщенные тонким слоем в чашку Петри, выдерживались в течение длительного времени (неделю и более) в экспираторе в атмосфере хлора или, соответственно, брома. Соль периодически перемешивалась. Затем продукты окисления освобождались от свободных галогенов продуванием сухого воздуха и анализировались. Окисление происходило в достаточной мере полно, и анализы соединений $K_2[PtBr_4Cl_2]$ и $K_2[PtCl_4Br_2]$, полученных указанным путем, давали результаты, близкие к вычисленным по теории. Так, например, $K_2[PtBr_4Cl_2]$, полученное окислением хлором $K_2[PtBr_4]$, имело следующий состав:

0,1342 г вещества дали 0,0397 г Pt
0,0994 г » 0,2927 г Pt
Найдено: Pt — 29,61; 29,54%; Cl + Br — 58,51%
Вычислено для $K_2[PtBr_4Cl_2]$: Pt — 29,40%; Cl + Br — 58,81%

Исследование физико-химических свойств всех синтезированных соединений, например растворимости, электропроводности, кристаллооптических констант и спектров абсорбции, показало, что мы имели дело как в случае двух соединений состава $K_2[PtCl_4Br_2]$, так и в случае $K_2[PtBr_4Cl_2]$, полученными по приведенным выше схемам, одну и ту же изомерную форму. Химические методы доказательства конфигурации, такие, как циклообразование с этилендиамином и восстановление, ввиду ряда осложняющих обстоятельств, пришлось оставить.

Совпадение физико-химических свойств соединений, синтезированных разными путями, заставило нас пересмотреть вопрос о конфигурации исходного дихлородибромоплатоата калия $K_2[PtCl_2Br_2]$, для которого мы приняли, по аналогии с $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$, цис-конфигурацию. При дей-

ствии рассчитанного количества этилендиамина на $K_2[PtCl_2Br_2]$ была выделена хлоробромоэтилендиаминплатина $[PtEnClBr]$, что могло произойти только в случае, если $K_2[PtCl_2Br_2]$ имел транс-конфигурацию:

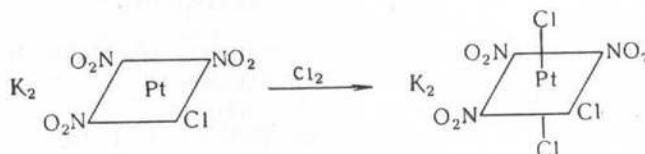


Для этилендиаминового соединения найдено: Pt — 51,96%; Cl + Br — 30,29%. Вычислено: Pt — 52,67%; Cl + Br — 31,12%

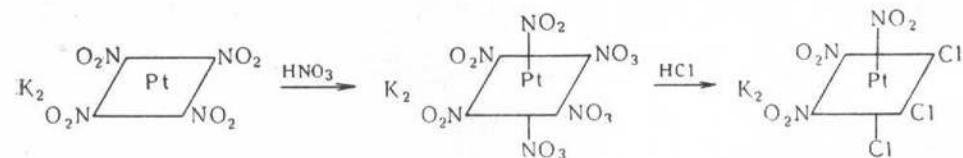
Результаты анализов давали основание считать, что причиной неудачи, приведшей к получению только одной транс-формы, как для $K_2[PtCl_4Br_2]$, так и для $K_2[PtBr_4Cl_2]$ при окислении $K_2[PtCl_2Br_2]$ хлором и бромом, было в первую очередь наличие у исходного соединения двухвалентной платины транс-конфигурации вместо цис-, которая служила предпосылкой для получения цис-изомеров четырехвалентной платины.

В дальнейшем мы изменили объект нашего исследования и перешли к тринитротрихлороплатеату, полагая, что ввиду большего различия транс-влияния хлора и нитрогруппы, чем хлора и брома, можно ожидать, что их изомерные формы в водных растворах будут устойчивы.

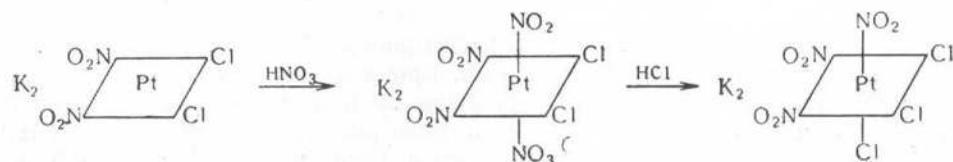
Нам представлялось, что $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$, полученный в 1909 г. Везе [6] окислением $K_2[Pt(NO_2)_3Cl]$ газообразным хлором



должен иметь другое строение, чем соединение, полученное И. И. Черняевым и Л. Ю. Геннинг [7] при окислении тетранитроплатоата калия азотной кислотой с последующей обработкой соляной кислотой:



На основании генезиса можно считать, что и соединение, полученное по реакции



должно иметь расположение одноименных заместителей по грани октаэдра.

Мы провели синтез $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$ тремя указанными путями. Для получения граневого изомера по методу И. И. Черняева тетранитроплатоат калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ окислялся концентрированной азотной кислотой,

взятой в двойном количестве по расчету от веса соли. При этом шло бурное выделение окислов азота. Раствор подогревался на водяной бане. Тринитротринитратоплатеат калия выпадал сразу из раствора. Кристаллы отфильтровывались и хорошо промывались спиртом и эфиром. Сухая соль нагревалась затем до растворения с 10%-ной соляной кислотой, взятой из расчета 3 мл кислоты на 1 г соли. По охлаждении из раствора выпадали ярко желтые кристаллы, имеющие вид коротких призм. Выход 50—55% от рассчитанного по теории. Результаты анализов этого соединения хорошо совпадали с вычисленными по формуле:

0,0720 г соли дали	0,0272 г Pt, 0,0224 г K ₂ SO ₄
0,0698 г »	0,0262 г Pt, 0,0237 г K ₂ SO ₄
0,0668 г »	0,0251 г Pt, 0,0226 г K ₂ SO ₄
0,0936 г »	0,0798 г AgCl
0,0770 г »	0,0646 г AgCl
0,1118 г »	0,0940 г AgCl

Найдено: Pt — 37,77; 37,53; 37,57%; Cl — 21,08; 20,74; 20,79%;

K — 12,22; 15,24; 15,18%

Вычислено для K₂[Pt(NO₂)₃Cl₃]: Pt — 37,68%; Cl — 20,56%; K — 15,10%

Исходным веществом для получения ребрового изомера служил тринитрохлороплатоат калия K₂[Pt(NO₂)₃Cl]. Последний получался нагреванием эквимолекулярных количеств тетранитроплатоата калия и соляной кислоты



Тетранитроплатоат калия растворялся в возможно малом объеме воды и к раствору добавлялось рассчитанное количество титрованной соляной кислоты. Реакционная смесь нагревалась на электрической плитке при постоянном перемешивании до тех пор, пока не прекратилось выделение окислов азота. Раствор затем упаривался осторожно на водяной бане. При охлаждении сконцентрированного раствора выпадали бледно-желтые, почти бесцветные блестящие кристаллы, имеющие пластинчатую форму. Кристаллы отфильтровывались, перекристаллизовывались несколько раз, промывались ацетоном и эфиром и анализировались.

0,0944 г соли дали	0,0408 г Pt, 0,0372 K ₂ SO ₄
0,0613 г »	0,0265 г Pt, 0,0238 K ₂ SO ₄
0,0732 г »	0,0316 г Pt, 0,0288 K ₂ SO ₄
0,0764 г »	0,0253 г AgCl
0,0770 г »	0,0259 г AgCl
0,0525 г »	0,0150 г AgCl
0,0387 г »	0,0146 г AgCl

Найдено: Pt — 43,68; 43,22; 43,16%; Cl — 8,17; 8,34; 7,07; 7,39%;

K — 17,68; 17,43; 17,66%

Вычислено для K₂[Pt(NO₂)₃Cl]: Pt — 43,67%; Cl — 7,96%; K — 17,50%

Тринитрохлороплатоат калия растворялся в небольшом количестве воды и в раствор в течение 5—7 мин. пропускался газообразный хлор. Из раствора при этом выпадали игольчатые кристаллы лимонно-желтого цвета, которые затем несколько раз перекристаллизовывались, так как при окислении шли побочные процессы и выход чистого K₂[Pt(NO₂)₃Cl] был лишь 10—15%.

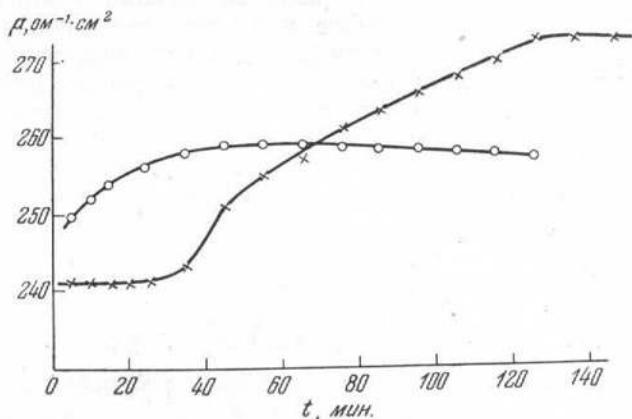
0,0360 г соли дали	0,0135 г Pt, 0,0123 г K ₂ SO ₄
0,0401 г »	0,0151 г Pt, 0,0135 г K ₂ SO ₄
0,0694 г »	0,0260 г Pt, 0,0237 г K ₂ SO ₄
0,0860 г »	0,0320 г Pt, 0,0293 г K ₂ SO ₄
0,0400 г »	0,0323 г AgCl

0,0592 г соли дали 0,0486 г AgCl
 0,0752 г » 0,0608 г AgCl
 0,0809 г » 0,0650 г AgCl

Найдено: Pt — 37,50; 37,65; 37,46; 37,21%; Cl — 20,09; 20,30; 19,99;
 20,15%; K — 15,37; 15,41; 15,32; 15,30%

Вычислено для $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$: Pt — 37,68%; Cl — 20,56%; K — 15,40%

От третьего пути синтеза пришлось отказаться, так как реакция окисления азотной кислотой цис-дихлородинитроплатоата калия протекала



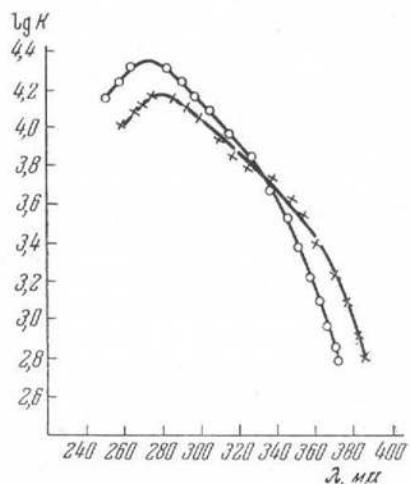
Фиг. 1. Электропроводность $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$

○ — ○ — ○ — граневый изомер; × — × — × — ребровый изомер

не совсем гладко. И. И. Черняевым [7] было показано, что при этом получается смесь каких-то нитронитратопроизводных, вероятно, вследствие миграции ионов хлора.

Итак, следовало доказать, что разные по генезису соединения одного и того же состава являлись изомерами, один из которых следовало назвать, как это и сделал И. И. Черняев, граневым, или цис-изомером, а другой ребровым, или транс-изомером. Эти соединения различались кристаллической формой (фиг. 3), окраской, показателями преломления, плотностью, диэлектрическими постоянными и растворимостью в воде (см. сводную таблицу свойств).

Исходя из принятого нами расположения внутрисферных заместителей, мы предположили, что начальная электропроводность граневого изомера будет выше, чем ребрового, вследствие подвижности всех внутрисферных атомов хлора, находящихся в транс-положении к нитрогруппам, и она будет постоянна во времени. Начальная же электропроводность ребрового изомера должна быть меньше и возрастать во времени. Определение электропроводности водных растворов этих соединений подтвердило правильность приведенных предположений (фиг. 1).



Фиг. 2. Кривые поглощения изомерных $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$

○ — ○ — ○ — граневый изомер;
 × — × — × — ребровый изомер

100

Одним из нас [8] в ряде работ было показано, что при наличии двух изомерных форм комплексных соединений спектры абсорбции растворов в ультрафиолетовой области позволяют определить, которому из них присвоить цис- и которому транс-конфигурацию, так как кривые поглощения транс-изомеров обычно смешены в сторону меньших частот по сравнению с кривыми абсорбции цис-изомеров.

Исследование спектров поглощения растворов синтезированных соединений подтвердило наше предположение об их конфигурации (фиг. 2).

Полученные указанными выше разными путями тринитротрихлороплатеаты калия различались также и химически*. Так, при действии небольшого, по сравнению с рассчитанным по теории, избытка хлорида триметиламмония на растворы граневого и ребрового изомеров после нагревания реакционной смеси и последующего охлаждения выпадали кристаллы, которые в обоих случаях имели один и тот же состав, соответствующий триметиламмониевой соли $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$.

Данные анализа триметиламмониевой соли граневого изомера:

0,0645 г соли дали	0,0220 г Pt
0,0933 г » »	0,0324 г Pt
0,0882 г » »	0,0722 г AgCl

Найдено: Pt — 34,57; 34,72%; Cl — 20,22%

Вычислено для $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$: Pt — 34,88%; Cl — 19,01%

Данные анализа триметиламмониевой соли ребрового изомера:

0,0840 г соли дали	0,0292 г Pt
0,0500 г » »	0,0174 г Pt
0,1267 г » »	0,1031 г AgCl

Найдено: Pt — 34,74; 34,80%; Cl — 20,06%

Вычислено для $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$: Pt — 34,88%; Cl — 19,01%

Соли различались цветом и кристаллической формой. Триметиламмониевая соль граневого изомера образует крупные кристаллы, обладающие бледно-желтой окраской. Аналогичная соль ребрового изомера представляет собой длинные иголочки желтого цвета (фиг. 4).

Медные, цинковые, кальциевые и кобальтовые соли обоих изомеров растворимы. Серебряная соль граневого тринитротрихлороплатеата, получаемая обменной реакцией с азотнокислым серебром, плохо растворима в воде и выпадает сразу в виде пластинок светло-желтого цвета. Кристаллы соли быстро отфильтровывались, промывались небольшим количеством воды, сушились и анализировались на платину, хлор и серебро. Навеска вещества растворялась в горячей воде и восстановливала цинком. В растворе хлор определялся обычным способом в виде хлористого серебра. Восстановленные серебро и платина обрабатывались азотной кислотой, серебро переходило в раствор и осаждалось соляной кислотой в виде хлористого серебра, платина же прокаливалась и взвешивалась. Анализ кристаллов показал, что граневый изомер дает не чисто серебряную, а смешанную калийно-серебряную соль $\text{KAg}[(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}]$.

0,0479 г соли дали	0,0160 г Pt
0,0665 г » »	0,0221 г Pt
0,0479 г » »	0,0359 г AgCl
0,0665 г » »	0,0498 г AgCl
0,0479 г » »	0,0114 г AgCl
0,0665 г » »	0,0161 г AgCl

Найдено: Pt — 33,40; 33,24%; Cl — 18,54; 18,52%; Ag — 17,91; 18,22%

Вычислено для $\text{KAg}[(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}]$: Pt — 33,27%; Cl — 18,46%; Ag — 18,44%

* Эта часть работы выполнена при участии дипломантки химфака МГУ Л. С. Сарбучевой.

Серебряная соль ребрового изомера хорошо растворима в воде и при действии на раствор $K_2[(NO_2)_2(NO_2Cl)Cl_2Pt]$ раствором азотокислого серебра идет осаждение хлористого серебра. Следует полагать, принимая во внимание большое трансвлияние нитрогруппы, что в первую очередь осаждается один атом хлора координаты $NO_2 - Cl$, а затем со временем осаждается и второй ион хлора координаты $Cl - Cl$. Последний ион хлора, который оказался в транс-положении к нитратогруппе, будет устойчив. Действительно, опыт подтвердил это предположение.

К навеске калийной соли ребрового изомера, растворенной в воде, прибавлялся избыток раствора азотокислого серебра. Спустя 10 час. осадок хлористого серебра был отфильтрован, высушен и взвешен. Из приведенных ниже результатов видно, что произошло осаждение из молекулы комплексного соединения около 1,5 атома хлора. Спустя 30 час. после слияния раствора произошло количественное осаждение двух атомов хлора.

0,0663 г вещества дали 0,0201 г $AgCl$ через 10 час.
0,1000 г » 0,0564 г $AgCl$ через 30 час.

Найдено: $Cl - 9,47; 13,95\%$

Вычислено: { для одного атома хлора — 6,84%
» двух атомов » — 13,68%

При действии раствора хлорида платотетрамина $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ на раствор ребрового изомера сразу выпадает осадок светло-желтых длинных иголочек состава $[Pt(NH_3)_4][(NO_2)_2(NO_2Cl)Pt]$, т. е. идет реакция обмена с одновременным восстановлением четырехвалентной платины в анионе до двухвалентного состояния, с отходом координаты $Cl - Cl$, что подтверждается следующими анализами:

0,0577 г соли дали 0,0356 г Pt
0,0311 г » 0,0192 г Pt
0,0359 г » 0,0083 г $AgCl$
0,0533 г » 0,0137 г $AgCl$
0,0372 г » 0,0087 г $AgCl$

Найдено: Pt — 61,69; 61,41%; Cl — 5,72; 5,35; 5,77%
Вычислено для $[Pt(NH_3)_4][(NO_2)_2(NO_2Cl)Pt]$: Pt — 61,66%; Cl — 5,61%

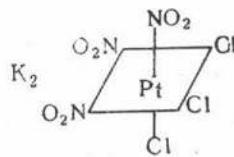
Обменная реакция между граневым тринитротрихлороплатеатом калия и тетрамминплатохлоридом сопровождается также восстановлением платины до двухвалентного состояния с отходом координаты $NO_2 - Cl$. Не сразу выпадающее соединение $[Pt(NH_3)_4][(NO_2Cl)_2Pt]$ имеет вид ярко-желтых призм.

0,0328 г соли дали 0,0206 г Pt
0,0475 г » 0,0297 г Pt
0,0675 г » 0,0314 г $AgCl$
0,0748 г » 0,0347 г $AgCl$
0,0602 г » 0,0284 г $AgCl$

Найдено: Pt — 62,80; 62,50%; Cl — 11,53; 11,49; 11,65%
Вычислено для $[Pt(NH_3)_4][(NO_2Cl)_2Pt]$: Pt — 62,85%; Cl — 11,43%

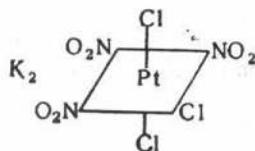
Исходя из принятого нами строения рассматриваемых изомеров и из знакомства с поведением заместителей во внутренней сфере комплексных соединений, мы предположили, что взаимодействие этих соединений с соляной кислотой должно протекать различно.

В граневом изомере



все три координаты $\text{NO}_2 - \text{Cl}$ одинаковы. Атомы хлора, противолежащие нитрогруппам, подвижны вследствие сильного трансвлияния нитрогрупп, сами же нитрогруппы прочно связаны с центральным азотом, и таким образом, воздействие соляной кислоты на граневый изомер не должно привести к образованию нового соединения.

В ребровом изомере



все три координаты разные: $\text{NO}_2 - \text{NO}_2$, $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, $\text{Cl} - \text{Cl}$, из которых первая должна быть чувствительна к воздействию соляной кислоты, так как две нитрогруппы на одной координате сильно лабилизуют друг друга и одна из них должна заместиться на хлор.

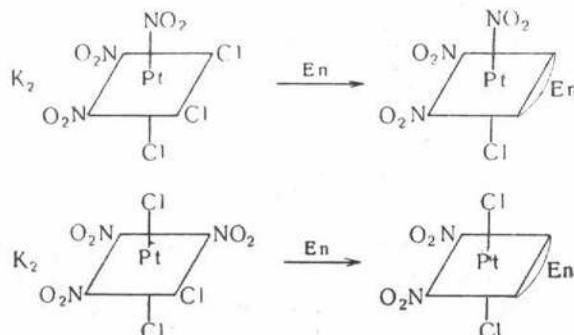
Действительно, при осторожном нагревании кристаллов граневого изомера с разбавленной соляной кислотой никакого изменения в его составе не последовало, в то время как в ребровом изомере произошло полное замещение одной нитрогруппы на хлор с образованием динитротетрахлороплатеата калия $\text{K}_2[(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ (что констатировалось анализами на хлор).

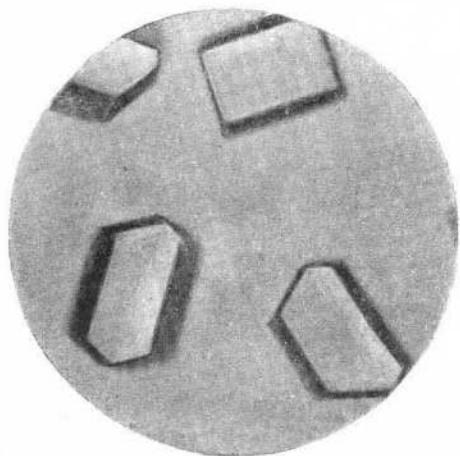
0,0426 г соли дали 0,0487 г AgCl
0,0413 г » 0,0472 г AgCl

Найдено: Cl — 28,27; 28,26%
Вычислено для $\text{K}_2[(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$: Cl — 27,98%

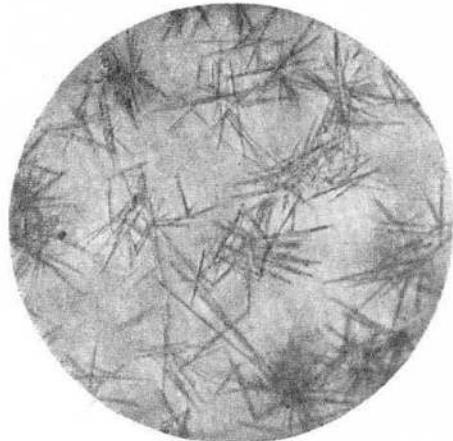
Таким образом, эта реакция подтвердила существование двух разных соединений, отвечающих формуле $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$.

Были предприняты попытки получить этилендиаминовые производные этих двух изомеров. Следовало ожидать, что при действии одной молекулы этилендиамина произойдет замыкание цикла с образованием разных по составу соединений:



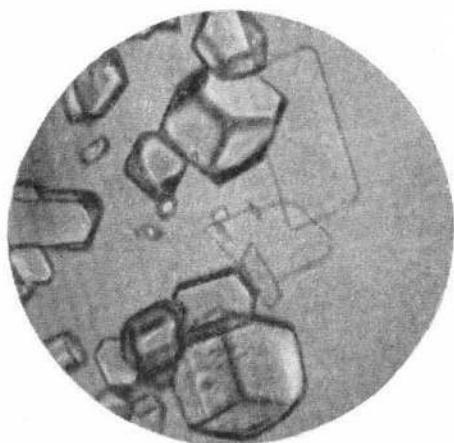


α

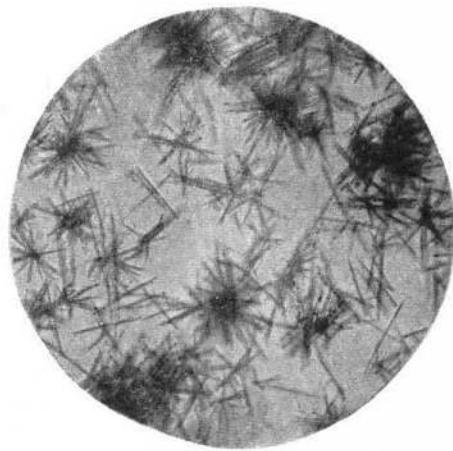


β

Фиг. 3. $K_2[Pt(NO_2Cl)_3]$
α—граневой изомер, *β*—ребровый изомер



α



β

Фиг. 4. $[(CH_3)_3NH_2]_2[Pt(NO_2Cl)_3]$
α—граневой изомер, *β*—ребровый изомер

Однако провести эти реакции нам не удалось из-за трудности вступления этилендиамина во внутреннюю сферу соединений четырехвалентной платины, как это наблюдалось и в работах И. И. Черняева и Г. С. Муравейской [9].

Таблица 1

Сопоставление свойств изомерных тринитротрихлороплататов калия

Свойство		
	Граневый изомер	Ребровый изомер
Цвет и кристаллическая форма	Ярко-желтые призматические кристаллы	Лимонно-желтые тонкие иглы
Показатели преломления*	$N_g = 1,844$ $N_m = 1,791$ $N_p = 1,755$	$N_g = 1,791$ $N_m = 1,791$ $N_p = 1,718$
Плотность**	3,2260	3,4545
Диэлектрические константы **	6,075	5,975
Растворимость в воде при 25°	8,24 г в 100 г раствора	5,35 г в 100 г раствора
Электропроводность	Постоянна во времени	Растет во времени
Максимум полосы поглощения в ультрафиолетовой области	$\lambda = 2700 \text{ \AA}$	$\lambda = 2780 \text{ \AA}$
Образует с $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$	Бледно-желтые кристаллы $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}]$	Желтые кристаллы $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$ $[(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\text{Pt}]$
С AgNO_3 дает	$\text{KAg}[(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}]$	AgCl
С разбавленной HCl	Изменений нет	Образуется $\text{K}_2[(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$

* Определено Э. Е. Буровой.

** Определено В. М. Езучевской.

Итак, генезис, химические и физико-химические свойства тринитротрихлороплатата калия показывают, что он существует в двух геометрически изомерных формах, и нам, таким образом, посчастливилось впервые доказать наличие изомерии у типичных ацидокомплексных соединений платины.

ВЫВОДЫ

1. Сделаны неудачные попытки синтеза изомерных тетрахлородибромоплататов и тетрабромодихлороплататов калия.

2. Показано, что неудача при синтезе цис-изомеров обусловлена тем, что при обменной реакции между хлороплатоатом и бромоплатоатом калия получается дихлородибромоплатоат калия транс-конфигурации.

З. Показано, на основании гелезиса и исследования физико-химических свойств и химического поведения, что трихлоротринитроплатат калия существует в двух геометрически изомерных формах.

Поступило в редакцию
12 декабря 1951 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ногшапли и К. Веннист. Ber. Chem. Ges., 1909, **42**, 5389.
2. А. Коэнхейт и А. Гарфинкель. Ber. Chem. Ges., 1911, **44**, 1865.
3. М. Делерие. С. р., 1922, 175, 1409.
4. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 2. М.-М., Госхимиздат, 1951, стр. 145.
5. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 102.
6. М. Уэзэ. С. р., 1892, 115, 44.
7. И. И. Черняев, А. Ю. Генинг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1933, вып. 11, 45.
8. А. В. Бабаева. ДАН СССР, 1943, **40**, 67; 1949, **64**, 679; 1949, **65**, 497.
9. И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. Изв. Сектора платины ИОИХ АН СССР, 1950, вып. 29, 50.