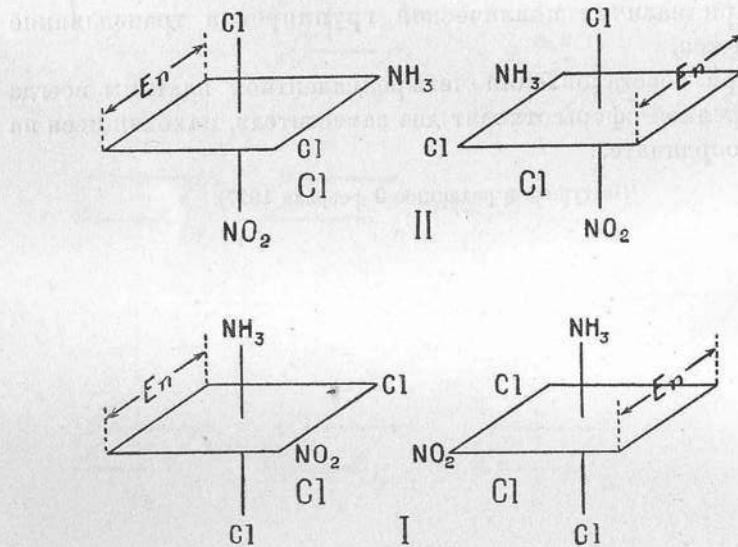


## Об оптической деятельности платины.

И. И. Черняев.

### Статья I.

Из трех изомерных триаминов состава  $[EnNH_3PtNO_2Cl_2]Cl$ , два, изображенных на чертеже седьмом предыдущей статьи, будучи геометрическими изомерами, способны существовать каждый в двух энантиоморфных формах. Эта пара изомеров позволяет приступить к исследованию вопроса о величине и знаке вращения комплексных соединений в зависимости от перестановки заместителей около центрального атома. В настоя-



Черт. I.

щее время оба триамина, путем кристаллизации их кислых виннокислых солей, разделены на оптические антиподы. Для начала было взято 4,45 г амидодиамина, соответствующего

I конфигурации (граневого), которые были растворены в 30 кб. см воды и 0,86 г винной кислоты по расчету на образование средней соли. Раствор упаривался при комнатной (10—15° R) температуре, но никакого выделения кристаллов не последовало; получилась желтоватая камедеобразная масса, при разбавлении водой перешедшая без остатка в раствор, который снова был подвергнут медленному выпариванию с тем же результатом. Троекратное повторение этих операций разбавления и выпаривания не привело к положительному результату: получалась только клейкая желтоватая камедь. Когда же к раствору солей (объем около 25 кб. см) было прибавлено еще 0,86 г винной кислоты из расчета на получение кислой виннокислой соли, то через полсуток начали выделяться кристаллы кислой виннокислой соли, обладающие довольно слабым правым вращением ( $0,2437$  г соли в 10,65 кб. см воды при  $l=10$  см дали  $\alpha_c=-0,04$ ,  $\alpha_d=-0,05$ ,  $\alpha_e=0,07$ ;  $[M]_D=+114$ ); вращение очень сильно увеличилось при приливании к раствору избытка едкого натра (тот же раствор показал  $\alpha_c=-0,28$ ,  $\alpha_d=-0,36$ ,  $\alpha_e=+0,50$ .  $[M]_D=+800$ ). Для получения хлорида триамина виннокислый триамин обливался на холodu 20% раствором аммиака (около 2 кб. см аммиака на 1 г соли), сначала все перешло в раствор, а затем через одну-две минуты выпал амидодиамин, по виду и анализу не отличимый от обычного. Растворением его в соляной кислоте (был взят небольшой ее избыток) получился снежно-белый хлорид, который обнаружил ясное левое вращение. Следовательно символ менее растворимой комбинации для него будет  $-+$ , как и для тетрамина, описанного в предыдущей статье. 0,2301 г хлорида, растворенных в объеме 10,65 кб. см при длине трубы  $l=10$  см дали  $\alpha_c=-0,12$ ,  $\alpha_d=-0,14$ ;  $\alpha_e=-0,18$ ;  $\alpha_f=-0,24$ ; что для  $[M]_D$  дает значение равное  $-234^\circ$ . Точность отсчета в линиях  $D$  и  $E=0,01^\circ$ : растворы совершенно прозрачны и бесцветны. Выпаривание раствора при комнатной температуре в течение недели не дало заметной рацемизации, так как величина  $[M]$  осталась прежней при растворении хлорида, выпавшего при выпаривании, цвет хлорида остался и после выпаривания снежно-белым. Возможно, что более легкая разрешимость кислых виннокислых солей, по сравнению со средними, зависит в данном случае от меньшего числа комбинаций, находящихся в растворе. Для средней соли возможны в растворе три комби-

нации ( $\leftarrow$  Tr)<sub>2</sub> Ta; ( $\leftarrow$  Tr)<sub>2</sub> Ta; ( $\leftarrow$  Tr + Tr) Ta (Ta — обозначает остаток  $\leftarrow$  C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Tr — ион триамина). Наличие третьего тела легко может затруднить кристаллизацию двух первых, так как весьма часто совершенно незначительные примеси мешают кристаллизации комплексных соединений, кристаллизующихся в чистом виде весьма хорошо. Для кислых виннокислых солей комбинаций в растворе может быть только две: ( $\leftarrow$  Tr) HTa и ( $\leftarrow$  Tr) HTa, благодаря чему задача сильно упрощается. Кроме того разделению благоприятствует и более трудная растворимость кислых виннокислых солей. Действие амиака на маточные растворы после выделения левого антипода не привело к выделению правого хлорида: амидодiamин, полученный таким образом, вращения не обнаружил. Повторение опыта разделения, при концентрации кислых виннокислых солей около 40% не привело к успешному результату: сразу же началась кристаллизация, почти вся кислая виннокислая соль выделилась из раствора и амид, выделенный амиаком из этой соли, а потом растворенный в разведенной соляной кислоте, заметного вращения не обнаружил. Когда же снова была взята концентрация около 15%, то разделение прошло успешно. Для 0,2826 триаминхлорида, растворенных в воде (объем раствора = 1,40 кб. см) при  $l = 2,5$  см;  $\alpha_c = -0,24$ ;  $\alpha_d = -0,29$ ;  $\alpha_E = -0,42$ ;  $\alpha_F = -0,48$ ;  $[M]_D = -250^{\circ}$ . Принимая во внимание разность концентраций по сравнению с первым опытом, схождение данных вполне удовлетворительное. Реакция  $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \leftarrow \text{NaOH} = [\text{EnNH}_2\text{PtNO}_2\text{Cl}_2] \leftarrow \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{NaCl}$ , происходящая при приливании едкого натра к раствору активного хлорида, сопровождается переменой знака вращения хлорида на обратный. Нейтрализация едкого натра кислотой приводит к возврату прежнего левого знака вращения, величина вращения остается тоже равной прежнему вращению хлорида. Природа щелочи не играет роли при этом процессе: изменение знака происходит одинаково с едким натром с едким кали и амиаком, при чем последний, прилитый в избытке, дает инверсию по величине в пределах ошибки опыта равную едким щелочам. Нейтрализация приводит тоже к прежнему знаку вращения, но если к нейтрализованному раствору снова прилить амиак, то вращение становится равным нулю. Нейтрализация вновь прилигтого амиака снова дает прежнее вращение, по величине и знаку равное вращению взятого для опыта хлорида, т. е. амиак

в присутствии хлористого аммония перестает действовать подобно едким щелочам. По всей вероятности это явление совершенно аналогично осаждению солей магния амиаком, которое, как известно, не имеет места, если вести реакцию в присутствии хлористого аммония. Ослабление основных свойств амиака от хлористого аммония очевидно не позволяет амидореакции достичь прежнего предела, и вращение не может по этой причине перейти через нуль. Во всяком случае амиак и в присутствии хлористого аммония в данном случае не действует как рацемизующий агент. Скорость перемены знака, повидимому, равна скорости самой амидореакции и не могла быть определена на опыте, так как величина вращения устанавливается сразу по прибавлении щелочи к хлориду, точно так же прилипание кислоты сразу изменяет и величину и знак вращения. Процесс перемены знака вращения может повторяться сколько угодно раз: в качественных опытах, приливая поочередно то щелочь, то кислоту в поляриметрическую трубку, я получал повторение инверсии до шести раз, и прекратил эти опыты только потому, что углы вращения уменьшились вследствие разбавления раствора до предельной определяемой величины. Молекула платины, следовательно, не обнаруживает явления усталости, или вернее, остаточной деформации не наблюдается. Кривая дисперсии, при тройном против молекулярного избытке щелочи, т. е. в условиях почти полного перехода хлорида в амидодиамин, показывает наличие эффекта Коттона. Раствор амида, имевший  $\alpha_c = -0,04$ ;  $\alpha_d = -0,06$  для линии  $E$ , дал  $\alpha = -0,17$ , что дает для отношения  $\frac{\alpha_d}{\alpha_c}$  величину равную 4,25; обычно приводимое отношение  $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$  должно, по всей вероятности, иметь еще большее значение, но его нельзя было определить вследствие нахождения в этом участке спектра полосы поглощения. Для хлорида коэффициент дисперсии, т. е.  $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$ , имел нормальную величину 2,00; этот факт указывает, что именно амидодиамин имеет правое вращение, а не происходит просто изменения вращения хлорида вследствие появления в растворе избытка гидроксильных ионов, так как известно, что эффект Коттона появляется в связи с полосой поглощения в видимой, или близкой к видимому, части спектра, а в данном случае окрашенным является именно амидодиамин. Взятый для опыта

раствор хлорида имел вращение для линии  $D$  равное — 0,05. Для отношения  $\frac{\alpha \text{ амида}}{\alpha \text{ хлорида}}$ , взятого с обратным знаком, эту величину для краткости я буду обозначать  $\rho$ , для линии  $D$  из этого и из других опытов в среднем получается 1,20. Явление инверсии позволяет охарактеризовать каждую оптически активную координатную комбинацию трёхмеря, весьма мало зависящими от полноты разделения на антиподы величинами:  $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$  хлорида,  $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$  амида и коэффициентом  $\rho$ . К сожалению, последний коэффициент трудно определить в данном случае точно из-за малой растворимости амидодиамина, в силу чего приходится пользоваться малыми углами вращения.

Отдельным опытом было установлено, что угол  $\alpha$  изменяется пропорционально приливому к раствору едкому натру. Был взят раствор объемной концентрации в 3,00% при  $l=10$  см, имевший  $\alpha_D=-0,17$ , прибавление:

|                             |      |                  |                  |                  |
|-----------------------------|------|------------------|------------------|------------------|
| $\frac{1}{4}$ молекулы NaOH | дало | $\alpha_c=-0,07$ | $\alpha_D=-0,06$ | $\alpha_E=-0,10$ |
| $\frac{1}{2}$ " "           | "    | $\alpha_c=-0,00$ | $\alpha_D=-0,04$ | $\alpha_E=-0,07$ |
| 1 "                         | "    | $\alpha$         |                  | $\alpha_D=-0,17$ |

При последнем определении удалось отсчитать только  $\alpha_D$ , так как амидодиамин выпал в осадок, при чем и определенная величина  $\alpha_D$  несомненно ниже истинной (по абсолютному значению), так как выпадение амидодиамина началось во время отсчета угла. Точность отмеривания щелочи из-за его малого объема не более 5—10%. Очевидно из таблицы, что действие щелочи не может быть истолковано как каталитическое. Можно прямо титровать вращение хлорида едким натром до нуля и по количеству его вычислить коэффициент  $\rho$ . Обратно, из коэффициента  $\rho$ , найденного при избытке щелочи, можно расчитать, что нуль вращения должен находиться где-то около половины молекулы едкого натра, что совпадает с числами таблицы. Обратное приливание кислоты к щелочному раствору дало  $\alpha_D=-0,17$ , т. е. за время отсчетов углов заметной рацемизации не произошло. Данные второй строки таблицы показывают непосредственно на существование у амидодиамина эффекта Коттона, при чем для коэффициента  $\frac{\alpha_E}{\alpha_c}$  получается величина, математически равная бесконечности. Здесь мы, по класси-

фикации Л. А. Чугаева<sup>1)</sup>, имеем I случай аномальной дисперсии, вызванной наличием в растворе двух противоположно вращающихся тел.

Кислая виннокислая соль второго изомера получалась точно так же, как и первого, исходя из амидодиамина  $[EnNH_2PtClNO_2]$ : 4,17 г амида растворялись в 25 кб. см воды и 1,68 г винной кислоты. Раствор упаривался при комнатной температуре и после появления значительного (около 2,5 г) количества кристаллов отсасывался. Вес отсосанного раствора—15 г. Избытком едкого натра выделялся амид. Едкий натр прибавлялся постепенно, чтобы сначала получить прозрачный раствор средней соли. Отмытый от соляной кислоты амидодиамин растворялся в небольшом избытке винной кислоты, снова осаждался едким натром, опять растворялся в соляной кислоте и определялось вращение этого раствора. Навеска в 0,7199 г амила, растворенная в 29,11 кб. см воды + соляная кислота при  $l=40$  см, дала для хлорида  $\alpha_c = +0,70$ ;  $\alpha_d = +0,91$ ;  $\alpha_E = +1,27$ ;  $\alpha_F = +1,62$ .  $[M]_D = +357,0$ ;  $\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 2,31$ . Повторение опыта при вдвое большей первоначальной концентрации (8,76 г амидодиамина + 3,56 г винной кислоты в 25 кб. см воды) привело к почти моментальному выделению кристаллов (первый опыт длился около двух недель) виннокислой соли, при чем в первую — сразу выделилось около 1 г, а затем через сутки стояния еще 3 г. Виннокислая соль имела сильное правое вращение (0,063 г соли в объеме 10,65 кб. см при  $l=10$  см дали  $\alpha_c = +0,06$ ;  $\alpha_d = +0,08$ ;  $\alpha_E = +0,13$ ;  $\alpha_F = +0,17$ ;  $[M]_D = +730$ ), которое от избытка щелочи (1 кб. см 9% NaOH) перешло в ясное левое ( $\alpha_c = -0,08$ ,  $\alpha_d = -0,11$ ;  $\alpha_E = -0,21$ ).

Первая фракция виннокислых солей дала амидодиамин, имевший  $[M]_D = +405,0$ . Навеска 0,4109  $[EnNH_2PtCl_2NO_2]$ , при  $v=29,11$  и при  $l=40$ , дала  $\alpha_c = +0,43$ ;  $\alpha_d = +0,59$ ;  $\alpha_E = +0,77$ ;  $\alpha_F = +1,00$   $\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 2,32$  — в прекрасном совпадении с первым опытом. Молекулярное вращение хлорида, полученного из второй фракции виннокислых солей, не достигло и четверти вращения хлорида из первой фракции. В отличие от граневой конфигурации, в данном случае более нерастворима комбинация + +. Величина вращения гораздо выше, кроме того наблюдается

1) Transaction of the Faraday Soc. March. 27. 1914 г.

аномальная дисперсия, вызванная полосой поглощения, так как виннокислые соли этого триамина и хлорид окрашены в слабый зеленовато-желтый цвет. Амидореакция сопровождается инверсией, так что это явление не зависит от геометрической изомерии, но коэффициент  $\rho_D = 4,01$ , т. е. гораздо выше, чем у изомера. Навеска 0,1339 г хлорида, имевшая при  $l=40$  см и  $v=29,11$  кб. см вращения  $\alpha_C = +0,09$ ;  $\alpha_D = +0,11$ ;  $\alpha_E = +0,17$ ;  $\alpha_F = +0,20$  (хлорид слегка рацемизовался во время выпаривания в эксикаторе), дала следующие углы вращения при прибавлении едкого натра:

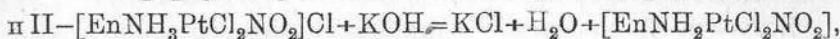
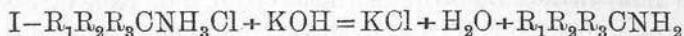
|                             |                    |                    |                    |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\frac{1}{4}$ молекулы NaOH | $\alpha_C = 0,00$  | $\alpha_D = +0,02$ | $\alpha_E = +0,02$ |
| $\frac{1}{2}$ " "           | $\alpha_C = -0,08$ | $\alpha_D = -0,13$ | $\alpha_E = -0,20$ |
| 1 " "                       | $\alpha_C = -0,32$ | $\alpha_D = -0,45$ | $\alpha_E = -0,71$ |

Откуда  $\frac{\alpha_E}{\alpha_C} = 2,22$  (коэффициент  $\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$  не мог быть определен из-за полосы поглощения); коэффициенты дисперсии у амида и хлорида ближе друг к другу, чем у граневого изомера. Обратное приливание соляной кислоты дало правое вращение, равное первоначальному, следовательно за время опыта рацемизации не произошло (в кислых растворах при их выпаривании наблюдается медленно идущая рацемизация, может быть зависящая от разрушения нитрогруппы). Маточные растворы виннокислых солей от едкого натра выделяют амидодиамин, который по растворению в кислоте слабо вращает влево; 0,3291 г амидодиамина при  $v=16,32$  кб. см и  $l=20$  см: дали  $\alpha_C = -0,04$ ;  $\alpha_D = -0,06$ ;  $\alpha_E = -0,08$ ;  $\alpha_F = -0,10$ ;  $[M]_D$  около 100; при прибавлении трех молекул щелочи вращение перешло в правое (раствор во избежание выделения амидодиамина был разбавлен до объема 29,11 кб. см,  $l=40$  см).  $\alpha_C = +0,28$ ,  $\alpha_D = +0,43$   $\alpha_E = +0,69$ .  $\frac{\alpha_E}{\alpha_C} = 2,46$  (вероятно вследствие ошибки опыта) больше чем для  $d$  триамина. Прибавление кислоты дало прежнее левое вращение.

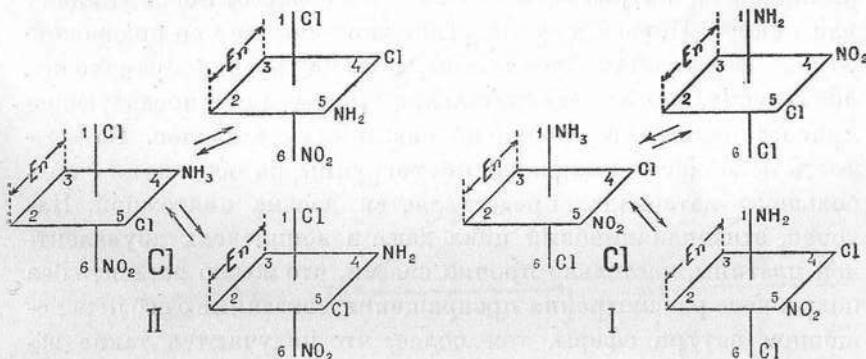
Разительная разница оптических констант обоих изомеров указывает на глубочайшую правильность идей Вант-Гоффа, сводящую оптическую деятельность к чисто пространственной молекулярной причине. Как только в молекуле меняются пространственные соотношения, все определимые оптические коэффициенты реагируют на это изменение чрезвычайно рез-

ким образом. Благодаря наличию оптической деятельности, конфигурацию обоих триаминов, приняв во внимание также и факты приведенные в предыдущей статье, можно считать установленной обсolutно.

Явление инверсии с очевидностью доказывает, что две формально одинаково изображаемые реакции:



имеют совершенно различный стереохимический смысл. В обоих случаях  $NH_3$  группа, непосредственно связанная с асимметрическим центральным атомом, переходит в  $NH_2$  группу; — спрашивается почему инверсия характеризует платиновый атом и отсутствует у углеродного? Реакции, наблюденные мной, очень трудно, почти невозможно причислить к реакциям замены, при которых происходит перемещение внутрисферных заместителей, т. е. их нельзя трактовать как подобие известного Вальденова обращения<sup>1)</sup>. Если, например, принять, что амидореакция для



Черт. II.

II изомера протекает по верхнему пути чертежа II, при чем происходит переход в зеркальный антипоп, то аммиак и хлор должны поменяться местами. Совершенно непонятно, чем может быть вызвана подобная перестройка молекулы, равнозначная переходу в другой геометрический изомер. Затем уже совсем неясно каким образом аммиак может выбрать при перемене

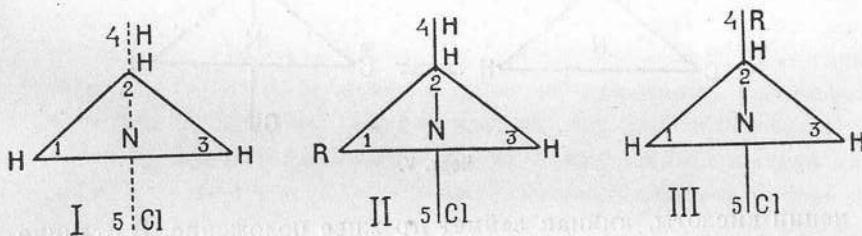
1) Ber. 29, 183 (1896); Ber. 32, 1841 (1899).

места из двух хлоров именно пятый хлор, а не первый, что повело бы к переходу в инактивный изомер. Если бы часть реакции протекала с переходом в этот инактивный изомер, то при амидореакции всегда наблюдалась бы рацемизация, а она не обязательно происходит. Затем, применяя эту схему к I (граневому) изомеру, получаем очевидный вывод, что должен получиться инактивный изомер, да еще вдобавок не выделяющий нерастворимого амида, т. е. полную нелепость.

ная гомеополярной связью с центральным атомом, переходит в амидную, связанную гетерополярной. Характер связи, таким образом, резко изменяется вследствие появления на азоте свободного электрона. Но, повидимому, подобного изменения связи еще не достаточно, чтобы вызвать инверсию.

В комплексах кобальта известны примеры, когда перемена характера связи не меняет знака вращения. По данным А. Вернера,  $[En_2CoNO_2Cl]X$ , переходя в  $[En_2CoNO_2(H_2O)]X_2$ , сохраняет свой знак. Обратно этому, переход  $[En_2Co(SCN)Cl]X$  в  $[En_2CoNO_2SCN]X$ , при котором характер связи не меняется, сопровождается инверсией, реакция  $[En_2CoCl_2]X + Me_2CO_3 = MeCl_2 + [En_2CoCO_3]X$  тоже сопровождается инверсией и т. д. Хотя пока на платине этот вопрос совершенно не изучен, но можно думать, вряд ли платиновые комплексы покажут иные соотношения. Не будучи достаточным условием для инверсии, появление заряда на амидогруппе может все-таки привести к некоторому изменению конфигурации, не столь глубокому, как перегруппировка в геометрический или зеркальный изомер, но, возможно, достаточному для перемены знака.

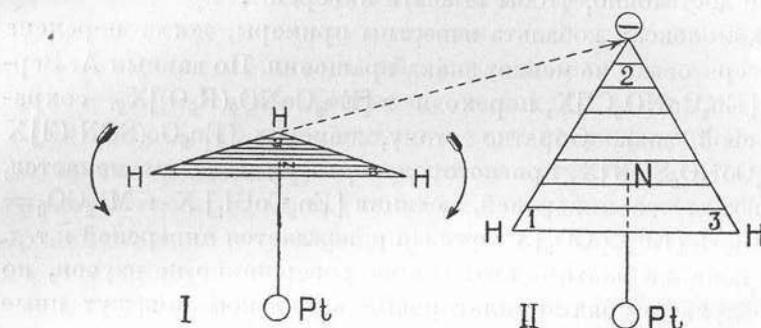
Если принять для стереохимической формулы азота трехгранную бипирамиду вант-Гоффа, то хлористый аммоний должен быть построен согласно фиг. I, черт. III; в нем по оси  $H_4 - Cl_5$  возможно прямое трансвлияние. Следовательно, для



Черт. III.

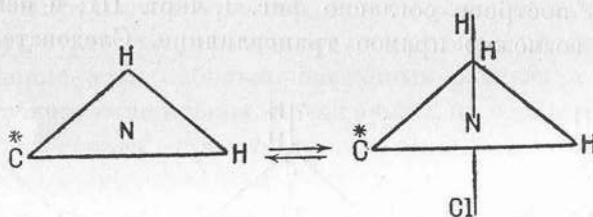
углеродных соединений общей формулы  $RNH_2HCl$  более устойчивой формой будет изображенная фигурой II чертежа III. Изомерная ей форма фигуры III должна иметь легко подвижный  $R$  (что подтверждается данными Шленка о пятизамещенных аммониях). Есть основания принять, что в комплексных соединениях металл занимает пятое или равноценное ему четвертое место, и плоскость, проходящая через азот и три

водорода амиака, перпендикулярна координате центрального атома (место противоположное центральному атому остается пустым). При отщеплении водорода и появлении свободного электрона, происходящем при амидореакции, последний, как



Черт. IV.

обладающий большим трансвлиянием, должен встать в положение, наиболее удаленное от центрального атома, и тут произойдет поворот водородной плоскости амидной группы и получится конфигурация черт. IV; при обратном присоеди-



Черт. V.

нении кислоты, амиак займет прежнее положение. В отличие от комплексов при отщеплении кислот от аминов таких поворотов произойти не должно. Если представить в пространстве реакцию присоединения кислоты к аминам (см. черт. V), то произойдет только отнятие одной координаты без изменения конфигурации остальных заместителей, наподобие реакции восстановления четырехвалентной платины в двувалентную, т.-е. нормальная стереохимически реакция.

Если допущение при амидореакции такого внутримолекулярного поворота основательно, то она всегда должна сопрово-

ждаться инверсией, и для выяснения этого вопроса я предпринял дальнейшее исследование. Оказалось, что тетрамин  $[\text{En}(\text{NH}_2)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}] \text{Cl}_2$  (см. предыдущую статью), при взаимодействии со щелочью, меняет знак.

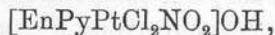
Раствор хлорида, имевший  $\alpha_D = -0,34$ , дал следующие углы при прибавлении:

|               |          |               |                      |                      |                      |
|---------------|----------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\frac{1}{4}$ | молекулы | $\text{NaOH}$ | $\alpha_C = -0,12$ , | $\alpha_D = -0,11$ , | $\alpha_E = -0,13$ . |
| $\frac{1}{2}$ | "        | "             | $\alpha_C = +0,04$ , | $\alpha_D = +0,09$ , | $\alpha_E = +0,11$ . |
| 1             | "        | "             | $\alpha_C = +0,34$ , | $\alpha_D = +0,44$ , | $\alpha_E = +0,55$ . |
| $\frac{1}{2}$ | "        | "             | $\alpha_C = +0,41$ , | $\alpha_D = +0,55$ , | $\alpha_E = +0,69$ . |

2 молекулы  $\text{NaOH}$  дали тот же эффект, что и полторы молекулы.

$\frac{\alpha_E}{\alpha_C} = 1,68$ ;  $\rho = 1,6$ . Но в отличие от триаминов идет быстрая рацемизация.

Нейтрализация дала угол  $\alpha = -0,05$ , так что во время производства определения (около 30 мин.) рацемизовались  $\frac{6}{7}$  тетрамина, поэтому вероятно, что коэффициенты дисперсии и инверсии представляют только нижний предел истинных, и при дальнейших опытах они могут возрасти по величине. Правый изомер дал сходные результаты. Замечательно, что в процессе амидообразования, повидимому, участвует только один аммиак, так как нет заметного изменения при переходе через одну молекулу щелочи. Легкое повышение абсолютной величины вращения может зависеть только от сдвига равновесия реакции в сторону амидотриамина под действием избытка щелочи. Кривая дисперсии амида лежит выше, чем для хлорида, т.-е. имеется эффект Коттона; словом аналогия с поведением триаминов полная, что показывает независимость явления инверсии от валентности комплекса. Комплекс



имеющий конфигурацию, отвечающую II триамину (реберному) чертежа I (см. таблицу предыдущей статьи), дал тот же знак нерастворимой комбинации  $-+ +$ . Для опыта было взято 7,25 г

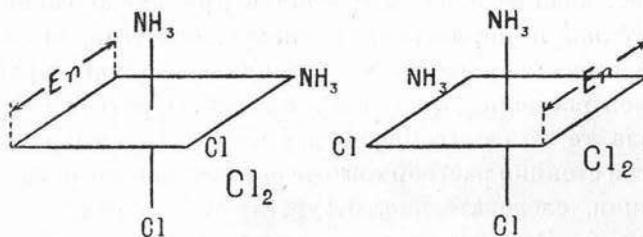
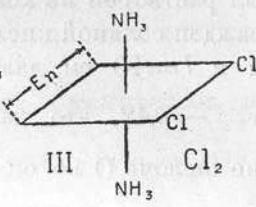
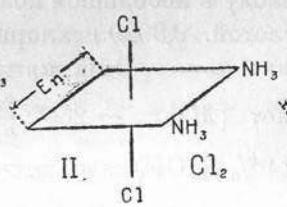
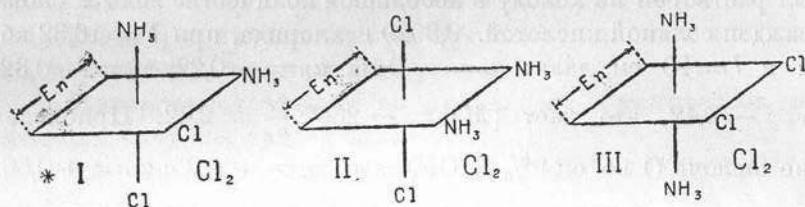


которые были растворены в 50 кб. см воды и 2,41 г винной кислоты, при чем раствор винной кислоты в воде прибав-

лялся к основанию постепенно. Сначала получился желтоокрашенный раствор, который по прибавлении всей винной кислоты сразу же выделил желтые иголочки кислой виннокислой соли. Последняя, после промывания водой, была обработана едким натром, от которого сразу же выделился осадок свободного основания. Основание было снова растворено в соляной кислоте и снова высажено едким натром. 0,5118 г основания, растворенных в небольшом избытке соляной кислоты, при  $v = 29,11$  кб. см и  $l = 40$  см, дало:  $\alpha_c = +0,14$ ;  $\alpha_d = +0,19$ ;  $\alpha_e = +0,27$ ;  $\alpha_f$  не удалось определить при этих концентрациях из-за недостатка света. Опыты с более разбавленными растворами дали для  $\frac{\alpha_f}{\alpha_c}$ , приблизительно, 3 (между 2,7 и 3,3).

Прибавление щелочи к раствору с  $\alpha_d = +0,12$  повысило вращение до  $\alpha_d = +0,30$ , но сразу же началось выделение кристаллов свободного основания. Опыты с меньшими углами вращения, от  $\alpha_d = +0,06$  до  $\alpha_d = +0,09$ , дали для коэффициента  $\rho$  цифры в пределах от —2 до —3. Следовательно, удаление из внутренней сферы активного комплекса аммиачной группы ведет к исчезновению явления инверсии, и присутствие аммиака (внутрисферного) есть необходимое условие для инверсии. Для  $[M]_d$  получилась цифра  $+126^\circ$ , но в виду того, что разделение было проведено со слишком большой скоростью, она, при дальнейших опытах, может сильно возрасти. Из маточных растворов было выделено едким натром основание, давшее только 40% вращения правого хлорида, но, разумеется, противоположного по знаку. 1,7417 г основания, растворенных в соляной кислоте, при  $v = 29,11$  и  $l = 40$  см, дали:  $\alpha_d = -0,24$  (в остальных линиях трудно измерять углы из-за недостатка света). 20 кб. см раствора, разведенных 15 кб. см воды, дали:  $\alpha_c = -0,09$ ;  $\alpha_e = -0,16$ ;  $\alpha_d = -0,14$ , т.-е. дисперсию, в пределах ошибок опыта, равную дисперсии правого антиподы, показывающую наличие эффекта Коттона, в чем этот комплекс также аналогичен  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$ . Опыты со щелочью могли быть проделаны только с очень разбавленными растворами, но они показали отсутствие инверсии. Если бы она зависела от молекуллярной перегруппировки при действии щелочи, то трудно понять, почему замена аммиака пиридином способна задержать этот процесс, так как давно уже установлено, что пиридиновые комплексы во многом аналогичны аммиачным. Остается еще

одно возражение против принятия зависимости инверсии только от перехода амиачной группы в амидную, а именно, возможность, что для наличия инверсии требуется одновременное присутствие внутри сферы комплекса одновременно с аммиаком какой-либо другой группы: хлора, этилендиаминового цикла или нитрогруппы, и что этот эффект есть явление комбинационное. Пока мне удалось показать, что комбинация аммиака с нитрогруппой (всего более вероятная возможность) не есть необходимое условие для инверсии. Комплекс  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl}$  (см. таблицу предыдущей статьи) по правилу трансвлияния должен был легко обменивать один хлор на аммиак, образуя тетрамин  $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ , при чем конфигурация его должна соответствовать первому рисунку черт. VI, т.-е. он должен быть оптически активным. Действительно, и на холода и



Черт. VI.

при нагревании, взятый в избытке аммиак, при реакции с  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl}$ , очень легко растворяет образовавшийся первоначально красный осадок амидо-диамина (при нагревании часто не удается даже заметить этого осадка, лишь появляется на момент красное окрашивание раствора, настолько быстро идет реакция), и в крепких растворах по прибавлении избытка крепкой соляной кислоты выделяется бесцветный осадок состава  $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ , легко растворимый в воде. Хлорид этот, при

действии щелочи, ни при каких условиях пока не выделил соответствующего ему амидо-триамина в твердую фазу. 6,04 г хлорида были обработаны 5,02 г среднего виннокислого серебра, при чем получилось 40 кб. см раствора; упаривание капли раствора на часовом стекле дало характерную растрескивающуюся камедь; раствор был выщарен почти досуха и никаких кристаллов не выделил; тогда к нему был прибавлен еще один грамм винной кислоты в 30 кб. воды. Случайно я позволил раствору выпариться досуха, при чем получились белые хорошо образованные иголочки и местами сгустки желтоватой камеди. Осторожно прибавляя воды, я растворил всю камедь, отделив ее от иголочек, а последние, после промывания водой, растворил в слабой соляной кислоте и к раствору прибавил крепкой кислоты для осаждения хлорида. Полученный хлорид был растворен на холода в небольшом количестве воды и снова осажден соляной кислотой. 0,3029 г хлорида, при  $V=16,32$  кб. см и  $l=20$  см, дали:  $\alpha_C=-0,16$ ;  $\alpha_D=-0,22$ ;  $\alpha_E=-0,32$ ;  $\alpha_F=-0,42$ , что дает  $[M]_D=-255^\circ$ ;  $\frac{\alpha_F}{\alpha_C}=2,62$ . Прибавление щелочи (1 кб. см 9% NaOH) дало:  $\alpha_C=+0,35$ ;  $\alpha_D=+0,50$ ;  $\alpha_E$  между  $+1,25^\circ$  и  $+1,35^\circ$ ;  $\rho=2,27$ ;  $\frac{\alpha_F}{\alpha_C}=3,86$ . Таким образом получилось значительное возрастание при амидореакции эффекта Коттона и нормальное  $\rho$  (следует отметить, что во всех пока исследованных случаях абсолютная величина вращения в щелочном растворе выше, чем в кислом). Обратная нейтрализация дала те же самые цифры для  $\alpha$ , что и раствор хлорида; через сутки стояния раствор тоже не изменил своего вращения,— рацемизация, следовательно, отсутствует. Из трех возможных по теории А. Вернера геометрически изомерных тетраминов состава  $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ , в данном случае только один обладает способностью к зеркальной изомерии, и по гипотезе трансвлияния должен был получиться именно он, что дает уже абсолютное доказательство положения, что место вступления заместителя во внутреннюю сферу не зависит от электрохимической природы вступающего заместителя, а обуславливается предшествующими внутри сферы условиями (иначе говоря—трансвлиянием). Нитрогруппа вступает на то же самое место, что и аммиак при реакции с  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_3]\text{Cl}$ ; следовательно, тетрамин, полученный из  $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (см. предыдущую

статью), имел цис-строение не только по причине устойчивости последней нитрогруппы.

### Выводы.

- 1) Два из геометрических изомеров  $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$  разделены на оптические антиподы.
- 2) Геометрическая изомерия очень сильно влияет на величину, знак вращения и коэффициент дисперсии.
- 3) Амидореакция сопровождается: переменой знака вращения, появлением или возрастанием эффекта Коттона и повышением абсолютной величины молекулярного вращения.
- 4) Перемена знака вращения (инверсия) протекает с ионной скоростью и вполне обратима.
- 5) Инверсия у триаминов и тетраминов происходит одинаковым образом.
- 6) Трихлор-триамины (транс), при взаимодействии с аммиаком, переходят в цис-дихлор-тетрамины.
- 7) Инверсии от щелочи не происходит у комплексов, не имеющих внутрисферного аммиака.
- 8) Разделены на оптические антиподы  $[\text{EnPyPtNO}_2\text{Cl}_2]\text{OH}$  и  $[\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]\text{Cl}_2$ .

(Поступило в редакцию 2 февраля 1927 г.).

---

### О нитритах платины.

И. И. Черняев.

#### Статья IV.

Экспериментальные данные, собранные в настоящей статье относятся ко всем сообщениям, напечатанным мною ранее в Известиях Института<sup>1)</sup>, не были своевременно опубликованы по различным причинам.

Во избежание большого числа клише с изображением октаэдра, занимающих так много места, в настоящей, а также и во всех последующих статьях, я буду придерживаться следую-

---

<sup>1)</sup> Известия Инст. по изуч. платины и др. благ. металлов, вып. 4, стр. 243 (1926); тоже, вып. 5, стр. 102 и 118 (1927), и две предыдущие статьи в этом выпуске.