

А. ГРАНОВСКАЯ и Р. КОРАБЕЛЬНИК

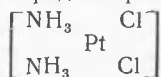
### О ФОРМЕ ИЗОМЕРИИ СОЛЕЙ КИРМРЕЙТЕРА

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 30 I 1947)

В 1911 г. Г. Кирмрейтер получил взаимодействием аминосульфоновой кислоты с хлороплатинитом калия две несколько отличающиеся друг от друга калийные соли дихлоро-дисульфаминоплатины<sup>(1)</sup>. Первая соль (по Кирмрейтеру,  $\alpha$ -соль) образует ромбические кристаллы ярко-желтого цвета, в 38 вес. ч. воды растворяется 1 вес. ч. соли. Вторая соль ( $\beta$ -соль) окрашена бледнее и имеет меньшую растворимость: 1 вес. ч. соли растворяется в 342 вес. ч. воды.

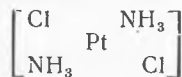
Ранее Вернер показал строение двух изомеров дихлоро-диаминплатины  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ , известных под названием хлорида Пейроне и основания Рейзе:

Хлорид Пейроне



цис-форма

Основание Рейзе



транс-форма

Руководствуясь различной растворимостью и окраской полученных им солей, а также основываясь на аналогии с двумя формами дихлоро-диаминплатины, Кирмрейтер предложил считать полученные им соли также цис- транс-изомерами; никаких экспериментальных доказательств строения в его работе не приведено.

Для решения вопроса о форме изомерии этих солей мы воспользовались закономерностью, выведенной Эррера<sup>(2)</sup> из исследований полярности геометрических изомеров. Эррера показал, что диэлектрическая постоянная вещества зависит не столько от характера составляющих молекулу атомов, сколько от их положения в молекуле. Он произвел многочисленные измерения диэлектрической постоянной изомеров с одинаковыми замещающими группами и показал, что транс-изомеры не обладают измеримым электрическим моментом, а момент цис-изомеров сравнительно велик. Так как при наличии электрического момента можно, вообще говоря, предполагать большую прочность кристаллической решетки, то естественно допустить, что давление пара транс-изомеров должно быть больше, чем давление пара цис-изомеров.

На многих примерах мы экспериментально показали<sup>(3)</sup> справедливость этой гипотезы. Поэтому мы считали возможным решить вопрос о форме изомерии солей Кирмрейтера на основании измерений давления их пара при умеренных температурах (оба вещества разлагаются ниже температуры кипения).

Давление пара измерялось прецизионным методом истечения<sup>(4)</sup>. Обе формы дихлоро-дисульфаминоплатинита калия были получены нами способом Кирмрейтера.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$T$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$P, \text{мм}$	$P_{\text{ср}}$	$\lg P_{\text{ср}}$
Давление пара цис-формы (дегидратированной)					
16,5	289,5	34,54	0,14298	0,14348	-0,84321
			0,14375		
			0,14371		
32,7	305,7	32,79	0,22951	0,23364	-0,63146
			0,23770		
			0,23369		
47,0	320,0	31,25	0,38017	0,37891	-0,42144
			0,37963		
			0,37701		
Давление пара транс-формы					
16,5	289,5	34,54	0,19721	0,19434	-0,71143
			0,18698		
			0,19883		
32,7	305,7	32,79	0,38006	0,39577	-0,40256
			0,38754		
			0,41971		
47,0	320,0	31,25	0,69976	0,71910	-0,14322
			0,71230		
			0,74524		

Так как предполагаемая цис-форма ( $\alpha$ -соль Кирмрейтера) получается в виде кристаллогидрата, то из нее осторожным нагреванием при  $130^\circ$  была удалена кристаллизационная вода; криоскопическое измерение молекулярного веса оставшегося вещества дало значение  $M = 532,07$  и доказало, что соль не разложилась при нагревании. Цвет соли стал несколько бледнее.

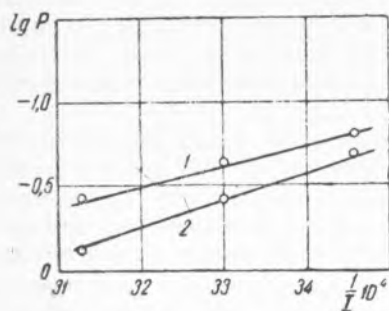
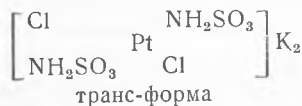
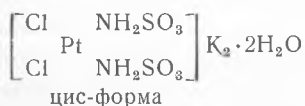


Рис. 1. Давление пара солей Кирмрейтера: 1 — цис-форма, 2 — транс-форма

Результаты измерений приведены в табл. 1 и изображены графически на рис. 1.

Кривые показывают, что давление пара этих солей отличается на величину, порядок которой совпадает с обычной разностью, наблюдаемой нами при цис- транс-изомерии (3); цис-изомер имеет меньшее давление пара, чем транс-изомер.

Поэтому можно считать экспериментально доказанной цис- транс-изомерию у солей Кирмрейтера и приписать им следующие формулы строения:



Поступило  
30 I 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Kirmreuter, Ber., 3, 3115 (1911). <sup>2</sup> Errera, Phys. Z., 27, 764 (1926).  
<sup>3</sup> А. А. Зильберман-Грановская, ЖФХ, 14, 768 (1940). <sup>4</sup> А. А. Зильберман-Грановская, ЖФХ, 14, 759 (1940).