

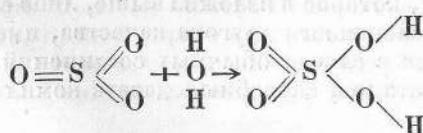
фидных и других руд, предстоит еще трудная задача изучения как самих руд так и процессов их переработки, чтобы проследить судьбы платиновых металлов.

Я глубоко уверен, что к тому времени, когда истощатся платиновые россыпи, найдутся и будут разрабатываться другие источники платины. Может быть это будет не на Урале, а где-нибудь в Хибинах, но, во всяком случае, платина у нас в Союзе не оскудеет.

И. И. ЧЕРНЯЕВ.

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Область химии комплексных соединений можно охарактеризовать как одну из самых сложных областей химии. Основными вопросами в этой области являются: 1) вопрос о валентности, 2) вопрос о форме и конфигурации молекулы комплекса, 3) вопрос о генетической связи молекул друг с другом, 4) вопрос о пассивном сопротивлении и, наконец, пятый вопрос о равновесиях в молекуле комплексного соединения, которому будет посвящен особый доклад А. А. Гринберга, следовательно мне остается разобрать только первые четыре вопроса. Может быть не всем известно, что Платиновый институт был первым научным институтом, основанным после революции; это было вызвано тем обстоятельством, что необходимость теоретической разработки области комплексных соединений была уже в те времена ясна с полной очевидностью. Современные теории валентности, построенные на основании строения атома в первую очередь дают очень ясный и определенный ответ для случая образования бинарных (двойных) соединений. Очень легко вывести на основании этих теорий (октет, восьмерка) формулу соединений электроположительного элемента с электроотрицательным и согласовать эту формулу с периодическим законом. Например, атом кальция, дважды заряженный положительно, может притянуть два атома хлора, имеющих только по одному отрицательному заряду, отсюда формула хлористого кальция будет CaCl_2 . Шестизарядный атом серы может притянуть три дважды отрицательных атома кислорода, формула окисла серы будет SO_3 . Но общеизвестен факт, что серный ангидрид способен к дальнейшему присоединению воды с образованием серной кислоты, причем если всмотреться в этот процесс присоединения, то ясно видно, что при этом происходит разрыв двойной связи между серой и кислородом



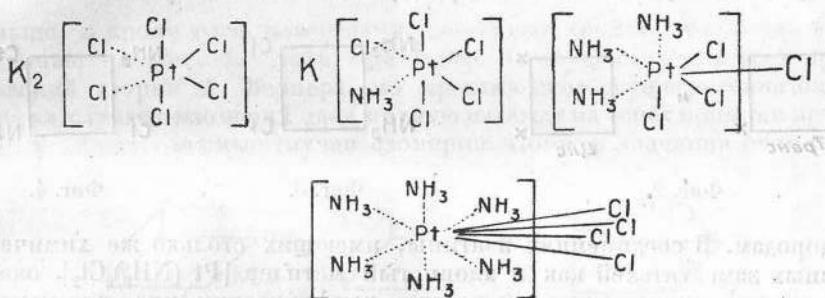
т. е. реакция становится возможной из-за сложности химической связи между кислородом и серой. Не менее общеизвестна способность

присоединять воду хлористым кальцием с образованием гидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, объяснить эту способность хлористого кальция присоединять лишнюю, против требований валентности, воду, с точки зрения классической теории валентности, вовсе не так просто, потому что никаких двойных связей в $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{Cl}$ нет, а следовательно способность атома кальция к присоединению (назыв. валентностью) исчерпана. В VIII группе периодической системы подобным образом к формально насыщенным соединениям PtCl_2 , PtCl_4 , IrCl_3 , PdCl_2 , RhCl_3 могут присоединяться не только вода и близкий к ней аммиак, но и молекулы солей, амины, сульфиды и прочие молекулы. Не так давно подобного sorta соединения писались так: $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$, т. е. в виде двойных солей, и такое написание оттеняло ту особенность комплексного соединения, что эти соединения образуются между насыщенными молекулами, представляя собой соединения высшего порядка. Заслугой А. Вернера было то обстоятельство, что он ввел в химию комплексных соединений идею непрерывности, позволившую более точно подойти к химическому строению комплексов. А. Вернер предположил, что во всяком комплексном соединении имеется центральный атом и таким атомом, в случае соединения K_2PtCl_6 является атом платины, причем валентность этого атома нужно мыслить способной дробиться на части, меньшие единицы; в данном случае нужно принять для валентности, соединяющей хлоры с платиной значение, равное $\frac{2}{3}$. * При переходе к соединениям типа моноаминов типа $\text{K}[\text{NH}_3\text{PtCl}_5]$ соединения, получающегося (мысленно) из PtCl_4 путем присоединения к ней KCl и NH_3 , каждая единица валентности дробится на $(\frac{4}{5} - \frac{1}{X})$, где X сравнительно большая, но неопределенная величина, т. е. дробится на части большие, чем в случае хлороплатинита. Резюмируя, я должен сказать, что учение о валентности, согласно духу учения А. Вернера, можно выразить так: общепринятые единицы валентности могут дробиться непрерывным путем, причем эта непрерывность сочетается с непрерывностью заряда у атома, и дробление валентности происходит в зависимости от типа соединения в каждом отдельном соединении по своему. Я бы сказал, что оба института Академии Наук: Институт физико-химического анализа и Платиновый занимаются каждый на свой лад решением вопроса о связи прерывности с непрерывностью. Сам А. Вернер при своей жизни не дал окончательного ответа на вопрос, откуда взять лишнюю против заряда атома валентность, нужную для образования комплексного соединения и колебалася между двумя допущениями, либо принять то непрерывное дробление валентности, которое я изложил выше, либо считать, что в атоме могут возникнуть валентности другого качества, имеющие малую способность насыщаться в случае обычных соединений, но выступающие на первый план у атомов, способных давать комплексы. Число этих

* Так как таких периферических атомов всего шесть, то эти шесть атомов, компенсируя 4 заряда платины, имеют еще в сумме два некомпенсированных заряда, которые компенсируются двумя положительными зарядами атомов калия.

добавочных, или, по А. Вернеру, «побочных валентностей» может достигать шести. Для графического изображения комплексной молекулы, а также для первоначального усвоения комплексных формул эти побочные валентности имеют свои удобства, поэтому они и приобрели известную популярность. Обычно они изображаются пунктирной линией в отличие от общепринятых валентностей, привожу несколько формул различных соединений платины (фиг. 1).

Работы, производимые в Платиновом институте, позволяют с полной уверенностью сказать, что никакой разницы в характере валентностей, изображаемых пунктиром и изображаемых тире, нет, а поэтому вторая альтернатива А. Вернера не может быть принята, и будущие теории валентности должны строиться на основе допущения непрерывного дробления валентностей. В отличие от химии углерода, в которой точное значение пространственного расположения атомов в молекуле вовсе не обязательно для рассмотрения вопроса о валентности атома

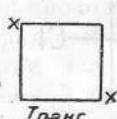


Фиг. 1.

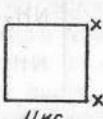
углерода, в химии комплексных соединений валентность приходится рассматривать в неразрывной связи с пространственной формой молекулы.¹ Вся Вернеровская теория может быть сведена к нулю, если удастся доказать, что вместо общей для всех комплексов октаэдрической и квадратной или тетраэдрической формы мы имеем цепи, тогда пришлось бы, отменив понятие центрального атома, свести образование комплексного соединения к изменению валентностей хлора, азота, кислорода и прочих периферических атомов комплекса. Поэтому, очень значительная часть работ института касается определения формы или вернее конфигурации молекул. Позволю себе разграничить эти два понятия. Форма есть понятие чисто геометрическое, обозначающее совокупность углов, граней и ребер, ограничивающих данный объем, и пока что мы можем сказать, что все комплексы четырехвалентной платины кобальта, хрома, иридия, родия и пр. элементов имеют одну и ту же

¹ В основе построений А. Вернера лежит все та же неисчерпаемая геометрия, которая под другим углом зрения рассматривается в Институте физико-химического анализа Академии Наук.

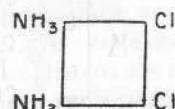
форму октаэдра. Все комплексы двухвалентной платины имеют форму квадрата, независимую от различной природы заместителей, находящихся в непосредственной близости к центральному атому или по А. Вернеру во «внутренней сфере». Понятие конфигурации более сложно и носит уже химический характер, потому что в него входит уже качественное различие элементов, составляющих форму; поясню примером: если взять два одинаковых квадрата и чем-нибудь отметить их углы, хотя бы крестиками, то мы будем иметь в обоих квадратах совершенно одинаковую форму, но разные конфигурации (фиг. 2). При исследовании формы молекулы одним из самых важных путей является определение числа возможных конфигураций данного соединения, например, хлористый метилен CH_2Cl_2 имеет только одну конфигурацию, отсюда следует, что молекула углерода имеет форму тетраэдра; если бы молекула углерода имела форму квадрата, то таких конфигураций было бы две, так как тогда крестиками на чертеже мы могли бы отметить углы квадрата молекулы, занятые хлорами, а неотмеченные углы отвечали бы



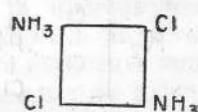
и



Фиг. 2.

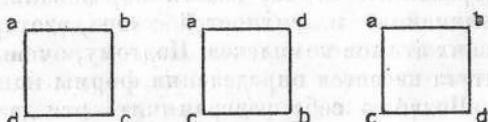


Фиг. 3.



Фиг. 4.

водородам. В соединениях платины, имеющих столько же химически разных заместителей как и хлористый метилен $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, оказываются возможными уже две разные конфигурации цис, отвечающие фиг. 3, и транс, отвечающие фиг. 4. Это явление возникновения разных конфигураций называется геометрической изомерией. Вполне естественно, что изучение свойств геометрических изомеров, поиски новых случаев изомерии и процессы получения этих изомеров занимают одно из первых мест в работе института, и в этой области имеются очень крупные достижения. Было установлено путем определения молекулярных весов, что вопреки некоторым сомнениям, высказанным в иностранной литературе, мы имеем несомненно геометрическую изомерию,

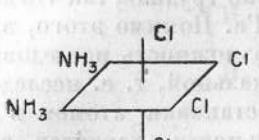


Фиг. 5.

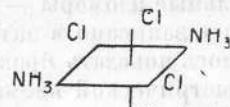
можно было получить соединения с четырьмя различными заместителями. Как видно из чертежа, четыре разных заместителя способны дать уже три геометрических изомера (фиг. 5). Мы бегло разобрали конфигурации для квадратной формы молекулы, двухвалентной платины, но гораздо сложней обстоит дело с четырехвалентной платиной. Если в двухвалентной платине возможны только три геометрических

осложненную иногда явлением ассоциации. Были исследованы случаи тройной геометрической изомерии благодаря тому, что технику получения платиновых комплексов удалось усовершенствовать настолько, что

изомера, и дальнейшее усложнение молекулы уже ни к чему не приводит, то в случае октаэдра при шести различных заместителях возможно уже целых пятьнадцать геометрических изомеров. Следует отметить, что несмотря на столь широкие теоретические возможности появления геометрической изомерии, до работ Платинового института был известен только один случай изомерии, именно изомерия соли Клеве (фиг. 6) и Жерара (фиг. 7), являющаяся повторением дис-трансизомерии солей двухвалентной платины. Теперь таких изомерных пар известно гораздо

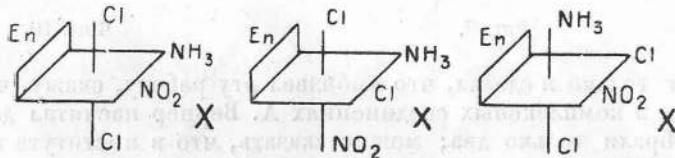


Фиг. 6.



Фиг. 7.

больше, а кроме того, известны и изомерные тройки, например, приведенные на фиг. 8.¹ Хотя еще далеко до осуществления всех предсказаний теории А. Верниера, но практическое осуществление очень многих случаев изомерий дает полную надежду на успех попытки исследовать самые сложные случаи изомерии. Помимо значения этих опы-

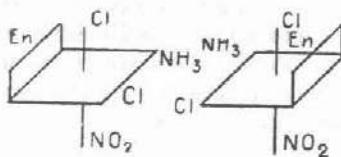


Фиг. 8.

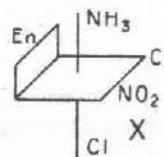
тов для установления формы молекулы комплекса, очень важно то, что на основании изучения явлений геометрической изомерии можно твердо сказать, что молекула не представляет собой кругового вихря, как это принимается в настоящее время для атома, но представляет собой статическую постройку, в которой, в первом приближении, периферические молекулы и атомы находятся в покое относительно друг друга. Если в атоме мы имеем сложный вихрь, то при образовании молекулы такой вихрь покрывается неподвижной статической скорлупой, и молекула представляет собой сочетание движения и покоя. В приведенном примере геометрическая изомерия усложняется еще чрезвычайно любопытным случаем изомерии, так называемой зеркальной или стереоизомерией. Два из этих изомеров могут существовать в двух формах, отличающихся друг от друга так же, как левая и правая рука. Имея одну и ту же форму левая и правая рука не могут быть совмещены в пространстве, и лишь при отражении в зеркале изображение

¹ En обозначает молекулу этилендиамина, способную занять два координатных места, x—кислотный остаток.

правой руки может быть совмещено с левой рукой и обратно. При взгляде на фиг. 9 видно, что ни при каком повороте правая молекула не делается похожей на левую молекулу. Все химические свойства этих двух молекул совпадают, и отличаются они друг от друга лишь по своему отношению к поляризованному свету. Точно так же и второй геометрический изомер способен дать зеркальное изображение, несовместимое в пространстве с самим собой. Осуществление разделения этих изомеров задача довольно тонкая и доказать разделение на «антинопы», т. е. зеркальные изомеры — вещь довольно трудная, так что достижение должно быть записано в актив ПЛАТИН'a. Помимо этого, впервые на земле, удалось показать практическую возможность исследования связи между геометрической изомерией и зеркальной, т. е. исследовать, как будет меняться в зависимости от перестановки атомов в молекуле, осуществленной без нарушения зеркальности, характер оптической активности.¹ Позволю себе ограничиться только этими примерами из деятельности института, но чтобы не получилось впечатления, что



Фиг. 9.

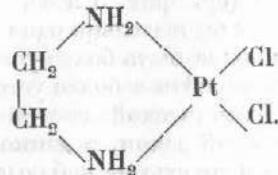


Фиг. 10.

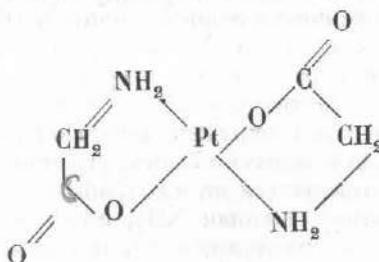
институт только и сделал, что произвел эту работу, скажу, что сортов изомерии в комплексных соединениях А. Вернер насчитал десять. Мы же разобрали только два; можно сказать, что в институте велись работы по всем этим разрядам изомерии, имеющие не менее важное принципиальное значение. Кроме того, комплексные соединения разделяются на классы, причем в основу этого разделения кладется число аминаков или вообще аминов, находящихся в комплексной молекуле, имеются классыmonoаминов, диаминов, триаминов, тераминов, пентаминов и гексаминов. В институте получены новые представители всех этих классов, причем не только для платины, но и для родия, цаддия, иридия; новых соединений не получено только для осмия и рутения. Кроме того, в комплексной молекуле возможны замещения кислых остатков одними другими и замена аминов на другие амины. Вариации свойств соединений, происходящие при такой замене очень любопытны, но вместе с тем настолько сложны, что нет возможности разобрать этот интересный вопрос. Должен отметить одну область, разработка которой лежит на обязанности института, но до последнего времени как-то оставалась в стороне — это вопрос о циклах в молекуле комплексного соединения. Покойный Л. А. Чугаев, первый директор института, как известно, очень много работал по вопросу о циклах

¹ Подобную задачу можно поставить только в области комплексных соединений, но в химии углерода она немыслима, так как там всегда получаются структурные осложнения.

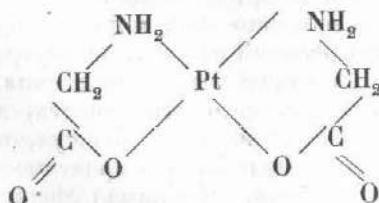
в комплексной молекуле. Циклообразование, представляющее очень интересную и важную деталь строения комплексной молекулы, состоит в том, что периферическая молекула может взять на себя две побочных или главных, или одну главную, другую побочную валентности, вместо одной и благодаря этому занять два места около центрального атома. // Оказывается, что эта способность занимать два места связана с условием образования пятичленного цикла, например,



Сейчас исследование циклообразования в комплексной молекуле ушло из СССР заграницу, и им занимаются, главным образом, английские химики. Только в самое последнее время в институте была сделана работа на эту наследственную тему, а именно были исследованы соединения платины с гликоколем, причем было найдено, что это соединение может существовать в двух геометрически изомерных формах



транс и



дис, т. е. оправдано на практике предвидение теории, ускользнувшее до сих пор от опытного подтверждения.

В явлении геометрической изомерии интересна не только конфигурация и форма молекул, не меньше интересен вопрос о причине этого явления. Вероятно вы заметили, что на диаграммах все формулы содержат квадратные скобки. Эти скобки отделяют от прочей части молекулы ее центр, около которого получается замечательное явление

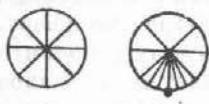
замедления обычных химических реакций. Эту область своеобразного течения реакции, находящуюся в непосредственной близости к центральному атому А. Вернер называл внутренней сферой и предложил скобками определять ее границы. Внутрисферные (внутристикобочные) заместители отличаются от обычных своей малой подвижностью, только благодаря этому они могут сохранить определенное положение в молекуле. Если мы возьмем самый простой случай — изомерные соли Пейроне и II Рейзе (ср. фиг. 3 и 4), то они должны обладать разным запасом энергии, а следовательно одна из этих солей, при обыкновенной температуре, должна быть более устойчивой, чем другая. Несмотря на эту тенденцию перейти в более устойчивое состояние, свойственное всякой физико-химической системе, молекуле, атому, т. е. представляющую очень общий закон, в данном случае никакого перехода одной конфигурации в другую не наблюдается. Оказалось, правда, что эта разность энергии, определенная путем сожжения в калориметрической бомбе невелика, так что для данного случая и тенденция к переходу друг в друга тоже мала, но можно заранее сказать с полной уверенностью, что для других изомеров эта разность будет иметь гораздо большее значение. Выражаясь фигурально, изомеры должны хотеть перейти в другую конфигурацию, но не могут осуществить своего желания. Препятствием к переходу является то, что обычно в химии называется пассивным сопротивлением. Обычно, вероятно не совсем правильно, пассивное сопротивление уподобляют явлению трения в механике. Помня, что это только грубая и, еще раз повторяю, неверная аналогия, мы можем просто для удобства рассуждения принять, что центральный атом окружен чем-то очень вязким, и каждая молекула, попавшая в эту вязкую область, утрачивает способность свободно двигаться и не отзывается на силы, обычно способные заставить ее реагировать. Например, аммиак NH_3 , обычно реагирующий с кислотами с образованием солей аммония, попав во внутреннюю сферу платины уже не реагирует с соляной кислотой и, чтобы заставить его прореагировать, нужны условия, в корне отличные от обычных реакций солеобразования. Хлор, находящийся во внутренней сфере, тоже не ведет себя солеобразно или ионным образом — он не дает обычных аналитических реакций на хлор. Во внутренней сфере, кроме координации молекул в отдельных направлениях, дающей форму и конфигурацию комплексу, есть особенность, замедляющая проявление химических свойств ионов и молекул, причем иногда это замедление идет настолько далеко, что практически можно говорить об исчезновении этих свойств.¹ Принимая сферическое, т. е. равномерное распределение пассивного сопротивления во внутренней сфере, А. Вернер совершило обошло, а может просто не успел выяснить связи между пассивным сопротивлением, координацией молекул и числом внутрисферных заместителей. Ясно с первого взгляда, что число внутрисферных заместителей связано прежде всего с формой молекулы

¹ Ясно, что такое вязкое сопротивление, с одной стороны, мешает ионам отрываться от внутренней сферы, а, с другой стороны, затрудняет движение атомов внутри сферы, препятствуя переходу геометрического одного изомера в другой.

и, если мы примем, что всегда в комплексном соединении получается октаэдр или плоский квадрат, то тем самым число молекул, вступающих во внутреннюю сферу, должно равняться шести или четырем,¹ т. е. получаются обычно встречающиеся координационные числа. Но гораздо хуже обстоит дело, если спросить себя, почему получаются именно эти фигуры, обладающие координационным строением, т. е. могущие быть представленными путем пересечения трех координат для октаэдра и двух для квадрата. При простом чтении книги А. Вернера «Новые взгляды в неорганической химии», получается впечатление, что внутренняя сфера представлялась ему каким-то неизменным свойством атома данного элемента. Для того, чтобы сильнее отметить ту классифицирующую силу своей теории, которая действительно была необходима для тогдашнего развития химических знаний о комплексных соединениях, А. Вернер попросту отбросил факты, указывающие на более тонкое строение внутренней сферы. Может быть тут сыграли свою роль обстоятельства момента, так как А. Вернер был принужден бороться с Иергенсеном, защищавшим свою собственную теорию комплексных соединений на основании фактов, доказывавших, как это становится ясным теперь, ту самую более тонкую структуру внутренней сферы, которая и была окончательно выяснена работами Платинового института. Развитие взглядов А. Вернера на строение комплексов, сделанное за последние годы в институте, заключается в синтезе понятий пассивного сопротивления и конфигурации комплекса, причем роль пассивного сопротивления не сводится только к тому, что оно препятствует переходу одного изомера в другой, являясь охранителем порядка в молекуле, но наоборот, пассивное сопротивление создает этот порядок, и форма молекулы есть следствие наличия пассивного сопротивления в молекуле. Подходя к вопросу о влиянии молекул, входящих во внутреннюю сферу, на величину пассивного сопротивления, можно сделать допущение, что молекула, входящая во внутреннюю сферу, никак не влияет на пассивное сопротивление центрального атома; тогда совершило непонятно, что может ограничить число заместителей во внутренней сфере; валентность мы уже приняли способной дробиться непрерывно, значит ее хватит на неопределенное число внутренних заместителей, следовательно рамки обычных валентных построений здесь неприменимы, приписывать атому особую координирующую способность — равносильно метафизике, объемные соотношения между атомами могут играть свою роль, но и от этого нужно отказаться по причинам, которые очень долго рассматривать, наконец электронные построения тоже мало помогают в этом вопросе. Остается одно: принять, что каждая молекула, каждый атом и ион, находящийся во внутренней сфере, может как-то влиять на всю внутреннюю сферу, изменения в ней величину пассивного сопротивления. Легко видеть, что здесь нужно разобрать две возможности. Первая,— что всякая молекула, находясь во внутренней сфере, уменьшает пассивное сопротивление, грубо выражаясь, делает более

¹ Так как молекулы могут помещаться только на наиболее сложных углах фигуры.

жидким вязкий сферический кисель, окружающий центральный атом. Ясно, что тогда наиболее прочными комплексами были бы бинарные соединения типа NaCl или в лучшем случае мы получили бы нечто вроде последовательной диссоциации у многоосновных кислот, т. е. некоторую задержку при отходе от центрального атома последнего внутрисферного заместителя. Вторая возможность — увеличение вязкости внутрисферного киселя заместителем, попавшим во внутреннюю сферу, приводит к результату немногим лучшему — именно соединение будет тем прочнее в комплексном смысле, чем больше наберется во внутреннюю сферу молекул; на опыте ни та, ни другая альтернатива не оправдываются. Разумеется, я отбрасываю, как совершиенно негодную, гипотезу о разном по знаку влиянии на пассивное сопротивление у разных молекул, считая совершенно никчемным делом приписывать ионам хлора способность усиливать пассивное сопротивление, и аммиакам, наоборот, способность его ослабить, потому что подобное рассуждение никак не может дать того постоянства координационного числа для чрезвычайно различных заместителей, которое констатируется опытом. Мы рассмотрели все возможности связать вопрос о пассивном сопротивлении с формой молекулы, исходя из представления о пассивном сопротивлении как о чем-то сплошном, окружающем центральный атом «внутренней сферой», и пришли в тупик. Выход из этого тупика, вернее намек на выход, был намечен работами ПЛАТИН'a. Основная идея заключается в том, что пассивное сопротивление кроме абсолютной величины может иметь и направление. Представим себе центральный атом без всяких заместителей во внутренней сфере, пассивное сопротивление распределено около него равномерно (фиг. 11а), как спицы в велосипедном колесе. Когда же во внутреннюю сферу входит какой-нибудь заместитель, то он направляет пассивное сопротивление во внутренней сфере таким образом, что на части внутренней сферы атома, обращенной к вступившей молекуле, пассивное сопротивление увеличивается, а на противоположной стороне уменьшается (фиг. 11б). Это новое распределение пассивного сопротивления идет по закону косинуса. Происходит нечто подобное распределению напряжений в спицах велосипедного колеса, когда на велосипед садится езок, — натягиваются не те спицы, которые обращены к земле, а те, которые находятся в верхней части колеса. Благодаря такому распределению пассивного сопротивления, уменьшаются те препятствия для химических реакций, которые характеризуют внутреннюю сферу, и присоединение второй молекулы или иона к центральному атому может произойти только на стороне, противоположной уже имеющемуся заместителю или в «транс»-положении. Таким образом, возникает цепь, состоящая из трех атомов, или Вернеровская координата, увеличением числа которых получаются, как мы уже видели, фигуры, образующие молекулу комплекса. Простой расчет, в детали которого входить не будем (укажем только, что при этом следует принять во внимание объемы атомов), показывает, что



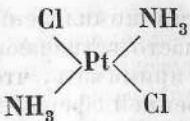
Фиг. 11.

наиболее вероятными формами комплексных молекул будут октаэдр и квадрат, как раз наиболее часто встречающиеся формы.¹

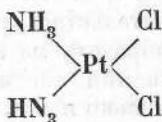
Нет никаких оснований принимать, что есть атомы химических элементов, не имеющие внутренней сферы, поэтому очень много внимания было посвящено исследованию этого парадоксального явления внутрикомплексного катализа, иначе «трансвлияния», чтобы выяснить, насколько обще это трансвлияние в молекуле платиновых комплексов. Если бы нашлись исключения из этой схемы, то тогда можно было бы сказать: существует такая курьезная особенность комплексных соединений платины, благодаря которой можно подумать в некоторых случаях, что молекулы, атомы и ионы оказывают химическое действие не в непосредственной близости к месту своего нахождения, а там, где имеется экранирующий центральный атом, и на этом успокоиться. Но, к сожалению, опытная проверка этих взглядов на очень разнообразных примерах для платины пока что привела к выводу, что исключений из такого перескока химического действия через центральный атом нет, а это неприятно тем, что если эта схема верна для платины, то, как я уже указал, трудно отделить какой-то стенной атом платины от атомов других химических элементов. Наоборот, рассмотрение течения химических реакций во внутренней сфере кобальта и хрома, элементов достаточно хорошо изученных в стереохимическом отношении, показало, что и там наблюдается то же, характерное для платины, распределение мест наибольшей активности. Общность этого эффекта «трансвлияния» неприятна тем, что пока трудно понять причину этого во многих отношениях парадоксального явления.

Нхождение мест большей и меньшей активности во внутренней сфере, а вместе с тем и доказательство правильности гипотезы трансвлияния основано, главным образом, на генетических соотношениях, свойственных молекуле соединений платины. В этой области сделано очень много, и я ограничусь только несколькими примерами, выясняющими, как эти с первого взгляда сложные соотношения можно свести к одному принципу трансвлияния. Теория Вернера, формально обосновывая возможность существования геометрических изомеров, не дает никаких указаний на способы их получения, отчасти это было вызвано историческими причинами (борьба с Иергенсеном), на что уже было указано, отчасти потому, что химия комплексных соединений кобальта значительно усложнена по сравнению с платиной, благодаря чему генетические соотношения кобальта маскируются, а большинство работ А. Вернера было выполнено с комплексами кобальта. Для комплексов двухвалентной платины еще Иергенсеном было установлено, что путем отнятия амиаков от солей типа I Рейзе $4\text{NH}_3\text{PtCl}_2$ получается диамин

¹ Разумеется, кроме шести молекул атомов или ионов около центрального атома может сгруппироваться и большее число их, но устойчивы будут только шесть, остальные же будут подвижны, образуя, по терминологии А. Вернера, «внешнюю сферу».

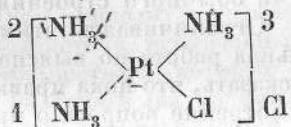


трансконфигурации (ср. фиг. 4), причем эта правильность остается в силе, если замещать аммиаки в первом Рейзе другими галоидами, нитротройной, роданом и проч. С другой стороны, если взять не аммиачные соли типа первого Рейзе, а четырехаминные соединения (тетрамины) вообще, т. е. заменить аммиаки первого Рейзе полностью или частично другими молекулами: метиламином, этиламином, пиридином и т. д., то при замещении молекул на кислые остатки получается та же трансконфигурация второго Рейзе. Итак второе Рейзе генетически связано с первым, и если обратить внимание только на трансположение аммиаков во втором Рейзе, то можно сказать, что это трансположение аммиаков остается во всех дальнейших производных второго Рейзе и представляет наследственную особенность этих производных. Можно замещать хлоры второго Рейзе какими угодно радикалами, можно окислять эту соль и опять восстановить, окислить производные второго Рейзе и снова восстановить их обратно, при всех этих операциях трансположение аммиаков сохраняется, и производные соли Рейзе представляют как бы одно семейство соединений, объединенное наследственной трансконфигурацией аммиаков. Другой изомер «дис» соль Пейроне (ср. фиг. 3) связан не с первым основанием Рейзе, а с хлороплатинитом K_2PtCl_4 . Получается он путем взаимодействия аммиака с этой солью, и геометрическая конфигурация его следующая:

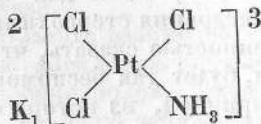


Из соли Пейроне можно получить столь же многочисленные производные, как и из соли второго Рейзе, и эти производные все имеют своей наследственной и характерной чертой цисположение аммиаков. Эти два семейства дис и транс в платине, в отличие от кобальта, взаимно не переходят друг в друга, и переменить конфигурацию транс на конфигурацию дис возможно только путем перехода к родоначальнику дис семейства — хлороплатиниту [или близкой к хлороплатиниту соли Косса $K(NH_3)_2Cl_2Pt$]. Обратный переход от дис к трансконфигурации связан подобным же условием. До работ ПЛАТИН'а эти две генетические закономерности, трансзакономерность Иергенсена-Клеве и цисзакономерность Пейроне рассматривались как две совершенно независимые закономерности, а главное, область их применения ограничивалась только двухвалентной платиной, относительно же гораздо менее исследованной области комплексов четырехвалентной платины вопрос о применении этих закономерностей оставался совершенно открытым. В результате ряда работ удалось выяснить, что эти две закономерности

являются общими и для квадратной формы двухвалентной платины и для октаэдра четырехвалентной. Мало того, было показано, что эти два явления, т. е. возникновение трансконфигурации при расщеплении солей первого Рейзе и цисконфигурации при внедрении аммиака в хлорплатинит, представляют две стороны одного и того же явления трансвлияния и связаны друг с другом как лицевая и оборотная сторона медали. Выше мы рассмотрели качественную сторону явления трансвлияния, но является совершенно естественным допустить (и это проверено на опыте), что при процессе нарушения распределения пассивного сопротивления во внутренней сфере имеется и количественная сторона. Не входя в детали, укажу, что кислые остатки, как нитро-группа, родан, ионы галоидов, имеют более резко повышенное трансвлияние, чем амины, вода и прочие молекулы, способные к комплексообразованию. Этого положения совершенно достаточно для того, чтобы найти общую закономерность для процессов возникновения геометрической конфигурации комплексов. Рассмотрим сначала простейший случай — соль Клеве

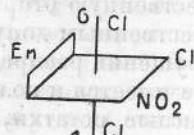


В этом соединении, благодаря сильному трансвлиянию внутри сферного хлора, пассивное сопротивление будет сильно уменьшено в том месте, на котором стоит аммиак № 2, а, следовательно, при дальнейшем действии соляной кислоты получится трансконфигурация. Рассматривая действие аммиака на хлорплатинит с той же самой точки зрения,

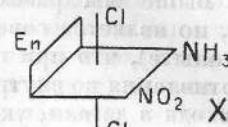


придется допустить, что сначала образуется, несомненно, соль Косса, в которой хлор 2, благодаря меньшему трансвлиянию NH_3 фиксирован, и реакция может пойти либо путем замещения хлора 1, либо хлора 3, в обоих случаях получится цисконфигурация Пейроне. Мы можем высказать положение, что место реакции во внутренней сфере комплекса всегда будет находиться в трансположении к кислой группе, и это положение позволяет предсказать конфигурацию продуктов взаимодействия аммиака с комплексами четырехвалентной платины, а кроме того предвидеть и самый тип получающегося продукта. Например, исходя из неэлектролита (фиг. 12) мы можем получить только триамин, изображенный на фиг. 8 третьим. После замещения хлора 1 или 6 реакция должна остановиться, так как больше уже не останется хлоров,

имеющих кислую группу в транс положении. Далее этот триамин должен иметь конфигурацию граневую, т. е. все кислые заместители должны находиться на одной грани октаэдра, что и было показано на опыте. Если же исходить из триамина (фиг. 13), то в нем имеется один хлор в транс положении к другому, и, следовательно, этот хлор способен



Фиг. 12.



Фиг. 13.

заместиться на аммиак, причем получится дистетрамин, т. е. второй хлор уже не будет реагировать с аммиаком, и реакция остановится на первом хлоре. Значит дистетрамины платины должны быть связаны генетически с триаминами обычного строения, а триамины граневые с дис-нейтролитами. Ограничиваюсь этими примерами, я укажу только, что предварительная работа по выяснению этих генетических соотношений позволяет сказать, что пока правило трансвлияния оправдывается целиком. Рассмотрение вопроса о причине самого эффекта трансвлияния завело бы нас чересчур далеко, поэтому позвольте на этом закончить теоретические вопросы комплексной химии, разрабатываемые в ПЛАТИН'е. Может показаться странным, почему на сессии, целью которой является разрешение урало-кузбасской проблемы, я так долго останавливался на столь отвлеченных проблемах. Дело в том, что для химии будущего, очень может статься, проблема формы молекул и тонкого строения соединений приобретет совершенно актуальное значение не только для теории, но и для производства. Как скоро произойдет этот процесс внедрения стереохимии в технику, предсказать нельзя, но можно с уверенностью сказать, что когда-нибудь химик, не знающий форм молекул, будет так беспомощен, как архитектор, не знающий форм кирпичей, из которых нужно строить здание. Да и в настоящее время такая футуристическая целевая установка деятельности института вовсе не тормозит его работы по реальным запросам промышленности, а, наоборот, помогает удовлетворять эти запросы. Те самые лица, которые разбираются в форме молекул, выработали целый ряд методов аналитического и технического разделения металлов платиновой группы. Часть этих методов вошла в заводскую и лабораторную практику, а часть находится в стадии проведения в жизнь. Надо надеяться, что взаимопроникновение теории и практики в будущем приведет нас к таким возможностям владения материями, которых сейчас не в состоянии представить себе самые горячие головы.