

А. А. ГРИНБЕРГ, В. М. ШУЛЬМАН и С. И. ХОРУНЖЕНКОВ

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

Комплексные соединения палладия еще никем не изучались в отношении электропроводности их водных растворов. Между тем подобное исследование представило бы значительный интерес, ибо оно позволило бы сравнить свойства сходственных соединений столь близких друг другу металлов, как палладий и платина.

Работами последнего времени было показано, что аналогия между двувалентной платиной и двувалентным палладием простирается достаточно далеко и, в частности, у палладия была обнаружена геометрическая изомерия. Но наряду со сходством, эти металлы показывают и значительное различие, связанное с тем обстоятельством, что палладий является значительно более электроположительным металлом, чем платина и, соответственно этому, значительно менее типичным комплексообразователем. Уже чисто химическое исследование свойств комплексных соединений двувалентного палладия ясно указывает на гораздо меньшую их прочность по сравнению с соответствующими соединениями двувалентной платины. Подобные же данные были получены при сравнении термической устойчивости и упругости паратетрамминов Pt^{II} и Pd^{II} . Представлялось очень интересным сравнить устойчивость комплексов Pt^{II} и Pd^{II} в водном растворе путем измерения молекулярной электропроводности.

Нами была изучена электропроводность ряда комплексных соединений Pd^{II} , относящихся к типу палладитов (K_2PdCl_4 , K_2PdBr_4) к типу тетрамминов ($[Pd4NH_3]Cl_2$, $[Pd4NH_3]Br_2$) и к типу диамминов цис- и транс-ряда: $Pd2NH_3Cl_2$ цис и транс, $Pd2NH_3Br_2$ цис и транс, а также $Pd2NH_3C_2O_4$. Последнее соединение может существовать только в цис-видоизменении. Измерение электропроводности производилось обычным образом по методу Колльрауша при температуре $25^\circ C$.

Приводим полученные экспериментальные данные (см. след. стр.).

Во время измерения первоначально прозрачный раствор постепенно мутнеет и приобретает коллоидальный вид. Через некоторое время (после измерения) наблюдается выпадение бурого осадка.

A. Палладиты

Обозначения:

V — разведение

 μ — молекулярная электропроводность в mho

t — время измерения в минутах от начала растворения

t₁ — то же в часах1) $K_2[PdCl_4]$

Таблица 1

μ_{500}	μ_{1000}		μ_{2000}		μ_{4000}	
t = 4	296	t = 5	327	t = 5	337	t = 4.5
t = 6	311	t = 6.7	341	t = 6.7	380	t = 7
t = 60	345	t = 60	431	t = 60	544	t = 60
t ₁ = 23.5	413	t ₁ = 25	578	t ₁ = 23.5	665	t ₁ = 24

Полученные данные ясно указывают на то, что ион $[PdCl_4]^{''}$ в воде нестойк и подвергается гидролитическому разложению, чем и объясняется наличие цифр, слишком высоких для трехионного электролита. Нормально тройные электролиты показывают μ_{1000} , колеблющуюся в пределах 250—280 mho. В данном случае, даже начальные цифры лежат несколько выше, что указывает на быстро идущий гидролиз. Тем не менее, сопоставление цифр, иллюстрирующих ход гидролиза во времени, не оставляет сомнений в том, что первоначально $K_2[PdCl_4]$ растворяется как обычный тройной электролит.

Очень высокие цифры, наблюдающиеся при длительном стоянии растворов при больших разведениях (особенно при V = 2000 и V = 4000) указывают на то, что в растворе появляются свободные ионы водорода, присутствие которых могло быть непосредственно подтверждено пробой реакции с индикаторами, а также тем обстоятельством, что раствор $K_2[PdCl_4]$ можно уже на ходу титровать $1/10$ н. NaOH в присутствии фенолфталеина, хотя конец реакции определить трудно из-за наступающего побурения раствора.

Интересно сравнить данные для $K_2[PdCl_4]$ с данными для $K_2[PtCl_4]$. Для $K_2[PdCl_4]$ взяты минимальные полученные значения

	$K_2[PtCl_4]$	$K_2[PdCl_4]$
$\mu_{500} \dots \dots \dots$	260.4	296
$\mu_{1000} \dots \dots \dots$	267.6	327
$\mu_{2000} \dots \dots \dots$	279.8	337

Гидролиз $K_2[PdCl_4]$ может быть представлен следующими уравнениями:



Природа выпадающего бурого осадка не была еще изучена. Скорее всего это или $\text{Pd}(\text{OH})_2$, или основная соль типа $\text{Pd}\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

2) K_2PdBr_4 .

Таблица 2

μ_{250}		μ_{500}		μ_{1000}		μ_{2000}		μ_{4000}	
$t = 8$	269	$t = 4.5$	290	$t = 8$	297	$t = 6$	306.8	$t = 5.5$	314
$t = 5$	279.2	$t = 6$	294.5	$t = 5$	302	$t = 7$	310	$t = 6$	316
$t_1 = 20$	279	$t_1 = 46$	294.5	$t_1 = 46$	304	$t = 20$	345	$t_1 = 24$	398
								$t_1 = 48$	400

Мы видим, что ион $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ в водном растворе значительно устойчивее, чем $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Правда, и здесь наблюдается некоторый рост электропроводности во времени, но он гораздо меньше, чем в предыдущем случае. При $V=250$, $V=500$ и $V=1000$ возрастание крайне незначительно, так что через сутки и через двое суток получались те же величины μ . При $V=2000$ и $V=4000$, возрастание более заметно.

Приводим дополнительные данные, характеризующие это возрастание.

Таблица 3

$V = 2000$				$V = 4000$			
$\mu = 306.8$;	310;	330;	339.2	$\mu = 314$;	316;	324;	339
$t = 6$	$t = 7$	$t = 26$	$t = 40$	$t = 5.5$	$t = 6$	$t = 30$	$t = 68$

Что гидролиз и в данном случае все-таки имеет место — это явствует также из того, что слабые растворы $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ показывают кислую реакцию на метилрт. Однако, повторяем, он в данном случае выражен слабо.

При стоянии даже разбавленных растворов не наблюдается никакого помутнения, не говоря уже о выпадении осадков.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 позволяет констатировать, что в данном случае гидролиз ограничен сравнительно быстро достигаемым равновесным пределом.

B. Тетраммины

1) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Цифры электропроводности — нормальные для трехионного электролита. Величина электропроводности не меняется во времени.

μ_{500}	μ_{1000}	μ_{2000}	μ_{4000}
263.0	271.0	276.0	280.5
$t_1 = 25$	$t_1 = 24$	$t_1 = 27$	$t_1 = 22$
265.5	271.2	276.2	281.0

Практически полная неизменяемость соли в растворе, между прочим явствует и из того, что изменение электропроводности с разведением может быть с удовлетворительной точностью вычислено по формуле Гопса. Один из нас показал 11 лет тому назад, что возможность такого вычисления в очень большом числе случаев может быть рассматриваема как критерий неизменяемости комплекса в растворе.

	Вычислено:	Найдено:
μ_{500}	263.0	263.0
μ_{1000}	268.5	271.0
μ_{2000}	273.5	276.0
μ_{4000}	277.8	280.5

Приводим сопоставление величин электропроводности для тетрамминов Pd^{II} и Pt^{II} :

$$\begin{array}{ll} [Pd_4NH_8]Cl_2 & [Pt_4NH_8]Cl_2 \\ \mu_{500} = 263.0 & \mu_{512} = 273.6 \\ \mu_{1000} = 271.0 & \mu_{1024} = 279.2 \end{array}$$

Сравнение цифр показывает, что ион $[Pd_4NH_8]^{++-}$ обладает несколько меньшей подвижностью, чем ион $[Pt_4NH_8]^{++}$.

Устойчивость $[Pd_4NH_8]Cl_2$ в растворе настолько значительна, что можно, прогрев раствор до 30° и охладив вновь до 25° , получить неизмененную исходную цифру электропроводности.

2) $[Pd_4NH_8]Br_2$

μ_{500}	μ_{1000}	μ_{2000}	μ_{4000}
257	259	263	269.2
$t_1 = 20.5$	$t_1 = 20.5$	$t_1 = 25$	—
253.6	259	268	

В водном растворе $[Pd_4NH_8]Br_2$ стоек и практически не изменяется. От времени электропроводность не зависит. Раствор можно подогревать, затем охлаждать, при этом также не наблюдается изменения электропроводности. Однако, при хранении в твердом состоянии тетраммин-бромид постепенно разлагается, теряя аммиак и приобретая желтоватую окраску. Этот процесс сопровождается некоторым снижением электропроводности. Так, свежий препарат $[Pd_4NH_8]Br_2$ показал $\mu_{2000} = 263$. Через 2 месяца после изготовления этого образца бромида была взята новая навеска и μ_{2000} оказалось равным 240.

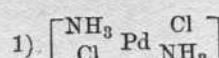
По всей вероятности, это разложение вещества, связанное с отщеплением аммиака и образованием небольших количеств диаммин-бромида, и является причиной того обстоятельства, что $[Pd_4NH_8]Br_2$ показывает несколько меньшую электропроводность, чем соответствующий хлорид, хотя подвижность иона брома немного превышает подвижность хлора.

С. Диаммины

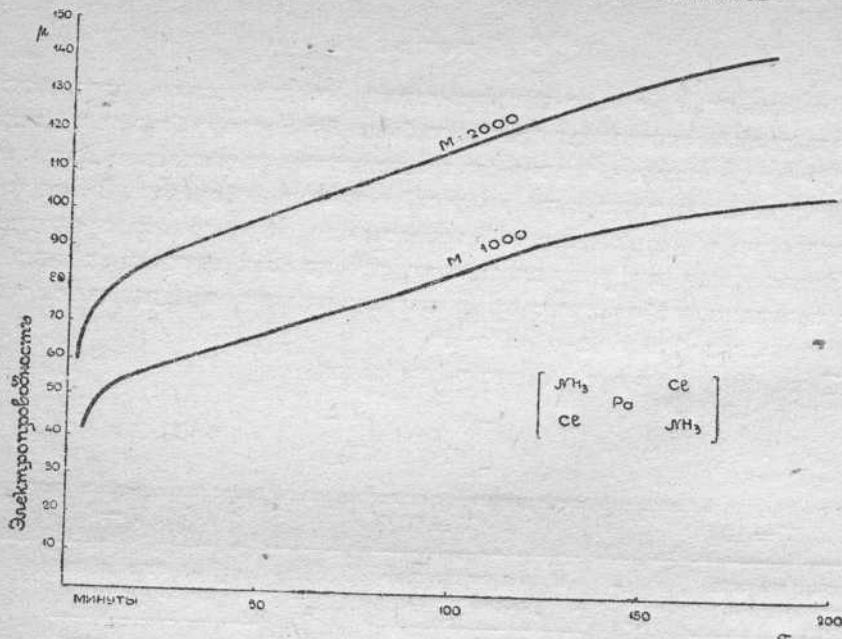
По аналогии с соответствующими соединениями двувалентной платины, диаммины палладия должны были бы вести себя, как неэлектролиты. Однако, мы знаем, что и в случае платины практическая "неэлектролитность" наблюдается только в первый момент растворения. Затем наступает гидролиз, обусловливающий возрастание цифр электропроводности.

Приводимые цифры показывают, что из всех изученных нами диамминов палладия требования теории приблизительно оправдываются только в случае палладо-диаммин-оксалата.

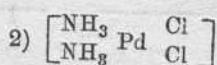
Нами получены следующие результаты:



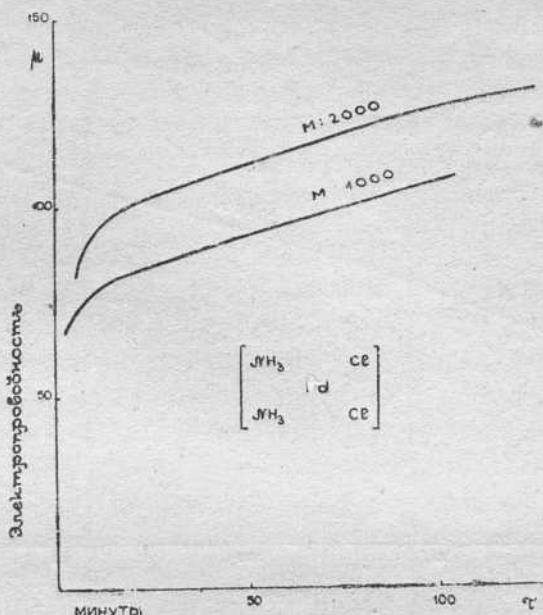
V = 1000			V = 2000			V = 4000		
время от начала растворения			время от начала растворения			время от начала растворения		
час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.
4	80	41.7	2	—	60.4	4	—	82.8
5	80	48.6	3	80	67.6	5	10	92.4
6	80	49.6	6	10	78.4	6	10	96.6
7	80	50.7	7	15	78.8	7	50	100.0
8	45	52.6	8	15	77.8	9	—	101.6
10	—	58.6	10	—	79.2	11	10	105.2
11	—	58.9	12	—	82.6	17	—	110.8
13	80	54.1	21	10	83.4	22	—	113.6
19	—	55.8	24	30	87.2	32	—	119.2
25	10	57.5	30	30	90.2	52	30	131.4
29	30	60.2	47	—	95.6	60	—	138.7
33	80	61.7	62	—	104.4	70	—	141.6
43	80	64.3	80	30	108.8	90	30	148.8
87	45	78.8	91	—	114.6	105	—	155.8
112	—	90.6	101	—	117.0	140	—	162.8
155	80	99.0	122	—	123.2	155	30	166.4
188	80	104.0	134	80	130.0	19	—	200.0
288	—	121.0	18	15	170.2	20	—	200.0
19	30	—	140.9	19	15	178.6	21	82
28	—	—	140.9	20	15	178.6	—	200.0
			49	15	190.6			
			70	25	200.6			
			120		200.6			



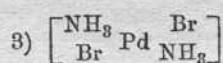
Фиг. 1.



V = 1000			V = 2000			V = 4000		
время от начала растворения			время от начала растворения			время от начала растворения		
час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.
2	40	68.1	5	15	82.1	6	30	100.6
5	20	70.6	6	50	86.4	7	30	104.0
6	20	75.3	7	16	92.4	8	40	106.6
8	40	77.5	10	30	93.2	10	—	106.9
9	30	78.4	11	45	98.8	12	30	108.2
10	30	79.4	14	45	95.4	16	50	108.8
13	20	81.0	19	30	100.2	25	80	110.0
16	20	82.1	26	—	102.6			
20	55	88.1	84	10	106.1			
24	40	85.0	49	45	111.4			
30	22	86.1	63	45	115.4			
40	15	90.1	79	30	122.2			
65	30	97.6	110	—	129.6			
84	35	102.4	126	—	131.4			
96	50	106.0	156	—	136.1			
17	54	—	170	—	137.0			
20	—	189.6	18	27	—	165.2		
			22	11	—	170.8		
			24	—	—	170.9		
			96	18	—	199.6		

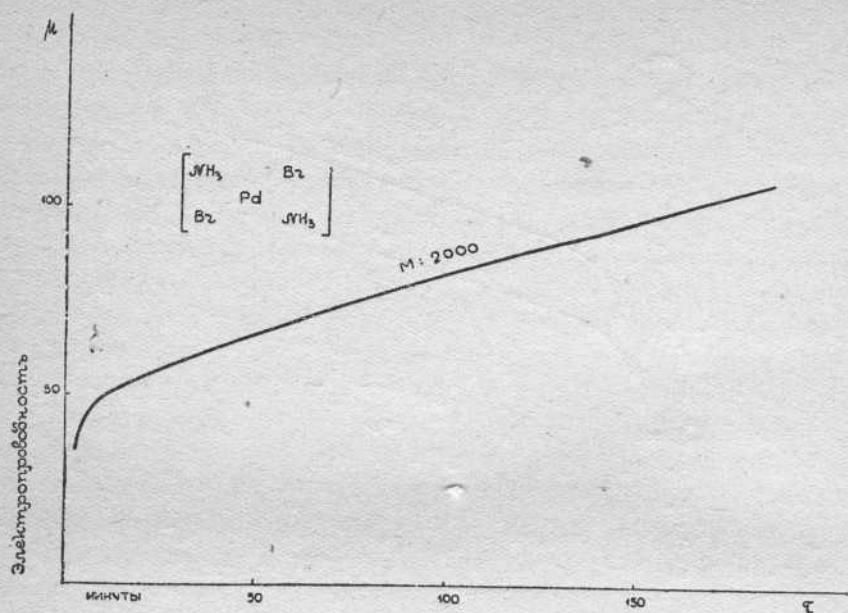


Фиг. 2.

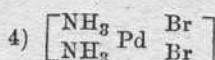


V = 200

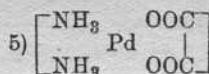
Время от начала растворения			μ	Время от начала растворения			μ
час.	мин.	сек.		час.	мин.	сек.	
2	—		35.4		49	—	65.2
3	50		39.2		65	80	71.5
4	80		43.2		88	30	79.4
6	10		45.4		106	40	83.3
9	80		50.2		120	45	88.8
11	50		51.2		130	15	90.6
15	80		53.8		166	30	102.0
20	45		54.6		180	—	106.6
27	40		57.0	20	15	—	143.4 Осадок
31	15		59.0	25	—	—	145.8
40	15		61.2	50	15	—	156.2



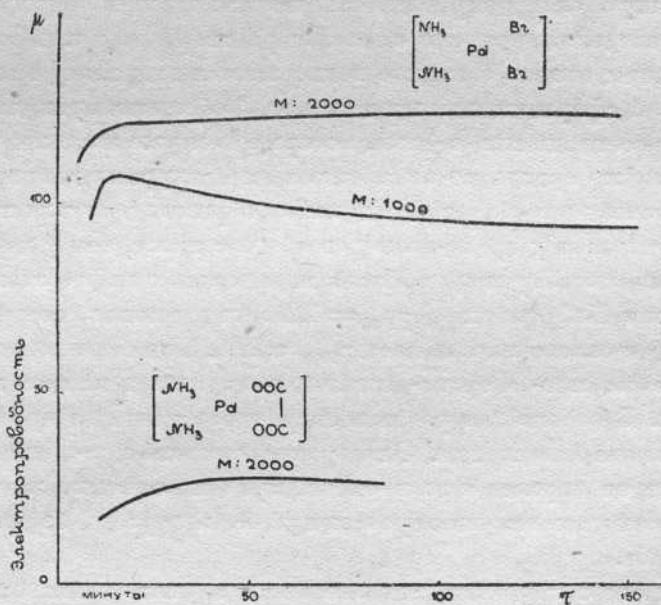
Фиг. 3.



V = 500			V = 1000			V = 2000			V = 4000				
время от нач. растворения			время от нач. растворения			время от нач. растворения			время от нач. растворения				
час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.		
4	—	87.5	8	—	95.6	5	—	110.6	5	45	133.0		
5	—	88.6	9	30	105.1	6	—	118.8	7	—	140.0		
6	—	90.5	11	—	105.1	35	—	120.8	8	—	140.8		
7	20	88.4	18	30	106.9	19	20	—	180.1	9	45	144.2	
10	—	87.5	20	—	106.8					10	45	144.6	
16	30	88.7	23	45	104.0					13	—	144.8	
22	30	82.1	42	—	102.2					15	—	144.8	
29	15	79.1	52	—	100.2					19	—	144.4	
35	—	78.8	62	—	98.6					27	—	144.8	
45	—	76.1	74	—	98.2					40	30	146.4	
54	80	74.0	88	—	97.1					51	—	147.2	
65	—	73.0	95	—	96.4					95	—	150.5	
73	80	72.2	97	—	95.8					143	—	152.5	
84	—	71.0	109	—	95.1					16	34	—	180.4
101	45	70.9	120	—	95.0					18	5	—	180.4
			124	—	94.6								
			130	—	94.5								
			136	—	94.6								
			150	—	94.6								



V = 1000			V = 2000			V = 4000		
время от начала растворения		μ	время от начала растворения		μ	время от начала растворения		μ
час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.	час.	мин.	сек.
	7	45	10.14			16.74		
	11	45	14.61	10	—	19.54	9	—
	13	45	15.96	15	30	26.98	10	—
	16	—	15.94	27	—	36.0	16	—
	17	45	17.81				16	—
	24	—	18.88				—	—
	32	34	20.31				—	—
	54	15	24.21				—	—
120	—	—	29.5				—	—



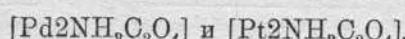
Фиг. 4.

Сопоставляя полученный нами цифровой материал, иллюстрирующий электропроводность водных растворов палладодиамминов, нужно отметить следующее:

1) Все исследованные нами диаммины, существующие вести себя как неэлектролиты, на самом деле показывают значительную электропро-

водность, растущую во времени и несомненно обусловленную быстро прогрессирующим гидролизом. Наиболее близким к типичному неэлектролиту оказывается палладодиамминоксалат. Это обстоятельство бесспорно следует отнести за счет стабилизирующего влияния циклической группировки, уже давно констатированного на соединениях кобальта и платины.

Если, однако, сравнить величины электропроводности для



то и в этом случае ясно видна большая прочность платиновых комплексов по сравнению с палладиевыми. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ показывает $\mu_{1000} = 2.44 \text{ mho}$ причем эта величина почти не меняется во времени.

2) Обращает на себя внимание резкое различие электропроводности, цис- и транс-изомеров. Это обстоятельство является лишним подтверждением наличия у соединений двувалентного палладия геометрической изомерии. До сих пор мы знали, что изомерные диаммин-хлориды и бромиды палладия различаются по окраске, кристаллической форме, растворимости и по отношению к KJ и HCl. Теперь можно дополнить их характеристику различием молекулярной электропроводности. При этом упомянутое различие очень характерно: цис-изомеры показывают значительно большую электропроводность, нежели транс-изомеры при тех же условиях разведения, времени от начала растворения и т. п. Это означает, что цис-изомеры скорее и полнее подвергаются гидролизу с вытеснением из внутренней сферы кислотных остатков. Любопытно сравнить имеющие здесь место соотношения с теми, которые нам уже знакомы на платине. Насколько можно судить по имеющимся литературным данным, на соединениях платины дело обстоит следующим образом: начальные цифры электропроводности у транс-изомеров обычно выше, чем у цис-производных. Так, согласно Вернеру и Миолати, начальная цифра электропроводности для соли Пейроне (цис) $\mu_{1000} = 1.2$, между тем как соответствующий транс-изомер с самого начала дает $\mu_{1000} = 22.4$. Подобные же соотношения наблюдаются на цис- и транс-диамминдинитритах и на цис- и транс-нитрохлоридах. В отношении роста электропроводности во времени наблюдаются обратные отношения. Электропроводность цис-изомеров гораздо круче и быстрее нарастает во времени, причем конечные значения электропроводности для цис-изомеров могут быть гораздо больше, чем для транс-изомеров.

Drew и его сотрудники недавно вновь изучали электропроводность изомеров состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и получили следующие результаты:

транс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$					
Время от начала растворения t (в мин.)	0	62	181	174	2752
μ_{2866}	17.0	21.0	26.1	32.7	89.8
μ_{1224}	7.5	9.0	11.2	14.1	38.7
цис $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$					
t	0	66	193	1997	
μ_{1224}	7.7	14.4	36.8	86.0	

Картина явлений, наблюденных Drew с сотрудниками, совершенно аналогична наблюденной нами на соединениях палладия.

Как Drew на платине, так и мы на палладии, отмечаем большую электропроводность цис-изомеров по сравнению с соответствующими транс-соединениями.

Что касается начальных цифр (для $t=0$ мин.), Drew находит их путем экстраполяции практически равными для обоих геометрических изомеров $[Pt2NH_3Cl_2]$. Принимая во внимание данные Вернера и Миолати, Чугаева и Владимирова, а также Черняева и Хорунженкова и не имея оснований сомневаться в правильности измерений английских авторов, мы должны взять под сомнение возможность в данном случае находить начальные цифры путем простой экстраполяции. Ввиду этого, мы сами не прибегали к этому приему. Мы можем утверждать, что в условиях наших измерений цис-изомеры показывают большую электропроводность, чем транс-изомеры, а также что совершенно аналогичная картина имеет место для соединений платины. Что касается начальных цифр (при $t=0$ мин.), то мы их для палладия не имеем, ибо для растворения соли требуется 3—4 минуты, а за это время соль уже успевает заметно гидролизоваться.

3) Транс-бромид $[Pd2NH_3Br_2]$ показывает меньшую электропроводность, чем транс-хлорид $[Pd2NH_3Cl_2]$. Здесь, стало быть, соотношения аналогичны наблюдаемым при сравнении $K_2[PdBr_4]$ и $K_2[PdCl_4]$. Эти факты можно объяснить тем, что обладающий большей поляризуемостью ион брома удерживается в неионогенном сочетании с центральным ионом прочнее, чем слабее поляризующийся ион хлора.

4) То обстоятельство, что цис-бромид $[Pd2NH_3Br_2]$ обнаруживает *ceteris paribus* большую электропроводность, чем цис-хлорид $[Pd2NH_3Cl_2]$, находится, на первый взгляд, в противоречии с только что высказанным положением, связывающим прочность комплексной связи с поляризуемостью кислотного остатка. Однако это противоречие только кажущееся.

Цис-бромид, вообще, ведет себя аномально. При малых разведениях ($V=500$ и $V=1000$) его электропроводность во времени ведет себя очень своеобразно, а именно она сначала несколько возрастает, а затем начинает постепенно падать.

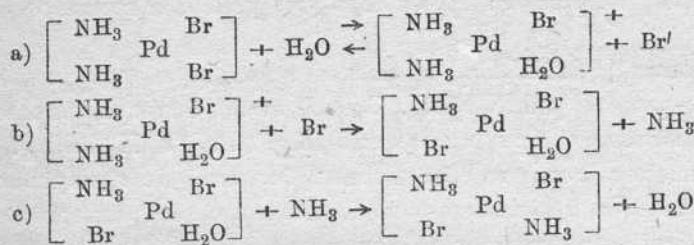
Уже при ранее опубликованных измерениях растворимости цис-бромида $[Pd2NH_3Br_2]$ нами было обнаружено, что растворимость этой соли также быстро убывает во времени, приближаясь в конце-концов к растворимости транс-изомера.

Поставленные в последнее время дополнительные опыты по изучению этого явления позволяют с полной уверенностью говорить об идущей в растворе цис-бромида $[Pd2NH_3Br_2]$ изомеризации в соответствующий транс-продукт. В частности, нами были произведены следующие опыты: свеже-приготовленный цис-бромид $[Pd2NH_3Br_2]$ был сразу же отсосан, промыт спиртом и эфиром и проанализирован. Анализ дал теоретический

процент палладия. Свежий препарат давал резкую цис-реакцию с иодистым калием. Часть этого препарата была немедленнопущена на определение растворимости и дала цифру, равную 0.261%. Другая часть этого же препарата была на двое суток оставлена в стаканчике под дестиллированной водой. По истечении этого срока вещества было отсосано, промыто спиртом и эфиром, испытано по отношению к КJ и проанализировано. С КJ были обнаружены только следы цис-реакции. Состав вещества остался неизмененным. Определения растворимости этого постоянного под водой препарата дало цифру, отвечающую транс-бромиду, а именно 0.046%.

Основываясь на этих данных, мы можем истолковывать снижение электропроводности цис-бромида во времени как результат изомеризации цис-бромида в транс бромид, электропроводность которого меньше. Процесс изомеризации в концентрированных растворах, повидимому, течет значительно быстрее, чем в разбавленных, что является понятным с точки зрения закона действующих масс.

Механизм изомеризации можно представить себе следующим образом



Этот механизм предполагает промежуточное образование в растворе некоторого количества свободного аммиака, который, гидратируясь, может, со своей стороны, несколько увеличить цифру электропроводности. Прямой опыт с реагентом Несслера показал, что водный раствор цис-бромида, в противоположность транс-бромиду, а также цис- и транс-хлориду, уже на холодае даёт положительную реакцию на NH_3 . Транс- [$\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Br}_2$] и транс- [$\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$] дают эту реакцию только после кипячения. Цис- [$\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$] — после нагревания на водяной бане.

Приведенные данные ясно показывают, что аномально-высокая электропроводность цис-бромида по сравнению с цис-хлоридом объясняется отщеплением от комплекса свободного аммиака, снижение же электропроводности во времени объясняется переходом в транс-изомер.

Что касается цис-диаммин-хлорида $\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$, то одним из нас уже было указано ранее на то, что он тоже способен изомеризоваться в соответствующую транс-форму. Однако этот процесс протекает значительно медленнее и повидимому этим объясняется отсутствие в данном случае спадания электропроводности во времени.

Теория транс-влияния в применении к соединениям двухвалентного палладия. Целый ряд отмеченных нами в этой

работе особенностей электропроводности комплексов двухвалентного палладия, явления изомеризации цис-диамминов в транс-изомеры, а также ранее описанное характерное химическое различие цис- и транс-продуктов по отношению к КJ и HCl находят себе вполне удовлетворительное объяснение с точки зрения теории транс-влияния И. И. Черняева, развитой им преимущественно по отношению к соединениям платины.

Теория транс-влияния, как известно, принимает, что координированные группы, находящиеся в транс-положении к кислотным остаткам, оказываются лабилизованными, легче вступающими в реакции обменного разложения, замещения и т. д. На платине теория транс-влияния позволила объединить и вывести на единой основе ряд эмпирически установленных закономерностей (закономерность Пейроне, Иергенсена, Курнакова). Представлялось весьма вероятным, что к соединениям палладия ближайшего аналога платины, закономерность транс-влияния также окажется применимой. Проверить это до последнего времени, однако, было невозможно, так как для палладия не было известно геометрической изомерии и тем самым стереохимии палладия еще не существовала. Теперь, основываясь на наших работах, это сделать уже можно.

Цис-палладозаммины общего формулы $\begin{array}{c} a & Pd & x \\ a & & x \end{array}$ должны отличаться от

транс-палладозамминов $\begin{array}{c} x & a \\ a & Pd \\ a & x \end{array}$ гораздо большей лабильностью групп а. При этом, лабилизация групп а должна быть выражена тем сильнее, чем выше транс-влияние противолежащей кислой группы. Что касается связи между природой „трансвлияющего“ радикала и силой транс-влияния, то она, на основании ряда данных, повидимому, может быть сводима к поляризуемости кислотного остатка. Чем больше поляризуемость, измеряемая для одноатомных кислотных остатков их рефракцией, тем выше производимое транс-влияние.

Транс-влияние пода больше транс-влияния брома, а это последнее больше транс-влияния хлора. Для более сложных кислотных остатков типа NO₂, SCN, CN величина поляризуемости не может быть так просто найдена, как в вышеупомянутом случае, ибо рефракция этих сложных групп, как правило, не слагается аддитивно из рефракций входящих в их состав атомов. Тем не менее и для этих сложных кислотных групп относительная величина транс-влияния может быть определена экспериментально.

Возвращаясь к нашим соединениям, мы, стало быть, должны ожидать, что в случае цис-бромида аммиаки будут связаны с палладием менее прочно, чем в случае хлорида, что и находится в наилучшем согласии с вышеуказанными фактами.

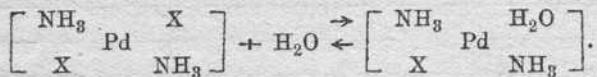
Теория транс-влияния с легкостью объясняет:

- 1) факт наличия в растворе цис-бромида свободного NH₃;
- 2) факт большей устойчивости цис-хлорида в этом отношении;

З) факт изомеризации цис-диамминов в транс-изомеры, а также то обстоятельство, что цис-бромид изомеризуется легче, чем цис-хлорид.

Действительно, при гидролизе палладозамминов (как цис- так и транс-строения) в растворе появляются свободные ионы брома.

В случае транс-изомеров процесс идет так:



В этом случае местом наименьшего сопротивления для вступления иона во внутреннюю сферу комплекса будет молекула воды, лабилизованная противолежащим остатком. Молекулы аммиака не лабилизованы, и замещение должно идти с гораздо большим трудом.

В случае цис-изомеров уравнения процесса уже были приведены выше.

В данном случае одна из молекул NH_3 лабилизована противолежащей кислой группой, связь ее сильно ослаблена, что и ведет к изомеризации; так как транс-влияние брома больше, чем у хлора, то естественно, что изомеризация легче идет в случае бромида.

Кроме того, теория транс-влияния объясняет меньшую устойчивость молекул аммиака в цис-палладозамминах, проявляющуюся в реакциях с KJ и HCl .

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1984 г.)