

И. И. ЧЕРНЯЕВ

РАБОТЫ ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

*Чтение памяти академика Л. В. Писаржевского 24 марта 1940 г.
Днепропетровск*

Крупные химики результатами своих работ всегда затрагивают области химии, очень удаленные от непосредственных тем их исследований. В моем выступлении мне хотелось бы оттенить те незримые связи, которые существуют между моими работами по химии платины и работами Льва Владимировича Писаржевского. Разумеется, связи эти могут быть только идеяными, так как покойный никогда экспериментально не работал по вопросам строения платиновых комплексов.

Вероятно не всем известно, что уже первые выдающиеся работы Л. В. Писаржевского по перекисям оказали свое влияние на развитие теоретической мысли в области комплексных соединений. В своих возражениях А. Вернеру Иергенсен приводит результаты этих работ в качестве подтверждения правильности своих взглядов на строение комплексных соединений. Как известно, Иергенсен считал возможным перенести принципы теории строения органических соединений на область соединений комплексных. Однако, идеи Иергенсена были оставлены, нужно сказать, скорее из-за неудачной формы выражения, чем из-за их основной неправильности. Восторжествовала теория А. Вернера, но без дополнительных допущений она оказалась бессильной предсказать ход реакций замещения в непосредственной близости к центральному атому, во «внутренней сфере» по терминологии А. Вернера.

Несомненно, что для разрешения этого вопроса старая, всеми оставленная теория Иергенсена принципиально могла бы дать гораздо больше, чем теория А. Вернера.

Направление моих работ лежит в плоскости выяснения обстоятельств, сопровождающих процессы замещения ионов и молекул, образующих прочную, но все-таки способную к реакциям оболочку внутри центрального атома. Отнюдь не отвергая достижений гениальной теории Вернера, идеино я являюсь скорее последователем Иергенсена, для которого работы Льва Владимировича оказали в свое время столь ценную поддержку.

Прежде всего я должен выяснить свою точку зрения по вопросу о направленной валентности. Здесь возможны две (вернее, даже три) точки зрения.

По первой точке зрения около атома, изолированного от всяких внешних воздействий, уже имеются предшествующие направления валентности. Эти направления, заранее определяя форму молекулы и ее состав, своим насыщением вызывают образование химического соединения. Схемой подобного рода часто пользуются органики для вывода возможных соединений углерода.

Вторая точка зрения, принадлежащая А. Вернеру, не признает такой концепции сродства по отдельным направлениям у атома, еще не вошед-

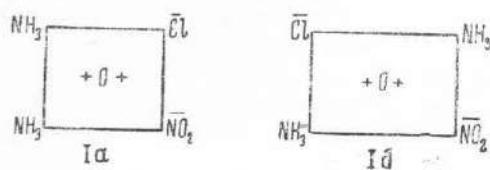
шего в химическое соединение, а принимает для такого атома совершенно равномерное «сферическое» распределение сродства, окружающего атом со всех сторон. Это симметрическое распределение сродства нарушается при образовании соединения; получается концентрация химических сил по направлениям, соединяющим центральный атом с окружающими его атомами, ионами или молекулами, и «единицы сродства» возникают уже после образования соединения, являясь не причиной образования соединения а скорее следствием.

Я стою на второй, вернеровской, точке зрения, строго обосновать которую, разумеется, возможно только для области образования истинных комплексных соединений. Оснований для этой точки зрения много, по главным — два. Во-первых, комплексные соединения суть соединения, образованные почти всегда положительно заряженным центральным атомом, а принимать для такого атома какое-то несимметрическое расположение электрического поля нет достаточных оснований. Гораздо вероятнее принять то распределение поля, которое было принято Косселеем и его последователями, а до Косселя А. Вернером. Вторая причина приятия симметрического поля около иона заключается в возможности нахождения закона взаимодействия между центральным атомом и окружающими его заместителями и проверки этого закона. В самом деле, с точки зрения А. Вернера форма молекулы создается во время его возникновения и определяется характером процессов, протекающих при образовании комплексного соединения. Так как форма молекулы комплексного соединения всегда строго определена, то эту определенность, несомненно, нужно рассматривать как следствие какого-то общего для всех комплексов взаимодействия аддендов с центральным атомом и друг с другом. Мои работы и были направлены на выяснение характера этого взаимодействия. В результате длинного ряда исследований оказалось, что есть один эффект очень общего характера, правда, далекий от обычных схем взаимодействия, но, на мой взгляд, доказывающий правильность вернеровской концепции непрерывного и симметричного распределения сродства около центрального атома. Должен оговориться, что в начале моей работы я был уверен, что характер взаимодействия во внутренней сфере должен быть таков, как с легкой руки Косселя и прочих его обычно и представляют. Центральный атом, заряженный положительно, должен принять отрицательные ионы и отрицательно заряженные концы диполей к себе, т. е. к центру молекулы, давая центростремительный эффект. Отрицательные внешние адденды, отталкиваясь друг от друга, дадут силы, направленные перпендикулярно этой центростремительной силе. Соотношение этих двух сил и дает прочные комплексы. Другими словами, я стоял на точке зрения Косселя—Магнуса. Правда, мне были известны факты из химии комплексных соединений платины, которые не совсем укладывались в эти схематические представления, но я рассматривал их как исключение, а не общее правило. Однако потом оказалось, что сил отталкивания аддентов я нигде не мог обнаружить, несмотря на их серьезные поиски, и та простейшая электростатическая схема, которую я привел выше, все время противоречила опытным данным.

Наоборот, процессы замещения во внутренней сфере, зависящие от характера связи аддента с центральным атомом, очень просто и точно передаются при допущении особого эффекта, названного мной транс-влиянием. Оно заключается в изменении характера связи, лежащей на другой стороне центрального атома против заместителя. Это изменение состоит в сообщении этой связи, пространственно наиболее удаленной, более полярного характера, вернее, в ослаблении атомного характера этой связи. Другими словами, реакционная способность центрального атома увеличивается на стороне, противоположной заместителю, и уменьшается на стороне, обращенной к этому заместителю.

Рассмотрим для иллюстрации простейший пример двух молекул комплексного соединения, не имеющего внешней сферы, отличающихся друг от друга только конфигурацией. Я имею в виду цис- и транс-изомеры соединения $[Pt(NH_3)_2NO_2Cl]$, расположение заместителей которого совершенно точно передается на рисунке, так как эти молекулы имеют плоскую форму.

Легко рассчитать, что отталкивательные силы для цис-соединения (принимая верность закона Кулона) будут в два раза больше, чем для транс-соединения, так как в транс-соединении отрицательные группы находятся на расстоянии в $\sqrt{2}$ раз большем, чем в цис-соединении. Осложняющее влияние внешней сферы отсутствует. Взаимодействие с аммиачными диполями может, понятно, осложнить взаимодействие отрицательных зарядов, но вряд ли оно может в корне изменить соотношение сил. Опыт, однако, дает следующий результат: цис-нитрохлорид имеет типичный внутрисферный хлор, связанный более компактно, чем обычно. Этот нитрохлорид даже при нагревании с ляписом не дает мути хлористого серебра и перекристаллизовывается из водного аммиака, взятого в большом избытке. В первые минуты после растворения он дает электропроводность, равную 0.3 Ω ; при разбавлении в 1000 л эта электропроводность медленно возрастает при стоянии, не достигая предела за 2–3 суток стояния. При замене аммиака другими аминами не происходит сколь-нибудь заметного изменения характера связи хлора.



Фиг. 1.

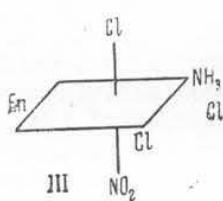
Второе соединение — транс-нитрохлорид ведет себя совершенно иначе. Хлор его замещается аммиаком, взятым в теоретическом количестве, с ляписом реакция осаждения хлористого серебра протекает совершенно количественно и с ионной скоростью. Наблюдается, следовательно, полная утрата обычных свойств внутрисферного хлора. Точное исследование электропроводности показало, что у транс-нитрохлорида происходит очень быстрая установка равновесия в растворе, причем при разбавлении в 1000 л электропроводность (молекулярная) достигает значения 40 Ω при температуре 25°. Эта величина представляет около 40% значения для обычного бинарного электролита, т. е. мы имеем какую-то промежуточную величину электропроводности, никак не укладывающуюся в рамки обычных границ. Кроме того, возрастание электропроводности с разбавлением и отсутствие возрастания ее со временем позволило вычислить константу диссоциации этой соли, и эта константа диссоциации оказалась того же порядка*, что и для уксусной кислоты и аммиака. Порядок величины этой константы почти не меняется, если один или оба аммиака заменить другими аминами.

Следовательно, был открыт класс своеобразных солей, диссоциирующих, как слабые кислоты; эти соли могут быть названы слабыми не только потому, что они мало диссоциируют, но также и потому, что они подчиняются закону Оствальда. Свойства этого класса солей, не вытекающие из классической теории А. Вернера, легко описываются, если принять, что поведение их хлора зависит от нитрогруппы, находящейся в транс-положении.

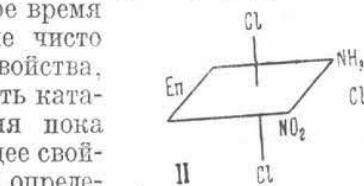
Исследование очень многих случаев реакций замещения и обмена привело к несомненному факту, что всегда эти реакции протекают гораздо легче, если место реакции лежит в транс-положении к нитрогруппе. Мало того, оказалось, что все электрические закономерности, найденные при исследовании процессов замещения в двувалентной платине Йергенсеном и другими исследователями, легко укладываются в закономерность транс-

влияния. Нужно было только предположить, что транс-влияние свойственно всякому иону (или молекуле), находящемуся в непосредственной связи с платиной. Разница заключается лишь в интенсивности этого влияния. В первом приближении можно принять, что отрицательно заряженные (кислые) группы обладают гораздо большим транс-влиянием, чем незаряженные молекулы. Следовательно, создается впечатление, что, несмотря на явное противоречие этого эффекта с классической электростатикой, все-таки это явление в корне имеет электронную природу.

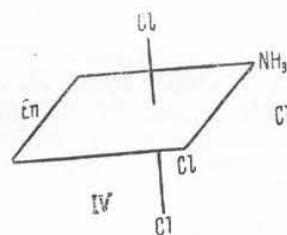
В работах Л. В. Писаржевского в свое время была высказана идея, что электрон, кроме чисто физических свойств, имеет и химические свойства, одним из которых является его способность катализировать химические реакции. Оставляя пока в стороне вопрос, почему это катализирующее свойство электрона имеет в молекуле строго определенное направление, можно сказать, что в химических процессах, происходящих во внутренней сфере, эта катализирующая способность электрона имеет большее значение, чем его заряд. В сущности явление транс-влияния есть явление катализа, отличающееся от обычного только тем, что оно локализовано во внутренней сфере комплексного соединения. Может быть, в явлении транс-влияния мы наблюдаем простейший, а потому и основной случай катализа.



Фиг. 3.



Фиг. 2.



Фиг. 4.

Чтобы подтвердить эту точку зрения, нужно было исследовать комплексные соединения четырехвалентной платины, отличающиеся от двувалентной совершенно другим строением внутренней сферы и координационным числом. Исследование процессов замещения во внутренней сфере показало, что принцип транс-влияния соблюдается для соединений четырехвалентной платины столь же строго, как и для двувалентной. Чтобы показать, каким образом был проверен принцип транс-влияния, ограничусь только одним примером получения и доказательства строения триамина состава $[PtEnNH_3NO_2Cl]Cl$. Было получено три изомера этого вещества (теория предвидит четыре).

Первый изомер строения получался простым окислением хлором двувалентного триамина $EnNH_3NO_2PtCl$ ($En = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ — этилендиамин). При восстановлении четырехвалентного триамина гладко получился обратно исходный двувалентный триамин, следовательно, реакция окисления-восстановления является обратимой. Уже одного наличия этой обратимости достаточно для того, чтобы приписать триамину изображенное выше на фиг. 2 строение II.

Второй изомер строения получается из трихлорида путем обработки его нитритом натрия. Если в этом трихлориде принцип транс-влияния оправдывается, то нитрогруппа должна занять положение III (фиг. 3), т. е. транс-положение относительно хлора. Опыт показал, что реакция практически нацело идет в этом направлении, и первого изомера не образуется совершенно.

Второй изомер отличается от первого, кроме разницы в химических реакциях, еще и способностью к оптической деятельности. Было осуществлено разделение его на оптические антиподы и экспериментально доказано, что он действительно вращает плоскость поляризации.

Третий изомер строения был получен действием аммиака на $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$.

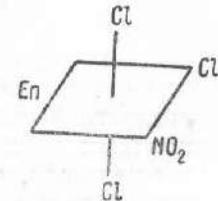
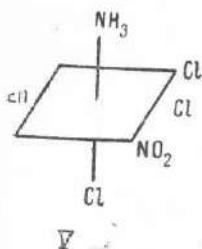
Единственным продуктом реакции должен был получиться триамин именно этого строения, что на опыте и было подтверждено. Этот триамин

оказался также оптически деятельным, но в отличие от второго изомера он имеет другой знак и величину вращения. Но самым интересным и ярким отличием третьего изомера от первого и второго изомеров оказалось различие в продуктах восстановления. Первые два изомера триамина дали при восстановлении отход двух кислых групп и образование двувалентного триамина. Третий триамин при восстановлении дал не триамин, а диамин по уравнению:



Процесс восстановления первых двух триаминов мог быть истолкован в обычных терминах электростатики как результат понижения заряда центрального атома на две единицы. Это понижение, естественно, сопровождается отходом двух отрицательно заряженных ионов из внутренней сферы. Уравнение восстановления последнего триамина нужно истолковывать как-то иначе. В свое время Л. В. Писаржевский показал, что всякий процесс восстановления нужно мыслить как присоединение электрона. Очевидно, что восстановление платины из четырехвалентной в двувалентную вовсе не является каким-то исключением из общего правила. В первом приближении можно принять, что вместо хлора в триамин встает электрон, тогда транс-заместитель становится подвижным и отходит во внешнюю сферу, причем этот отход должен быть совершенно не связан с химической его природой. Это положение об обязательном отходе двух транс-заместителей при восстановлении было доказано достаточно строго на других объектах и в настоящее время часто используется для доказательства геометрического строения комплексных соединений четырехвалентной платины. Даже в случае очень сложных комплексов никогда не было замечено никакой тенденции к изомеризации, что указывает на совершенно преобладающую роль этого катализитического эффекта при восстановлении платины из четырехвалентного состояния в двувалентное. Очевидно, процесс отщепления двух транс-заместителей идет при восстановлении платины настолько быстро, что молекула комплекса просто не успевает переместить свои остальные заместители и дать явление изомеризации.

Общность транс-влияния требует, чтобы и центральный атом обладал тем же свойством катализировать связи, находящиеся между атомами молекулы, присоединяющейся к нему. Это явление у аммиака, находящегося во внутренней сфере четырехвалентной платины, было замечено еще Клеве и вновь открыто Л. А. Чугаевым при исследовании пентаминов платины. Мне удалось экспериментально показать, что ослабление связи между азотом и водородом аммиака наблюдается не только у пентаминов, но свойственно и другим классам платиновых соединений. В случае аммиака это ослабление связи ведет к равновесному отщеплению от него иона-водорода, причем аммиак переходит в амидогруппу по уравнению:



Фиг. 6.



Внутрисферная вода дает совершенно аналогичное, издавна известное, явление отщепления иона водорода или акво-гидроксогидратацию по уравнению:



Количественная картина обоих явлений была дана А. А. Гринбергом на основании допущений теории Косселя, т. е. на основании расчета отталкиваемых сил между положительным зарядом центрального атома и протоном. С первого взгляда получается, как будто, противоречие между допущением существования транс-влияния, несогласуемого с чисто электростатическими взглядами, и возможностью производить расчеты равновесий, пользуясь, в сущности, законом Кулона.

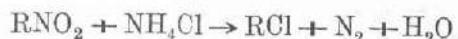
Однако в этом вопросе никакого противоречия нет. Очень возможно, что сперва, в силу транс-влияния, происходит переход гомеополярной связи между азотом и водородом аммиака в гетерополярную, т. е. водород аммиака приобретает подвижность, а приобретя эту подвижность, он начинает вести себя, как обычный ион водорода.

Исследования, проведенные мною в последнее время, показали, что в некоторых случаях вода, находящаяся во внутренней сфере, ведет себя аномально, обнаруживая слишком малую склонность к переходу в гидроксил. В этих случаях, как будто, возможно такое геометрическое положение воды во внутренней сфере, при котором водороды воды защищены от транс-влияния атома платины, и тогда, понятно, наступают аномалии. Что и в случае амидореакции наблюдается нечто подобное, показывает факт осложнения амидопревращения для соединений, содержащих одновременно этилендиамин и пиридин во внутренней сфере. У этих соединений нет настоящей амидореакции не потому, что в них содержатся только группы CNH_2 , (такие же группы содержат метиламин и этиламин), а метиламин и этиламиновые комплексы показывают настоящую амидореакцию. Разница в CNH_2 -группах этиламина и этилендиамина заключается, очевидно, главным образом в их различном стереохимическом положении. Раз это разное стереохимическое положение может вызвать громадную разницу в реагировании водорода, то нет причин, чтобы и в случае гидроксогидратации дело обстояло совершенно иначе.

Если бы процесс амидореакции заключался в чисто электростатическом взаимодействии краевых заместителей с центральным атомом, то мы бы должны были наблюдать повышение прочности связи отрицательно заряженных атомов, т. е., например, для группы NO_2 мы бы должны были наблюдать большую устойчивость кислорода в комплексно связанной нитрогруппе по сравнению со свободным ионом NO_2^- . Если процессу амидореакции предшествует явление транс-влияния, то должно наблюдаться ослабление связи кислорода внутрисферной нитрогруппы; и он должен быть подвижнее кислородов нитрит-иона.

Опыт показал, что нитрогруппа в комплексном соединении совершенно аналогична нитрогруппам в органических соединениях, т. е. она с величайшим трудом окисляется до нитратогруппы и чрезвычайно легко восстанавливается в амидогруппу. Реакция Зинина, столь характерная для нитро-соединений углерода, безоговорочно распространяется и на комплексные соединения. Очень легко, отбросив электростатические соображения и приняв за исходную точку рассуждений наличие только гомеополярных связей в внутренней сфере, увидеть ясное сходство между явлением повышения подвижности кислородов в нитрогруппе и водородов в аммиаке. Подтверждением подвижности кислородов может служить также и способ-

ность нитрогруппы, находящейся во внутренней сфере, легко реагировать с хлористым аммонием по уравнению:



Эта реакция, сходная с реакцией диазотирования в органической химии, свойственна комплексным соединениям не только платины, но и вообще всех металлов, дающих прочные нитросоединения. Она протекает довольно сложно. Для некоторых соединений приходится поднимать температуру выше 100° , вследствие чего наблюдаются процессы изомеризации; но в некоторых случаях возможно причину этой реакции свести точно так же к большой подвижности кислородов в нитрогруппе.

В том же транс-влиянии можно видеть причину как возникновения границы «внутренней сферы», так и ограничения числа заместителей, могущих находиться во внутренней сфере — координационного числа. Ясно, что если влияние центрального атома может привести к ослаблению самых настоящих химических связей в присоединяющейся молекуле, то тем более оно может сделать невозможным образование цепей из молекул, присоединяющихся к центральному атому.

Если придерживаться популярной в настоящее время дипольной гипотезы причин комплексообразования, то остается неясным факт стремления к присоединению к определенному месту центрального атома только одного диполя. Казалось бы, что поляризующее действие заряда центрального атома, увеличивающее дипольный момент присоединяющихся молекул, может увеличить их склонность к ассоциации. Очень трудно понять, почему наблюдается та эквивалентность между ионами и молекулами во внутренней сфере комплекса, которая является основой теории А. Вернера и представляет строго установленный экспериментальный факт. Должно было бы наблюдать также усложнение состава комплекса параллельно росту заряда центрального атома, так как больший заряд центрального атома вызовет большую поляризацию молекулы. Между тем даже очень сильно ассоциированные вещества никогда не дают присоединения двух или более молекул на одно координационное место. Можно принять как раз обратное положение: при комплексообразовании ассоциация, характерная для вещества в свободном состоянии, исчезает. Это положение А. Вернер охарактеризовал, как наличие границы «внутренней сферы», и объяснял тем, что молекулы, попадающие за пределы этой границы, не могут дать настоящей химической связи, а связываются «непрямой связью». С точки зрения гипотезы транс-влияния существование такой границы представить очень просто. Ассоциированная молекула, например $(\text{NH}_3)_2$, должна обязательно разорваться, так как соединяющая их связь должна лабилизоваться при приближении к атому платины из-за транс-влияния последнего, т. е. образование цепей, подобных тем, какие в свое время допускал Иергенсен, во внутренней сфере невозможно. Таким образом, получается естественное объяснение факту стремления центрального атома при образовании вокруг себя оболочки из молекул давать только мономолекулярный слой. Далее, допуская, что наиболее прочные комплексные соединения получаются лишь в том случае, когда транс-влияние внутрисферных заместителей будет вполне уравновешено, можно легко вывести преобладание комплексов с координационным числом, равным четырем и шести. Именно при этих числах получаются фигуры, характерные для комплексных соединений, — квадрат и октаэдр, — и стремление к симметрии, столь характерное для молекулы, находит свое объяснение все в том же транс-влиянии. Следует заметить, что принятие транс-влияния вовсе не исключает возможности соединения между двумя внутренними сферами, заполненными в вернеровском смысле. Однако можно заранее утверждать, что такое

соединение будет легко распадаться на составные части. Очень часто такие соединения возникают в достаточно разбавленных растворах, где, казалось бы, полная диссоциация должна была мешать соединению ионов, имеющих один и тот же знак заряда. Эти соединения чрезвычайно затрудняют как получение комплексных соединений в химически чистом виде, так и очистку (аффинаж) платиновых металлов. Они похожи по разнообразию типов и разнице в степени прочности на гидраты и другие сольватного типа соединения и пока что ускользают от какой-либо общей теории. Не удается предсказать ни их состава, ни даже случаев возможности их образования. Удивительно, что они иногда образуются между одноименными ионами в разбавленных растворах.

Итак, рассмотрение достаточно разнообразных реакций приводит к заключению, что фактов, противоречащих принятой гипотезе, как-то не находится, но подтверждения этому положению мы находим во многих случаях.

Переходя к вопросу причин возникновения транс-влияния, остановлюсь на работах, внесших какие-то новые черты в наше понимание этого эффекта. Прежде всего можно было думать, что причина транс-влияния кроется в какой-то неравнозначности связей атома платины. А. М. Рубинштейн установил, что этой неравнозначности связей нет, и в четырехвалентной платине мы имеем с химической стороны полную симметрию. Тот октаэдр, посредством которого А. Вернер изображал явления изомерии комплексных соединений, является действительно октаэдром, а не менее симметричной фигурой, только похожей на октаэдр. Показано это было путем исследования действия пиридина на соединения четырехвалентной платины. Так как изучение процессов замещения во внутренней сфере двувалентной платины показало, что с химической стороны эта сфера является правильным квадратом, то можно было ожидать, что при переходе этого квадрата в октаэдр четырехвалентной платины вновь возникающая координата будет чем-то отличаться от прежних. Удалось с несомненностью показать, что такой разницы нет, а напротив, все координаты в четырехвалентной платине равнозначны друг другу в смысле реакционной способности.

Очень любопытна история работ В. И. Горемыкина и А. Д. Гельман. Обе эти работы были предприняты с целью исследовать процесс окисления гидроксиламина (В. И. Горемыкин) и свойства этиленовых соединений платины (А. Д. Гельман). Ко времени начала этих работ уже накопилось достаточно доказательств реальности эффекта транс-влияния, и я думал при проведении этих тем не касаться вопроса о транс-влиянии. Оказалось, однако, что оно проявилось в этих работах совершенно неожиданно и с очень любопытной стороны. Предпринимая работу по окислению гидроксиламиновых соединений платины хлором, мы рассчитывали удобно заместить гидроксиламин ионом хлора и получить таким путем из легко доступных гидроксиламиновых соединений более трудно получаемые типы комплексных соединений четырехвалентной платины. Оказалось, однако, что воздействию хлора подвергается не только гидроксиламин, но и заместитель, находящийся к нему в транс-положении, т. е. вся координата, на конце которой находится молекула гидроксиламина. Реакция окисления гидроксиламина влечет за собой настолько сильное расщепление связи противоположной молекулы или иона, что они при обыкновенной температуре чрезвычайно легко замещаются на тот же хлор. Получается любопытный вывод, что не всегда процесс разрушения молекулы идет в том месте, где происходит ее окисление. Для объяснения этого отхода транс-заместителя ничего другого не остается, как принять наличие очень сильного транс-влияния у тех промежуточных нестойких продуктов, которые получаются при действии хлора на гидроксиламин. Было доказано, что при этом процессе страдает именно транс-заместитель, а цис-заместители ведут себя совершенно нормально. Оставалось неясным, почему эти проме-

жуточные продукты окисления должны дать аномально высокие значения транс-влияния. В настоящее время эта натяжка в объяснении экспериментов с гидроксиламиновыми соединениями устранена благодаря работам А. Д. Гельман над соединениями платины с ненасыщенными молекулами. Сейчас исследование этих соединений очень расширилось, поэтому я останавливаюсь только на первоначальных результатах, полученных для соединений платины с этиленом. Совершенно неожиданно этилен оказался молекулой, имеющей чрезвычайно высокое транс-влияние, гораздо более высокое, чем у всех известных в этом отношении кислых групп. Сначала такой результат внес некоторые сомнения насчет правильности мысли, что причиной транс-влияния является наличие свободного электрона. В первый момент было трудно представить, чтобы молекула, не только не имеющая заряда, но и не обладающая даже дипольным моментом, могла дать эффект больший, чем отрицательный ион. Последующие исследования показали, что этилен вовсе не является каким-то исключением, и все молекулы, обладающие двойной связью, дают тот же эффект. Кроме непредельных углеводородов повышенным транс-влиянием обладают окись азота и окись углерода. Очевидно, что единственным сходством этих молекул с непредельными углеводородами является их ненасыщенность.

В мою задачу не входит перечисление всех работ, произведенных с целью проверки принципа транс-влияния, а также и тех исследований, которые были проведены ранее другими авторами. Я могу только указать, что на основании всего имеющегося в моем распоряжении материала можно считать этот принцип твердо установленным и перейду к изложению вопроса о причинах возникновения этого парадоксального на первый взгляд эффекта. Так как вопрос о природе причины транс-влияния, по-моему, все-таки не может считаться окончательно установленным, то я просто изложу взгляды, пытающиеся объяснить транс-влияние в исторической последовательности.

Мои собственные соображения могут показаться мало убедительными, но ради полноты я позволю себе на них вкратце остановиться. Мне было совершенно ясно, что вывести этот эффект из той электростатики, которая господствовала в те времена во взглядах на строение молекул, совершенно немыслимо, и нужно было за основу взять какие-то другие соображения. Я принял, что транс-влияние вызвано не взаимодействием сил во внутренней сфере, а процессом трансформации энергии при соударении молекул. Ясно, что если при соударении не произойдет перехода их живой силы в какую-то другую форму энергии, поглощаемую внутри атомов или рассеиваемую в пространстве, то никакое образование молекулы невозможно. Нужно было только предположить, что при столкновении одного атома с другим упругий удар переходит в неупругий под влиянием третьего атома, находящегося в транс-положении к месту удара. В этом третьем атоме и происходит то поглощение энергии, которое нужно для образования связи. Если этот третий атом будет находиться под нулевым углом к точке удара, то удар будет более упругим, чем при отсутствии этого третьего атома, т. е. этот третий атом окажется связанным с ударяемым, независимо от существования между ними электрохимического взаимодействия. Решение это может показаться нарочито созданным для объяснения явления транс-влияния, но оно любопытно тем, что в области химии комплексов можно обойтись без представления о «взаимодействии», выведенного из наблюдений над макроскопическими явлениями, и принять, что между атомами, молекулами и электронами появляется какая-то связь только в случае наличия третьего тела. Получается довольно любопытное представление о процессах внутримолекулярного и внутриатомного мира, может быть близкое к действительности, но с трудом поддающееся количественной обработке. Получается «бессильная» схема явлений, считающая, что притяжения и отталкивания, принимающиеся обычно за причину явлений

внутри молекулы, на самом деле являются следствием процесса передачи энергии и реального значения не имеют. В зависимости от относительного положения эти притяжения и отталкивания могут исчезать, переходить одно в другое, и можно не слишком поражаться, если иногда получается противоречие опыта с электростатикой.

Интересная попытка обойти это противоречие была сделана А. А. Гринбергом и одновременно Б. В. Некрасовым. Так как их рассуждения приблизительно сходятся, то я рассмотрю их совместно. Они принимают, что явление транс-влияния зависит от поляризации положительного центрального иона, вызываемого отрицательным зарядом иона, с ним связанного. Происходит перемещение отрицательного заряда на сторону центрального иона, обращенную к транс-заместителю связи. С точки зрения электростатики все правильно, но мне кажется, что это объяснение уязвимо в двух отношениях. Первое заключается в том, что сдвижение электронов к отрицательному иону должно способствовать возникновению большей гомеополярности связи, а так как комплексная связь, несомненно, состоит из полярной и неполярной связей, наложенных друг на друга, то усиление неполярного члена должно вызвать не ослабление связи, а упрочнение. Второе состоит в том, что трудно себе представить, чтобы диполи могли вызвать поляризацию центрального иона большую, чем отрицательный ион. На опыте же теперь можно совершенно категорически заявить, получается для ненасыщенных молекул очень большое транс-влияние, далеко превышающее транс-влияние ионов, причем очень часто эти молекулы совсем не имеют дипольного момента. Наконец, как мне кажется, более вероятно, что транс-влияние является гораздо более общим явлением, чем мы сейчас можем предположить. В очень многих случаях нельзя доказать его наличия просто потому, что мы не в состоянии определить точное стереохимическое течение реакции, не имея возможности точно определить положение атомов в пространстве.

На несколько другую точку зрения встал А. М. Жарновский в своей диссертации. Он считает, что транс-влияние является следствием законов волновой механики. Принципиально он, вероятно, прав, так как по волново-механическим представлениям связь осуществляется за счет потери живой силы электрона, а не только за счет электростатического взаимодействия. Форма, в которой выражена мысль А. М. Жарновского, однако допускает некоторые сомнения и, может быть, если этот вопрос проработать несколько глубже, удастся истолковать эффект транс-влияния в терминах волново-механических представлений. Приведу еще одну попытку представить причину транс-влияния, принадлежащую А. Д. Гельман. Эта попытка ограничивается, правда, случаями соединений платины с пена-сыщенными молекулами, но она любопытна тем, что на ее основании можно предсказать возможные случаи возникновения аномально больших значений этого эффекта. Основываясь на допущении, что причиной присоединения ненасыщенных молекул является также ненасыщенность центрального атома, А. Д. Гельман принимает, что в этого типа соединениях получается особого рода связь, где донором является платина. Отдавая свои электроны заместителю, платина создает большую концентрацию электронов на месте связи, и эти электроны дают аномально высокое транс-влияние. Подобные же соотношения должны получиться и из тиосоединений: тиомочевины, меркаптанов, тиоэфиров, тиосульфата; действительно эти соединения как будто обладают большим транс-влиянием. Таким образом, оказывается возможным найти для всех этих случаев одну причину и выделить их в особый класс, объединяющий соединения, с первого взгляда не аналогичные.

С другой стороны, причиной высокого транс-влияния этих соединений оказывается то же самое катализитическое действие электронов, которое

в свое время выдвигал Л. В. Писаржевский. Очень показательно, что идеи покойного ученого находят подтверждение и приносят пользу даже в таких областях, отдаленных от широких путей химической мысли, как химия платиновых металлов. Даже легкий контакт с областями, не имеющими прямой связи с областью экспериментального исследования, является очень существенной помощью для исследователя, и для меня всегда было большой поддержкой сознание, что мои работы каким-то образом согласуются с взглядами покойного академика Льва Владимировича Писаржевского.