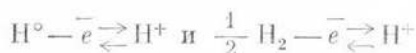
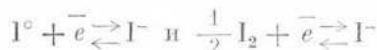


Средняя разность $\mathcal{E}_0 - E_0$, представляющая собой абсолютный окислительно-восстановительный потенциал водородной системы, равна 3,82, т. е. она совпадает с величиной, найденной Гэрни. Эти данные дают возможность построить шкалу абсолютных потенциалов обратимых окислительно-восстановительных систем, что и было сделано Гэрни, а также А. Н. Терениным в его книге «Фотохимия красителей». Естественно, что по этой шкале величины \mathcal{E}_0 для систем:



а также для систем:



будут отличаться друг от друга на $\frac{1}{2}D_{\text{H}_2}$ и $\frac{1}{2}D_{\text{I}_2}$, где D_{H_2} и D_{I_2} — энергии диссоциации молекул H_2 и I_2 .

Величина \mathcal{E}_0 для водородной системы определена весьма ориентировочно и на ней пока еще нельзя строить серьезных расчетов. Но когда она, в чем сомневаться нельзя, будет найдена с достаточной точностью, то перед нами откроется принципиальная возможность определения энергий связи аддендов с центральным атомом, ясная из следующего примера. Представим себе систему, состоящую из газообразных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Абсолютный окислительно-восстановительный потенциал этой системы, т. е. энергия отрыва электрона от иона-восстановителя, будет равен третьему потенциалу ионизации атома Fe. Возьмем далее систему, состоящую из растворенных ионов, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Зная теплоты гидратации этих ионов и значение \mathcal{E}_0 для растворенной системы, найдем абсолютный окислительно-восстановительный потенциал этой системы в газообразном состоянии, а сравнив его с соответствующей величиной для свободных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , мы сможем определить энергию связи адденда с центральным атомом, т. е. количественную характеристику изменения валентности в процессе комплексообразования, поскольку этот процесс является процессом окислительно-восстановительным. Следует отметить, что термохимические расчеты величин, характеризующих свойства комплексных соединений, произведенные К. Б. Яцимирским, значительно приблизили реальную возможность осуществления такого пути.

Степень ковалентности связи, т. е. степень взаимного окисления центрального атома и адденда, и связанная с ней величина трансвлияния смогут при этом получить количественную характеристику, и таким образом может быть решен вопрос, о котором говорили И. И. Черняев и М. М. Якшин. И. И. Черняев отметил, что трансвлияние есть понятие надвалентное, ибо его величину нельзя характеризовать в терминах обычной валентности, потому что тогда для каждого значения величины трансвлияния надо было бы давать свою особую валентность.

Мне кажется, что этот путь может привести нас к решению основной проблемы — количественной характеристике величины трансвлияния.

А. В. Аблов (Кишинев)

Закономерность трансвлияния, открытая И. И. Черняевым на соединениях двухвалентной платины, обобщила данные опыта, позволила предсказывать химическое поведение этих соединений и намечать пути синтеза новых соединений. Эта закономерность была распространена И. И. Черняевым на соединения четырехвалентной платины, где она также оправдалась и дала столь же плодотворные результаты.

Блестящим подтверждением закономерности трансвлияния являются синтезы многозамещенных соединений двухвалентной и особенно четырехвалентной платины, осуществленные в ИОНХ АН СССР.

В докладе и выступлениях на этом совещании очень мало касались, однако, химии комплексных соединений других металлов. Отмечалось, что явление трансвлияния имеет место и у других металлов, но экспериментальных данных было приведено мало и они не вполне убедительны.

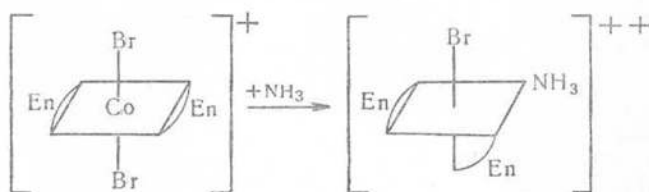
Причина этого кроется в следующем. Необходимым условием изучения трансвлияния химическими методами является перевод исследуемого соединения в раствор, на практике чаще всего водный, и действие на него различными реактивами.

При этих условиях у соединений двухвалентной и четырехвалентной платины пространственная конфигурация координированных групп не изменяется. Например, цис-дихлордиамминплатина не переходит в транс-диаммин и обратно. Это указывает на прочность связей между платиной и координированными атомами. В этом отношении химия платины напоминает органическую химию.

У комплексных соединений трехвалентного кобальта мы не наблюдаем такой исключительной устойчивости. Часто уже при растворении в воде происходит изомеризация одного геометрического изомера в другой. Например, цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в водном растворе быстро изомеризуется в транс-хлорид; одновременно имеет место гидратация и в растворе устанавливается равновесие между несколькими соединениями.

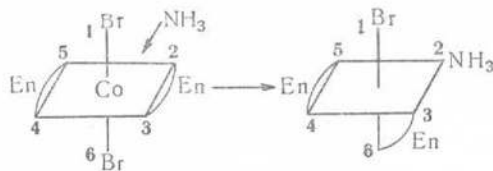
Более прочны этилендиаминовые производные, но и они в водном растворе довольно быстро претерпевают изомеризацию, что приводит к равновесию цис- и транс-изомеров. Это явление было доказано, например, спектрофотометрически А. Е. Успенским и К. Чибисовым. Было показано, что процесс усложняется явлением гидратации.

При реакциях замещения, вытеснения и внедрения пространственная конфигурация в комплексных солях кобальта очень часто претерпевает изменение. Например, если действовать концентрированным аммиаком на транс- $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]\text{Br}$, то вместо ожидаемого транс-изомера бромида бромсамминдиэтилендиаминкобальта получается цис-изомер:



Эти и подобные им явления очень осложняют изучение комплексных соединений трехвалентного кобальта.

Вернер пытался дать объяснение механизму реакций замещения у комплексных соединений, предполагая, что центральный атом притягивает находящиеся во внешней сфере группы или молекулы, причем действие притягивающей силы по определенным направлениям проявляется сильнее, чем по другим. Вытесняется атом или группа наиболее слабо связанные. В приведенном выше примере таким атомом является бром. Взаимодействие аммиака с ионом $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]^+$ по Вернеру объясняется следующим образом:



В направлении, указанном стрелкой, притягивающее действие кобальта является более привилегированным; молекула аммиака втягивается в этом направлении, но при этом ослабевает связь кобальта с бромом в положении 6. Однако аммиак не занимает место брома (6); освободившееся место занимает NH_2 -группа молекулы этилендиамина, которая поворачивается, причем освобождается место 2, которое и занимает предыдущая молекула аммиака.

Мне кажется, что представление Вернера о направленной притягивающей силе совершенно излишне. Оно не помогает предсказать ход реакции, не согласуется с координационной теорией и с представлением о шести направленных ковалентных связях у кобальта.

Приведенная реакция прекрасно объясняется, если учесть, как этого требует закономерность трансвлияния, что связь по координате $\text{Br} - \text{Br}$ является ослабленной. При добавлении концентрированного аммиака к празеосоли бром в положении 6 отщепляется, но освободившееся место захватывает NH_2 -группа этилендиамина.

Разница в поведении соединений трехвалентного кобальта и четырехвалентной платины заключается в том, что у последних реактив (NH_3 , ионы, даже вода), т. е. группы-пришельцы выталкивают группу, находящуюся в транс-положении, и занимают ее место, а у трехвалентного кобальта этот пришелец не всегда успевает занять освободившееся место, которое перехватывается группой или молекулой, находящейся во внутренней сфере кобальта, в данном случае этилендиамином, и внедряющейся молекуле приходится занять оставшееся место.

Такое поведение комплексных соединений кобальта связано со слабой фиксацией в пространстве связей.

Закономерность трансвлияния, несомненно, распространяется на кобальт, но химическими методами ее трудно безупречно выявить, вследствие особенного поведения соединений кобальта в растворах. Г. Б. Бокций показал, что оптические следствия трансвлияния оправдываются у комплексных соединений кобальта в твердом состоянии. К. Б. Яцимирский показал, что геометрические изомеры различаются термодинамически. Кинетический же эффект (то, что мы определяем химическими методами) можно было бы изучить у соединений кобальта, если бы удалось иметь в плоскости более прочно связанные группы, неспособные к поворотам в пространстве.

Этилендиамин в данном случае оказывается не вполне удовлетворительным. Его связи с кобальтом являются слабыми для нашей цели. Два остатка диметилглиоксима находятся в одной плоскости в глиоксимах кобальта. Почему? Во-первых, невозможно получить соединение трехвалентного кобальта с одним остатком диметилглиоксима, всегда получается соединение с двумя ДН; во-вторых, соединение с тремя остатками диметилглиоксима Co_2D_3 не похоже на обычные неэлектролиты.

В никельдиметилглиоксиме две группы ДН находятся в одной плоскости и связаны водородной связью. Это придает комплексу большую прочность.

Такое же плоскостное положение двух остатков ДН, связанных водородной связью, надо принять и в глиоксимидах кобальта. Прямых доказательств в пользу этого у меня нет. Мы сейчас проверяем экспериментально это положение. Имеющиеся в литературе указания о пространственной конфигурации глиоксиминов кобальта противоречивы. Следует указать, что в аналогичных соединениях родия и иридия В. В. Лебединский и И. А. Федоров принимают, что остатки ДН не находятся в одной плоскости. Если в глиоксимидах кобальта остатки ДН действительно находятся в одной плоскости, то тогда кислые остатки занимают транс-положение. Исследовав скорость замещения этих остатков, можно было бы изучить трансвлияние на соединениях кобальта. Оно, судя по химическим данным, незначительно. Оптические исследования Г. Б. Бокки приводят к заключению, что трансвлияние у трехвалентного кобальта в несколько раз меньше, чем у двух- и четырехвалентной платины.

Я позволю себе сделать одно замечание, касающееся путей объяснения трансвлияния. Степень проявления поляризации у трехвалентного кобальта (иона Co^{+++}) должна лежать приблизительно посередине между степенью проявления поляризации у двухвалентной платины и четырехвалентной платины. Однако по имеющимся опытным данным трансвлияние у трехвалентного кобальта очень слабое. Отсюда вытекает, что поляризационные представления сами по себе не могут объяснить трансвлияние.

Но и сведение трансвлияния лишь к существованию направленных связей не позволяет объяснить разницу между поведением двухвалентной и четырехвалентной платины и трехвалентного кобальта. Существование направленных связей необходимо для проявления трансвлияния, но оно одно еще не объясняет этот эффект.

В трансвлиянии мы имеем форму движения, обязанную наличию не только наружных, внешних электронов, а всех или, по крайней мере, многих находящихся в атоме электронов.

Если бы химические явления были обусловлены только наружными электронами, то соединения трехвалентного хрома и трехвалентного кобальта были бы различны. Однако они очень часто похожи. В особенности это касается окраски: гексаммины хрома и кобальта — желтого цвета. То же относится и к хлоропентамминовым соединениям кобальта и хрома, у которых почти одинаковая окраска.

Л. М. Волштейн (Днепропетровск)

Закономерность трансвлияния И. И. Черняева является полноценным руководством к действию в блестящих работах советских химиков в области комплексных соединений двухвалентной и четырехвалентной платины. В меньшей степени трансвлияние выявлено у остальных металлов семейства платины. Для комплексных соединений металлов, не относящихся к семейству платины, еще нет или почти нет данных о проявлении трансвлияния. Существование взаимного влияния атомов в комплексных соединениях «неблагородных» металлов не вызывает сомнений. В принципе весьма вероятно и наличие у них влияния транс-заместителей, хотя формы его проявления могут быть и иными, чем у платины.

Отсутствие на сегодняшний день данных о трансвлиянии у «неблагородных» металлов является результатом недостаточной изученности стереохимии комплексных соединений всех металлов, кроме металлов платиновой группы и кобальта. Это вызвано относительной лабильностью связей и легкостью изомеризации большинства комплексных соединений неблагородных металлов.