

И. И. ЧЕРНЯЕВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ

«Очень важно, чтобы к выдвижению новых гипотез приступали только тогда, когда прежние более уже недостаточны для объяснения имеющихся вполне достоверных фактов».

А. М. Бутлеров

Опытные данные, накопившиеся к концу XIX века, позволили очень легко подойти к осуществлению синтеза соединений двухвалентной платины с тремя различными внутрисферными заместителями. Напомню путь синтеза, общий для хлоридов, бромидов и иодидов. Исходя из цисдиаминов формулы $[(A_1X)_2Pt]$, как правило легко получаемых взаимодействием хлороплатинита, бромоплатинита и иодоплатинита со свободными аминами, можно было перейти к цис-тетраминам типа $[(A_1A_2)_2Pt]X_2$, замещающая галогены в цис-диаминах на амины A_2 . Эти последние при обработке галоидоводородными кислотами (за исключением плавиковой) дают явление перекрестного расщепления, образуя диамины типа $[A_1A_2X_2Pt]$ (транс-конфигурации). Можно было, меняя природу аминов, получить произвольное число соединений, по своему составу соответствующих этой формуле, но не было способов ввести в молекулу третий амин, отличный по природе от первых двух, оставив в то же время в молекуле один галоген нетронутым. Взаимодействие с третьим амином иного состава всегда вызывало (вследствие обычно малой растворимости транс-диаминов) вступление во внутреннюю сферу еще двух молекул амина, а следовательно, образование соединения $[A_1A_2(A_3)_2Pt]X_2$ транс-типа. Таким образом, переход от диаминов к тетраминам не давал никакого увеличения разнообразия связей во внутренней сфере.

В 20-х годах текущего столетия вопрос о получении соединений двухвалентной платины с четырьмя различными заместителями приобрел обостренный теоретический интерес, вызванный следующими обстоятельствами: в 1911 г. А. Вернер, посредством разделения на оптически действительные антиподы этилендиаминовых производных кобальта, доказал правильность основных положений координационной теории комплексных соединений. Одновременно начал подвергаться довольно усиленному изучению вопрос об оптической деятельности соединений элементов, кроме углерода.

Не следует думать, что эти работы были вызваны простым стремлением к накоплению фактов. Разрабатывая эту область, нужно было решить два вопроса: первый — о возможности распространения положений стерео-

химии на все элементы периодической системы, с одновременным выяснением значения формы молекулы при химических превращениях, и второй — о существовании каких-либо ограничений в разнообразии атомов и радикалов, одновременно присутствующих в молекуле, что должно было ответить на вопрос, обладает ли центральный атом способностью насыщать все свои единицы валентности независимо одна от другой, или нет.

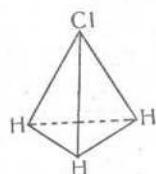
Этот последний вопрос был совершенно аналогичен проблеме взаимодействия радикалов в молекуле органического соединения, в свое время выдвинутой В. В. Марковниковым. Если принять существование такого влияния радикалов друг на друга, то возможны случаи, когда оно окажется настолько сильным, что нельзя будет осуществить комбинацию из произвольно взятых групп при одном и том же центральном атоме.

Обзор соединений углерода убеждает нас в том, что не все возможные по теории строения молекулы существуют в природе, а следовательно, есть какой-то общий закон взаимодействия (один, по выражению Марковникова), ограничивающий широкие возможности теории строения.

С другой стороны, в области неорганической химии неизвестно существование соединений типа CaClNO_3 , AlBrJNO_3 , $\text{ThClNO}_3\text{BrJ}$ и т. п., т. е. очень многих типов смешанных солей, существование которых казалось бы вполне естественным с точки зрения полной независимости единиц валентности.

Следовательно, возникла вполне законный вопрос: что мешает образованию солей такого типа — условия кристаллизации, т. е., говоря современным языком, законы образования кристаллических структур или какие-то внутримолекулярные взаимодействия между нитрогруппой и галогенами, или то и другое вместе? Короче говоря, исследование путей образования и поведения молекул с возможно более разнообразными заместителями позволяло подойти не только к вопросу химического определения формы, вернее, конфигурации молекулы, но и к вопросу о природе связи и внутримолекулярных взаимодействиях. Эти вопросы для комплексных соединений можно было решить более точно, чем в химии углерода, благодаря плоскостному расположению атомов в молекуле соединений двухвалентной платины.

В молекуле хлористого метила



при дальнейшем замещении водородов мы становимся перед принципиальной невозможностью различить все три атома водорода друг от друга. Такая возможность появляется только при усложнении углеродной молекулы, да и то четко осуществима только при наличии двойной связи (например с этиленом). Разумеется, при таком далеко не простом случае трудно поставить безупречные опыты по выяснению законов внутримолекулярного взаимодействия.

В соединениях двухвалентной платины, совершенно аналогичных хлористому метилу



благодаря плоской форме молекулы можно при помощи химических реакций отличить один хлор вmonoаммине от остальных двух, а в триаммине аммиак в транс-положении к хлору дает при своем замещении соединение, различимое по свойствам от соединения, получающегося при замещении одного из пары аммиаков, смежных с хлором. При этом имеют место две очень строго соблюдаемые правильности, открытые еще в прошлом столетии и проверенные в дальнейшем длительной работой с галогенидами двухвалентной платины. Эти две правильности являются одним из звеньев длинной цепи экспериментальных доказательств принципа трансвлияния, тем более убедительных, что опыты в этом направлении были поставлены разными авторами, с разных точек зрения и в разное время.

Первая правильность, всегда соблюданная для аммиака и аминов,—образование цис-диаминов при действии аммиака и соответственно аминов на monoамины (на опыте гораздо чаще действуют аминами на хлороплатиниты, но чтобы упростить изложение, я рассматриваю действие аминов на monoамины, так как конечный результат получается один и тот же).

Интересно, что А. Д. Гельман¹, осуществив то, что в свое время делал, но не смог довести до конца Класон, показала, что цис-закономерность соблюдается, если вступающий в реакцию амин отличен по своей природе от амина, уже находящегося в связи с платиной. Так, если на аммиачный monoаммин действовать пиридином, то получается смешанный пиридиноаммиачный диамин цис-строения, если же действовать аммиаком на пиридиновый monoаммин, получается тот же цис-диамин, тождественный по свойствам с предыдущим. А. В. Бабаева² показала, что и гидроксиламин не является исключением в этом отношении.

В этом процессе образования цис-диаминов поражает не только то, что разные амины и разные тетрацидосоединения дают соединения одного и того же стереохимического строения, а главным образом то, что не удается обнаружить даже следов соответственных транс-изомеров, т. е. необычайная строгость этой правильности. Это обстоятельство, между прочим, привело к ложной мысли, что цис-закономерность есть нечто, не зависящее от природы вступающей в реакцию молекулы, и поэтому ей должны следовать и сульфиды и фосфины и прочие молекулы, отличные по своей природе от аминов.

Вторая закономерность — транс-расщепление тетраминов — была открыта в конце XIX столетия. С нее я и начал свое изложение. Добавлю только, что независимость этой закономерности от природы аминов, связанных с платиной, доказана еще строже, чем для цис-закономерности, на большем числе примеров, и для нитросоединений платины показано, что она соблюдается и в том случае, если все три амина во внутренней сфере платины разнятся друг от друга. Хотя из этого правила есть исключения, а именно: по данным В. В. Лебединского³, цис-ацетонитрильноаммиачные соединения дают цис-производные при действии на них соляной кислоты; аналогично ведут себя гидразиновые соединения (по работам М. С. Сканиви-Григорьевой)⁴, но эти исключения вполне объяснимы, и действие кислот на обычные тетрамины и триамины всегда приводит к совершенно чистым транс-соединениям⁵.

При получении цис-соединений сравнительно легко пройти стадию образования диаминов и перейти к триаминам и тетраминам, т. е. границы

¹ А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.

² Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, в. 26, стр. 48.

³ Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1938, в. 16, стр. 57.

⁴ Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, в. 4, стр. 14.

⁵ Недавно А. В. Бабаева показала, что исключением являются также и соединения двухвалентной платины с оксимами.

условий, определяющих вступление только двух аминов, бывают размыты. При получении транс-диаминов этого не происходит, и транс-диамины необычайно стойки к дальнейшему воздействию кислоты и повышению температуры. Переход от транс-диаминов к моноаминам и галогенплатинам экспериментально неосуществим, и образование транс-диаминов обычно является последней стадией воздействия кислот на тетрамины. Следовательно, и здесь мы имеем достаточно строгую закономерность, приписать которую простому стечению случайных обстоятельств нет возможности.

Возникает вопрос принципиального характера: связаны ли эти две закономерности одной общей им причиной или этих причин две: одна определяет цис-вступление аминов, а другая — транс-вступление галогенов?

Мне все время казалось, что эти закономерности должны быть связаны друг с другом, и нахождение их причины удовлетворяет одну из заповедей натуралиста, высказанную еще Ньютона: не следует придумывать причин больше, чем нужно для объяснения любого явления. Марковников ведь также считал, что все разнообразие явлений взаимодействия в молекуле соединений углерода тоже вызывается одной единственной причиной.

Напрашивается вопрос, где искать причину возникновения обеих закономерностей: внутри молекулы комплексного соединения или вне ее — в растворе? Несмотря на заманчивость второго предположения, приходится его отклонить в пользу первого, так как очень трудно найти такие свойства раствора, которые смогли бы дать такой стереохимический эффект.

Так, например, с первого взгляда может показаться, что причиной транс- и цис-закономерностей может быть различная реакция среды при действии аминов и кислот, но даже беглое сопоставление фактов, известных в химии платины, сразу же позволяет отбросить это предположение.

Прежде всего можно осуществить внедрение пиридинина в кислой среде, а амиака в нейтральной или слабокислой. В результате возникает все та же цис-конфигурация.

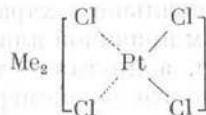
При действии ионов галогенов можно работать в щелочной среде, если воспользоваться бромом или иодом. Неизменная транс-конфигурация получается и в этом случае.

Несомненную роль играют явления сольватации комплексного соединения в качестве предварительной стадии реакции. Но, будучи очень важны для перехода комплексного соединения в раствор, эти сольватационные процессы не могут играть определяющей роли при возникновении конфигурации молекулы. Это ясно прежде всего из того несомненного факта, что сольватные оболочки не имеют покамест собственной стереохимии, и расположение атомов, вернее — точные места их связей нельзя определить химическими методами. Находясь в постоянном движении около молекулы комплексного соединения, эти оболочки оказывают раззывающее воздействие на молекулу, равномерное со всех сторон. Поэтому роль их значительна для понимания того, что происходит в растворе со всяким соединением; но, повторяю, не она определяет конфигурацию комплексного соединения.

Остается одна возможность для толкования возникновения геометрических изомеров — допущение процессов, идущих во внутренней сфере в непосредственной близости к атому платины.

Такой возможностью объяснения, в настоящее время уже совершенно основательно отвергнутой, но в те времена казавшейся вероятной настолько, что пришлось ставить специальные опыты для опровержения

этой возможности, была следующая: можно было предположить, что преимущественное внедрение амиаков и галогенов парами зависит от наличия у атома платины двух разных валентностей — главной и побочной. Хотя А. Вернер, автор этих представлений, считал разницу между указанными родами валентности несущественной и на опыте недоказуемой, но при таких тонких вещах, как возникновение геометрических изомеров, могло случиться обратное. Невольно приходила мысль, что в хлорплатините и во всех соединениях этого типа два хлора связаны главной валентностью и два побочными, как видно из формулы



Если хлор или вообще кислотный остаток слабее связывается побочной связью и прочнее главной, то вступление только двух аминов во внутреннюю сферу объяснится вполне, если мы примем, что для незаряженных молекул, вступающих во внутреннюю сферу, будет справедливо обратное соотношение прочности связи. Это тем более справедливо, что понятие побочной валентности было введено специально для объяснения способности центрального атома удерживать именно молекулы в непосредственной связи с этим атомом.

Особая прочность связи аминов в транс-диаминах тоже могла быть объяснена без особых затруднений из тех же самых соображений, так как для дальнейшего внедрения хлора потребуется разрыв связи амин — плата (побочной) и образование связи платина — хлор, тоже побочной, а такой процесс по предыдущему условию маловероятен.

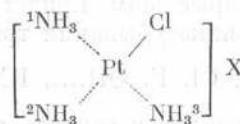
Неясно было только, почему в цис-диаминах, имеющих те же самые соотношения между главной и побочной валентностью, что и в трансизомерах, не наблюдается эта исключительная прочность аминов, а, наоборот, переход от цис-диаминов кmonoаминам и далее к тетрацидосоединениям можно осуществить на опыте довольно легко.

Наконец, основной стереохимический вопрос, почему амины, при их внедрении во внутреннюю сферу, обязательно становятся в цис-положение, а галогены в транс — оставался нерешенным. Кроме того, взаимное влияние атомов вряд ли может быть выражено в терминах единиц валентности.

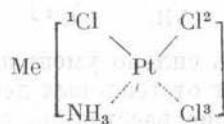
Я в свое время пробовал объяснить это обычными электронными схемами, приняв в молекуле платиновых соединений простейшее расположение зарядов по Косселью. Центральный атом я принял дважды положительно заряженным, амины — не заряженными, а на хлорах — по одному отрицательному заряду. Тогда возникновение конфигурации молекулы должно было всецело определяться отрицательно заряженными аддендами, вернее теми отрицательными зарядами, которые находились в их составе.

Ход рассуждения был примерно следующий: если причина возникновения геометрической изомерии лежит в электростатике, то в молекуле соединений платины следует принять во внимание только два рода сил. Первые силы — притяжение к положительно заряженному центральному атому платины, — определяющие в целом только прочность молекулы, понимаемую как усилие, нужное для отрыва адденда от центрального атома. Эти силы должны быть распределены симметрично. Вторые силы производят отталкивание между отрицательно заряженными ионами, находящимися на краю молекулы. Форма молекулы и распределение в ней зарядов определяются главным образом силами отталкивания. Эти же силы

определяют также и возможность изомеризации молекулы. Из этих допущений довольно легко можно вывести образование транс-диаминов при действии ионов галогенов на триамины. Очевидно, что, например, в триаммине



второй галоген, вступающий во внутреннюю сферу, должен стремиться встать на место со значком 2, т. е. дать транс-дихлорконфигурацию из-за стремления встать подальше от иона хлора, вследствие отталкивания от этого хлора. Однако рассуждение, тождественное с предыдущим, но относенное кmonoаммину, приводит к выводу, противоречащему опытным данным. В monoаммине



при действии аммиака должен был заместиться хлор со значком 2, т. е. образоваться та же транс-конфигурация (вследствие более сильного отталкивания этого хлора, чем остальных двух).

Более того, при допущении любых распределений сил (приписав, например, хлорам способность притягиваться друг к другу, а аммиакам — отталкиваться) мы приходим к тому же самому выводу о возможности возникновения и существования только одной конфигурации: либо транс-, либо цис-.

Даже отбросив всякие электронные соображения и оставив в силе только модель молекулы с допущением центральных сил, мы поневоле получаем тот же вывод о невозможности совмещения цис-закономерности с транс-закономерностью. К тому же выводу можно притти и из элементарных энергетических соображений.

Допуская, что наиболее вероятна конфигурация, обладающая минимумом свободной энергии, приходится принять, что устойчивой формой молекулы будет какая-то одна конфигурация, она-то и должна получаться независимо от путей получения этой молекулы. Если имеется какая-то яма минимума свободной энергии, свойственная определенной геометрической конфигурации, то эта конфигурация и будет всегда получаться.

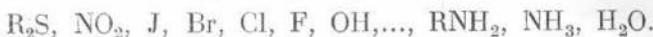
Следовательно, попытка вывести само явление геометрической изомерии из электростатических соображений, без допущения каких-либо дополнительных явлений внутри молекулы, является противоречащей основным представлениям электростатики. Но, как всегда бывает, в нелепой по существу затеи вывести из простейшей электростатики эти закономерности было зерно истины, а именно: допущение направляющей способности электрона, входящего в состав отрицательных ионов, а это и позволило решить вопрос.

Приняв допущение о направляющей способности электрона и не делая никаких дальнейших допущений, можно было сразу же объяснить не только те две закономерности, о которых шла речь выше, но и с единой точки зрения подытожить практически все стереохимические факты, известные в то время из эмпирических данных. Эту направляющую способность я в дальнейшем буду называть трансвлиянием.

Трансвлияние состоит в ослаблении прочности связи в транс-положении. Следствием этого ослабления и является «направляющая способ-

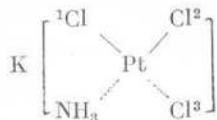
ность», причем, приписывая ее всем без исключения атомам (и электрону) или молекулам, я принимаю различие между атомами или молекулами только количественное.

Атомы и молекулы, которые нам придется рассматривать, можно примерно расположить в порядке убывания трансвлияния так:



Приняв, что трансвлияние галогенов гораздо выше, чем амиака и аминов, можно очень просто и наглядно представить себе, почему амиаки встают в цис-положение, когда они внедряются во внутреннюю сферу.

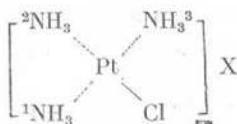
Как видно из формулы, вmonoаммиине имеются два подвижных хлора:



Подвижность их должна очень сильно уменьшаться при понижении температуры, так как она зависит от тепловых деформаций молекулы, следствием которых будут изменение расстояний обоих хлоров от центрального атома, возникновение повышенного трансвлияния у более близкого хлора и уменьшение у более далекого со знаками 1 и 3, вместо которых и должен встать амиак. Если бы амиак не имел собственного трансвлияния, то реакция на этом должна была бы закончиться.

Следовательно, вступление двух амиаков должно дать один и тот же продукт обязательно цис-строения, так как хлоры 1 и 3 совершенно равносочлены.

Рассуждая точно так же при рассмотрении реакции триаммина с соляной кислотой, логически получаем обязательное транс-строение для диаммина, так как в триаммиине



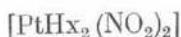
реакционноспособным должен быть только амиак со знаком 2.

Таким образом, одна и та же причина — трансвлияние приводит к диаметрально противоположным геометрическим конфигурациям молекулы. Когда эта идея пришла мне в голову, я первое время думал, что имею дело с каким-то парадоксальным способом рассуждения, обязательно приводящим к правильному результату. Поэтому я занялся поисками таких комбинаций реагирующих веществ, которые позволили бы наметить границы применимости такого рода построений и помогли бы свести трансвлияние к чему-то более понятному и известному.

Чтобы не создалось впечатление, что принцип трансвлияния был мною найден путем предварительного рассмотрения уже известных закономерностей, следует рассказать, как это произошло на самом деле.

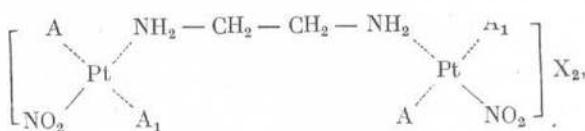
Продолжая после смерти Л. А. Чугаева начатую совместно с ним работу о гидроксиламиновых соединениях платины, я решил получить цис-дигидроксиламиновые соединения диаминового ряда. Для этого я выбрал комбинацию гидроксиламина с нитрогруппой. Я ожидал, что удастся заметить какое-нибудь взаимодействие нитрогруппы и легко окисляемого гидроксиламина. Могло получиться, что транс- и цис-соединения будут обладать разной степенью устойчивости, так как различное относительное положение нитрогруппы и гидроксиламина должно было как-то

сказаться на реакции внутримолекулярного окисления. Однако оба изомера соединения¹



не дали никакой разницы в этом отношении. Было замечено совсем другое. Гидроксиламины транс-изомера оказались неспособными замещаться другими, т. е. достаточно устойчивыми в щелочной среде, аминами, а гидроксиламины цис-соединения очень легко замещались на аммиак, пиридин и этилендиамин, причем можно было провести эти реакции, не атронув обе цис-нитрогруппы. В транс-изомере легко замещалась нитрогруппа, причем только одна, в то время как вторая оставалась нетронутой при достаточно сильном воздействии различных аминов.

Устойчивость транс-гидроксиламинов, а также и транс-соединений других аминов оказалась настолько большой, что можно было очень легко получить соединения с этилендиамином следующего необычного строения:



в которых, несмотря на чрезвычайно сильную тенденцию этилендиамина к замыканию цикла, получается молекула с этилендиамином, растянутым между двумя атомами платины. Такая оригинальная связь этилендиамина приводит к легкому отщеплению его под действием даже разбавленной соляной кислоты с образованием транс-нитрохлородиаминов.

Воздействие хлористоводородного гидроксиламина или гидразина в кислом растворе на транс-изомеры также давало диазотирование только одной нитрогруппы с переходом в те же нитрохлородиамины. Такая явно заметная разница в поведении двух нитрогрупп, дающая право высказать положение об устойчивости последней нитрогруппы, позволила обойти затруднение в получении соединений с четырьмя различными заместителями.

Используя пути синтеза аминов, о которых я говорил в начале своего доклада, и совместив их с использованием устойчивости последней нитрогруппы, мне довольно просто удалось получить соединения типа



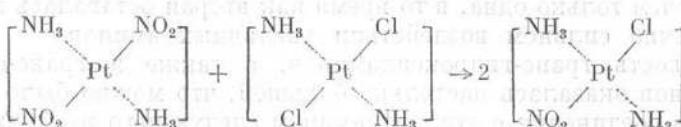
Главной целью получения таких полностью смешанных соединений было не разнообразие связей и аминов, а возможность точного химического определения того места, где происходит замещение во внутренней сфере. Соединение состава $[\text{PtPyNH}_3\text{HxNO}_2]\text{X}$ было получено в трех геометрически изомерных формах, причем опять наиболее легко отщепляемый амин находился всегда в транс-положении к нитрогруппе и реакция останавливалась на образовании транс-диаминов (при действии соляной кислоты).

Все эти превращения можно было свести к единому принципу трансвлияния с полной очевидностью, так как реакции, достаточно различные по своему характеру (например, диазотирование и действие аминов), протекали всегда в транс-положении к нитрогруппе. Устойчивость последней нитрогруппы объяснялась той же самой причиной. У нее нет возможности порвать свою связь с платиной, так как в транс-положении к ней не находится достаточно трансактивных заместителей. Это дало полную

¹ Hx обозначает гидроксиламин — NH_2OH .

уверенность в том, что причина явления трансвлияния находится во внутренней сфере атома платины, и позволило, исходя из этого допущения, продолжить исследование.

В то время состояние вопроса было таково, что решающими были опыты, показавшие наличие обмена у транс-диаминов. Если действительно существует такое явление перехода связи, находящейся в транс-положении к нитрогруппе, в более ионную форму, то должен наблюдаться переход в нитрохлородиаммины в растворе, содержащем одновременно динитро- и дихлородиаммины. В развернутом виде эта реакция напишется так:



Интерес этой реакции по крайней мере двоякий.

Во-первых, по теории А. Вернера, реакция этого типа не должна пойти, так как все заместители находятся во внутренней сфере платины, т. е. в области пониженной или даже запрещенной подвижности кислотных остатков.

Во-вторых, все связи у этих кислотных остатков молекул левой и правой сторон уравнения одинаковы, а значит, результат реакции не будет зависеть от изменения характера связей.

С точки зрения трансвлияния эта неожиданная для тогдашнего состояния теории реакция должна была пойти обязательно, так как молекулы левой стороны уравнения устойчивы только вследствие обратимости диссоциации и хлоров и нитрогруппы. В молекуле же правой стороны уравнения единственная возможная реакция есть только обратимое отщепление хлора. Следовательно, реакция не может в сколько-нибудь заметной степени пройти справа налево, и единственной устойчивой формой может быть только нитрохлорид, который уже никак не может дать исходной смеси динитро- и дихлоросоли. В дальнейшем было показано, что такой легко и нацело идущий обмен происходит независимо от природы аминов, находящихся в транс-положении к кислотным остаткам.

Эта реакция обмена транс-дихлоро- и транс-динитродиаминов неоднократно использовалась для практического получения транс-нитрохлородиаминов, и образование их в этих условиях оказалось таким же общим явлением, как и транс-расщепление тетраминов под действием соляной кислоты.

Очень приятно отметить, что в последнее время А. Д. Гельман¹ показала, что совершенно тождественным образом транс-дибромо- и дихлородиамины состава²



дают пиридинамминбромохлорплатину² $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$.

Этот новый факт с несомненностью показывает, что реакции обмена у диаминов не есть специфическое явление для нитросоединений, а яв-

¹ Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, в. 24, стр. 60.

² При действии на это соединение азотной кислотой было получено соединение с максимальным разнообразием заместителей: $[\text{PyNH}_3\text{ClBrNO}_3\text{NO}_2\text{Pt}]$, из которого взаимодействием с иодистым калием было получено $[\text{PyNH}_3\text{ClBrJNO}_2\text{Pt}]$.

ляются следствием различного трансвлияния кислотных групп диаминов. Естественно, что у нитрохлородиаминов должна быть и наблюдается на опыте повышенная подвижность хлора. Эти соли являются несомненно переходными между сильными электролитами типа хлористого калия или натрия и хлористыми органическими соединениями. В теоретическом отношении наличие таких переходных форм указывает на необходимость отказаться от представления о существовании резкой разницы в свойствах заместителей, находящихся во внутренней и внешней сфере. Таким образом, четкая граница между этими областями, лежавшая в основе построений классической координационной теории, стирается.

Большим теоретическим соблазном является сведение разницы между внешней и внутренней сферой к тому же трансвлиянию. Для этого нужно только принять, что трансвлияние центрального атома достаточно для того, чтобы порвать связи, могущие возникнуть у краевых заместителей с внешней стороны (с молекулами растворителя). Тогда получается естественное объяснение тому факту, что молекулы аммиака, ассоциированные в свободном состоянии, при входлении во внутреннюю сферу теряют способность к ассоциации, и область внутренней сферы распространяется только на один ближайший к центральному атому мономолекулярный слой аддендов.

Точно так же можно объяснить и образование у типичных комплексных соединений устойчивых симметричных фигур: октаэдра, квадрата и тетраэдра. Во всяком случае ограниченность числа заместителей во внутренней сфере становится совершенно неизбежной.

Есть интересная возможность, приняв наличие трансвлияния, свести понятие координационного числа к проявлению той же причины, которая вызывает и направленность реакций во внутренней сфере.

Кроме того, амино- и гидроксопреакции и восстановляемость нитро-группы тоже можно считать следствием трансвлияния центрального атома.

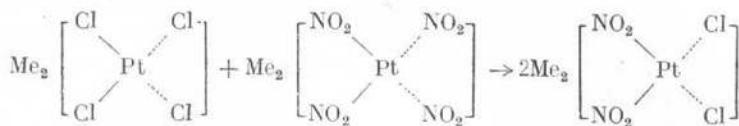
Возвращаясь к теме доклада, напомню, что транс-нитрохлородиамины показали замечательные величины электропроводности. Прежде всего их электропроводность не зависит от времени, но зато сильно зависит от разбавления. При разбавлении (1 г-моль на 1000 л) их молекулярная электропроводность имеет величину порядка $40-50 \Omega^{-1} \text{ см}^2$, и возрастание ее при разбавлении следует формуле, выведенной из закона действующих масс, т. е. диамины транс-строения являются «слабыми солями» не только потому, что они мало диссоциированы, но и потому, что их поведение при разбавлении тождественно с поведением слабых кислот или оснований. Величина константы диссоциации их примерно того же порядка, что у аммиака или уксусной кислоты. В то же время цис-нитрохлородиамины дают электропроводность, в первый момент приближающуюся к нулю и мало зависящую от разбавлений, а затем сильно возрастающую со временем, т. е. показывают явление замедленного гидролиза, обычное для большинства комплексных соединений.

При совместной кристаллизации цис-динитро- и дихлородиаминов реакция иногда идет, иногда нет, но во всяком случае, когда обмен происходит, то он совершается очень медленно — в течение часов и даже суток нагревания на водяной бане. Иногда (по предварительным данным Г. С. Муравейской) наблюдается распад цис-диамминнитрохлорида на цис-диамминдинитрит цис-диамминдихлорид, т. е. вероятен обратный ход реакции обмена.

В отличие от транс-нитрохлоридов хлор цис-нитрохлоридов не дает моментальной реакции с лигандом и замещается аминами гораздо медленней, чем у транс-изомеров, но замещение хлора происходит необратимо.

При действии крепкой соляной кислоты на цис-нитрохлориды (разбавленная не действует или действует очень медленно) получаются не цис-дихлориды, а происходит сложная реакция, связанная с разрушением нитрогруппы и окислением платины до четырехвалентного состояния, т. е. опять имеется другой тип реакции, чем у транс-изомера.

Наконец, устойчивость нитрохлор-координаты дает объяснение еще одному явлению, открытому Везе в XIX столетии. Платонитрит с хлороплатинитом при эквимолекулярном соотношении дает в растворах реакцию обмена, протекающую со скоростью, близкой к ионной, в результате которой получается цис-динитродихлороплатоат. Из уравнения

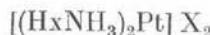


видно, что в результате реакции вместо неустойчивых дихлор- и динитро-координат получаются устойчивые нитрохлор-координаты. Как бы ни протекала реакция, а она, вероятно, течет довольно сложно, всегда возможно такое направление, при котором получится молекула, изображенная в правой части уравнения. Раз получившись, она уже не может дать обратно динитро- и соответственно дихлор-координаты, а следовательно, эта реакция необратима, что показывает, что две координаты хлор—хлор и две координаты нитро—нитро ведут себя так же, как и такие же координаты, присутствующие в транс-диаминах в единственном числе. Интересно, что обмен идет очень быстро, несмотря на наличие одинаковых отрицательных зарядов на тетрацидоионах.

При исследовании гидроксиламиновых соединений платины было обнаружено еще одно явление, подробно изученное В. И. Горемыкиным¹.

Несмотря на то, что это исследование проводилось в то время, когда уже выработалась привычка пользоваться следствиями из принципа трансвлияния, все же результаты, найденные В. И. Горемыкиным, явились для нас полной неожиданностью. Мы задались целью использовать легкую окисляемость гидроксиламина для замещения его во внутренней сфере комплексного соединения хлором. Если бы это удалось осуществить, мы имели бы очень удобный способ получения разнообразных по составу моноаминов, исходя из довольно доступных смешанных гидроксиламиновых транс-диаминов. Можно было также надеяться получить соединения хлоротиаминового типа, исходя из тетраминов, содержащих один гидроксиламин в своем составе.

Оказалось, однако, что этот путь синтеза неосуществим из-за того, что при окислении гидроксиламина обязательно происходило одновременное замещение на хлор аддента, находящегося в транс-положении к гидроксиламину. Вместо одного хлора во внутреннюю сферу их вступало два, что для желательных нам синтезов было совершенно не нужно. Так, например, цис-тетрамин состава



окислился с образованием хлороплатината аммония, т. е. произошла миграция двух амиаков во внешнюю сферу и замена их хлором. Тот же самый хлороплатинат аммония получился при окислении транс-диамина состава

¹ Изв. сектора платины, 1937, в. 14, стр. 41.

[$\text{HxNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$]. Триамин [$\text{HxNO}_2\text{PyNH}_3\text{Pt}$]X при окислении дал диамин [$\text{PyNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$] вследствие миграции нитрогруппы. Напомню, что при окислении хлором нитросоединений и производных аммиака, а также аминов, обычно не происходит никакого окисления этих азотсодержащих заместителей. Здесь же миграция трансгидроксиламинзаместителей шла настолько гладко, что нам ни разу не удавалось получить нормального хода реакции, чтобы все азотсодержащие заместители оставались во внутренней сфере.

Этим парадоксальным фактам мы даем такое объяснение. При окислении гидроксиламина на некоторое время во внутренней сфере образуется атом азота, связанный с платиной. Этот атом азота обладает настолько большой транс-активностью, что ни одна транс-связь не может оказаться сколь-нибудь прочной, и поэтому транс-заместитель молниеносно гидролизуется, замещаясь далее на хлор (то, что атом азота должен обладать большой транс-активностью, следует также из работ А. Д. Гельман).

Само собой разумеется, как и было показано на опыте, что цис-заместители при окислении гидроксиламина ведут себя совершенно normally, они не мигрируют и не окисляются в заметной мере.

Эти любопытные данные показывают, что связь платина — адденд, так сказать, «чувствует» не только наличие транс-заместителя, но и отзывается на процессы, идущие с молекулой транс-заместителя, и обе диагонально расположенные связи представляют нечто цельное. Нужно отметить, что подобные явления происходят и при окислении сульфитного триаммина [$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3$], который при окислении дает транс-диамминдихлорид.

Чтобы закончить главнейшее доказательство существования трансвлияния в соединениях двухвалентной платины и перейти к соединениям четырехвалентной, мне следовало бы изложить ту замечательную закономерность, открытую Н. С. Курнаковым, которая позволяет во многих сомнительных случаях определить геометрическое строение диамминов посредством действия тиомочевины. Реакция Курнакова объясняется без всякой натяжки допущением большого трансвлияния для тиомочевины. Это была первая молекула, для которой было принято повышенное трансвлияние. Впоследствии число таких молекул довольно сильно возросло. Но так как материал, касающийся трансвлияния заместителей (кроме галогенов и нитропроизводных), входит в тему моего содокладчика, то я скажу только, что в свое время эти данные Курнакова дали мне еще большую уверенность в правильности моего пути рассмотрения реакций у комплексных соединений.

Должен сказать, что принцип трансвлияния, оказавшийся столь полезным для синтезов соединений двухвалентной платины, все же полностью не был использован мной в этой области потому, что я увлекся областью химии четырехвалентной платины.

В этой области можно было использовать трансвлияние с целью синтеза представителей еще неизвестных типов геометрической изомерии. К началу наших работ в этом направлении был исследован подробнее только случай изомерии диамминов состава



так как эти соединения легко получаются окислением изомерных диамминов двухвалентной платины. Таким образом, геометрическая изомерия соединений четырехвалентной платины были исследована гораздо хуже, чем соединений двухвалентной платины.

Октаэдрическая форма молекулы теоретически позволяла предвидеть с полной несомненностью гораздо большее число разнообразных случаев геометрической изомерии, чем у квадратных соединений двухвалентной платины.

Осуществление на опыте предвидимых теорией случаев изомерии кроме накопления экспериментальных данных могло дать одновременно и проверку существования трансвлияния в октаэдре соединений четырехвалентной платины. В этом можно было сомневаться, так как явление трансвлияния могло быть следствием оригинальной формы молекулы соединений двухвалентной платины и ее валентности или быть результатом сложения обоих этих обстоятельств.

Трансвлияние должно было предсказать и состав образующегося соединения и его конфигурацию.

Прежде всего экспериментальной проверке была подвергнута возможность синтеза геометрических изомеров в ряду тетраминов. Из рассмотрения фактического материала, который существовал в то время, было неясно, почему эта изомерия не была осуществлена на опыте. Могли быть две возможности: первая — неустойчивость цис-конфигурации тетраминов, вторая — большая трудность осуществления правильного пути синтеза цис-конфигурации. По принципу трансвлияния цис-изомеры могли быть получены только воздействием аммиака или аминов на триамины транс-строения.

Эти же триамины были настолько недоступны, что были получены только некоторые соли аммиачного трихлоротриаммина, единственного представителя этого класса.

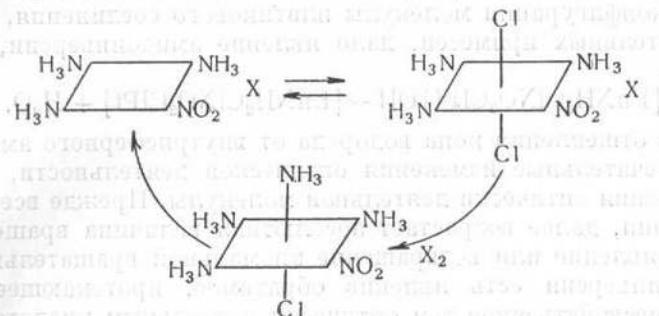
Используя устойчивость последней нитрогруппы в нитрохлордиаминах, я смог синтезировать довольно большое число разнообразных по составу нитротриаминов двухвалентной платины, из которых окислением хлором можно было без особых затруднений получить соответствующие дихлоронитротриамины четырехвалентной платины. Процесс окисления оказался обратимым, что позволило впоследствии отличать геометрические изомеры триаминов друг от друга.

Нитродихлортриамины транс-строения, различного состава и строения, имевшие в своем составе циклы или их не имевшие, все очень легко реагировали с аммиаком, на который замещался только один внутрисферный хлор, в то время как другой оставался нетронутым.

Для доказательства строения тетраминов, не содержащих цикла, была использована реакция восстановления. При этом получались обратно исходные нитротриамины двухвалентной платины, т. е. при восстановлении отходила координата $\text{NH}_3 - \text{Cl}$ и октаэдр соединения четырехвалентной платины переходил в квадрат соединения двухвалентной платины простейшим мыслимым путем без явлений изомеризации.

Причина такой простоты процесса восстановления наверно заключается опять же в трансвлиянии. Если представить себе, что восстановление заключается в приобретении платиной двух электронов, которые встанут вместо двух избыточных заместителей четырехвалентной платины, то приближение хотя бы одного электрона должно дать очень повышенную подвижность транс-заместителя, безразлично от того, представляет ли он ион или молекулу. Следовательно, отщепление одного заместителя, раз начавшись на какой-нибудь координате, должно вызвать отщепление заместителя в транс-положении, т. е. должна уничтожиться одна координата, независимо от соотношения в прочности связей, существовавших около платины до ее восстановления.

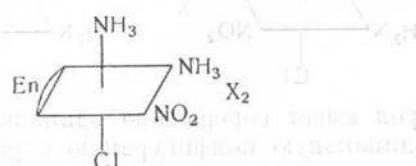
Соотношения между триаминами и тетраминами представлены на схеме, изображающей один из многих реальных примеров



Предсказать ход этих реакций можно было, приняв, что трансвлияние внутрисферных заместителей в соединениях четырехвалентной платины сохранит тот же порядок величин, который эти заместители имели в соединениях двухвалентной, т. е. что трансвлияние, точнее порядок расположения заместителей по величине трансвлияния этих заместителей, не зависит от изменения природы центрального атома. Это положение оправдалось пока на всех известных примерах.

У циклических тетраминов кроме реакции восстановления можно было для доказательства цис-положения кислотных остатков использовать и метод исследования оптической деятельности.

Например, тетрамин с этилендиаминовым циклом состава



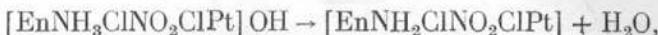
должен был разделиться на оптические антиподы, что и было обнаружено на опыте.

Если переход триаминов в цис-тетрамины действительно зависит только от трансвлияния хлора, то совершенно так же должны были реагировать и трихлоротриамины, так как у них имеется та же координата Cl — Cl, что и у нитрохлоротриаминов. Более того, трихлоротриамины должны реагировать даже легче, чем нитродихлоротриамин, так как имеются данные, доказывающие стабилизующее действие нитрогруппы на цис-связи.

В свое время было доказано, что действительно трихлоротриамины гладко дают при действии амиака цис-дихлоротетрамины. Несмотря на наличие еще двух хлоров, казалось бы ничем особенно не отличающихся от третьего, остальные два хлора показали очень пониженную реакционную способность. Ее можно трактовать как следствие отсутствия у них заметно трансвлияющего заместителя, т. е. неспособность трансамиаков заметно активизировать противоположную ему связь платина — хлор.

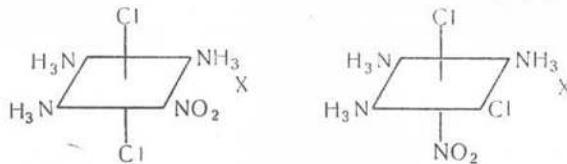
Для изображения соотношений между дихлоротетраминами и трихлоротриамины вполне пригодна схема, изображенная выше. Наличие цис-положения хлоров у дихлоротетраминов было доказано теми же методами, что и у нитрохлоротетраминов, т. е. путем исследования продуктов восстановления, а также разделением на оптические антиподы.

Между прочим, полную уверенность в том, что оптическая деятельность зависит от конфигурации молекулы платинового соединения, а не от оптически деятельных примесей, дало явление амидоинверсии. При реакциях типа



состоящих в отщеплении иона водорода от внутрисферного амиака, происходят замечательные изменения оптической деятельности, независимо от типа строения оптически деятельной молекулы. Прежде всего меняется знак вращения, далее возрастает абсолютная величина вращения и наблюдается появление или возвращение аномальной вращательной дисперсии. Амидоинверсия есть явление обратимое, протекающее с ионной скоростью, не свойственное тем оптически деятельным кислотам, которые употреблялись для разделения на антиподы. Она позволяет с несомненностью доказать, что появление оптической деятельности действительно зависит от строения платинового соединения, а не есть систематическая экспериментальная ошибка.

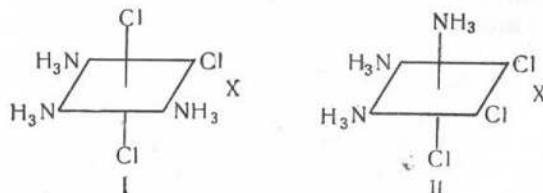
Если переход транс-триаминов в тетрамины зависит от трансвлияния, то должно было наблюдаться легкое замещение хлора на нитрогруппу. Осуществление на опыте этого предсказания позволило получить интересные изомеры, у которых различие в свойствах зависело не от различного положения аминов, а только от относительного положения нитрогруппы и хлоров. Как видно из схемы:



эта пара изомеров имеет совершенно одинаковое положение амиаков и совершенно одинаковую конфигурацию отрицательных зарядов, если принять, что отрицательные заряды несут на себе кислотные остатки — хлор- и нитрогруппа. Имея совершенно одинаковый электрический скелет, а он будет одинаков при любой локализации зарядов, эти изомеры дают чистый случай зависимости свойств только от геометрической конфигурации молекулы.

Интересно, что различие физико-химических свойств у этой пары изомеров ничуть не меньше, чем у изомеров обычного типа, имеющих разное распределение электрических зарядов в молекуле (и соответственно разное положение незаряженных аддендов).

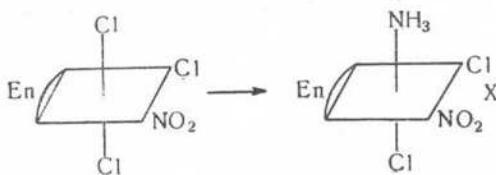
Со времен полемики А. Вернера с Иергенсеном остался открытым вопрос о возможности существования изомерии в ряду триаминов, для которых при октаэдрической модели возможно двоякое распределение аминов и хлоров у самых простых по составу представителей этого класса соединений. Первое — по ребрам октаэдра, т. е. такое, которое было мной принято для предыдущих соединений, второе — по грани октаэдра, неосуществленное никем до наших работ:



Путь для получения второго распределения указывался тем же трансвлиянием. Нужно было подействовать аммиаком на цис-диамины, обладающие только одной координатой хлор — хлор.

Впервые такая реакция была осуществлена с цис-диамином состава $[EnNO_2Cl_3Pt]$, обладающим по правилу циклов несомненным цис-строением.

Должен сознаться, что когда я начал исследование этой реакции, я не был уверен в успехе, несмотря на мое интуитивное убеждение в правильности принципа трансвлияния. Казалось очень маловероятной возможность осуществления на опыте замещения только одного хлора из трех, имеющихся в наличии во внутренней сфере. Все это тем более внушало сомнения, так как нельзя было провести реакцию без наличия большого избытка аммиака в растворе из-за довольно плохой растворимости диамина в воде. Признаюсь, что я рассчитывал больше на получение смеси цис-тетрамина с триамином с преобладанием первого соединения. Однако, несмотря на неблагоприятные условия опыта, реакция внедрения аммиака четко остановилась на стадии образования триамина по уравнению:

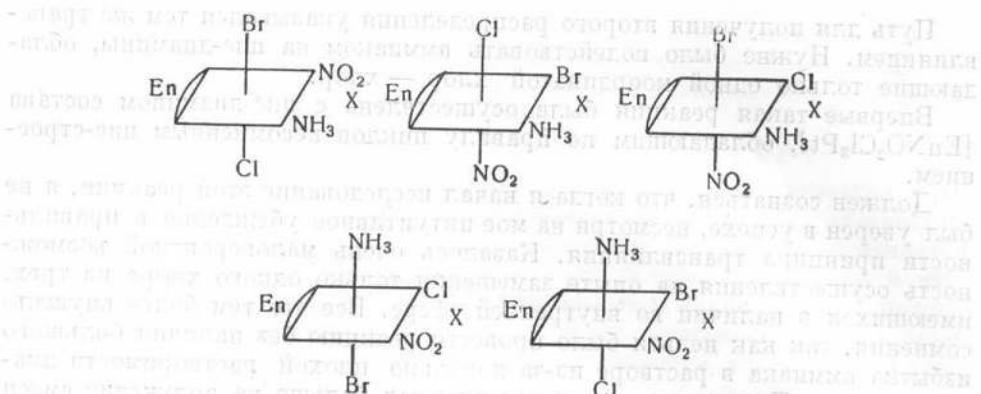


То, что при этом получился триамин граневого строения, изомерный обоим прежде упомянутым соединениям, можно было доказать методом восстановления. При восстановлении отошла одна координата аммиак — хлор и получился неэлектролит состава $[EnNO_2ClPt]$.

Разделение на антиподы полученного соединения тоже прошло успешно, причем оказалось, что по характеру всех оптических свойств этот триамин резко отличается от своего изомера, т. е. простая перестановка заместителей во внутренней сфере оказывается на оптических показателях вращения столь же сильно, а может и сильнее, как и изменение состава.

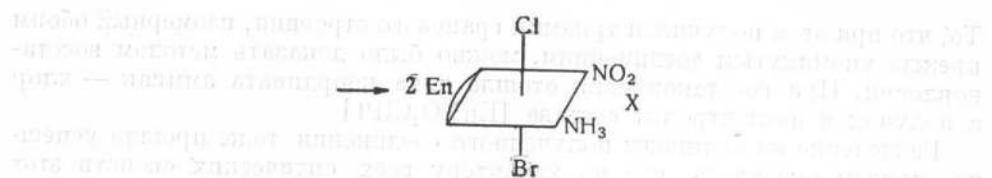
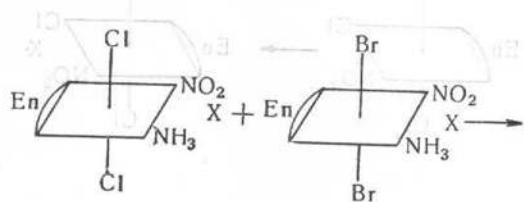
Интересно, что в граневом триамине отрицательные остатки сближены на минимально возможное расстояние. Казалось бы, молекула, обладающая поэтому по сравнению со своими двумя изомерами довольно значительным запасом добавочной потенциальной энергии, должна быть малоустойчива. Опытные данные дают скорее обратный результат, так как в отношении воздействия аммиака граневой триамин устойчивее своих геометрических изомеров. Любопытно, что никакой тенденции к переходу этих изомеров друг в друга совершенно не замечается, и невольно возникает вопрос: отчего же в конце концов зависит устойчивость молекулы?

Этот вопрос тем более закончен, что не так давно О. Н. Адрианова, введя бром вместо одного хлора в состав нитродихлоротриамина, получила пять изомеров из шести, предвиденных теорией. Три геометрических изомера имели обычное строение, и еще два, как видно из схемы, граневое:



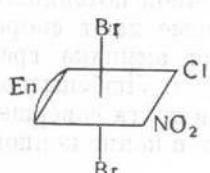
Все эти изомеры оказались примерно одинаково устойчивыми. Никакой тенденции к переходу их друг в друга мы не наблюдали, и оба изомерных граневых триамина оказались вполне стойкими.

Кроме подтверждения результатов, полученных с нитродихлоротриаминами, попутно была обнаружена реакция обмена между дихлоро- и дибромотриаминами, приводящая к образованию хлоробромонитротриамина по уравнению:



Реакция любопытна тем, что, являясь простым повторением реакции обмена между транс-дихлоро- и дибромотриаминами двухвалентной платины, доказывает независимость возможности подобного обмена от природы и числа заместителей, не принадлежащих к обменивающейся координате, а также от валентности центрального атома.

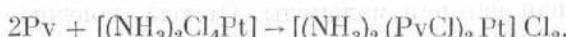
Кроме того, было показано, что диамин строения



при реакции с аммиаком замещает один бром (образуя граневой триамин), а не хлор, несмотря на большую прочность при прочих равных условиях связи брома с платиной.

Получение пяти изомеров доказывает необходимость использования принципа трансвлияния при осуществлении синтезов сложных молекул заранее заданного строения. В подавляющем большинстве эти синтезы были осуществлены по путям, которые заранее предсказывало трансвлияние. Если попробовать получить эти изомеры наудачу, то пришлось бы затратить несравненно больше времени и сил, не имея уверенности в конечном успехе.

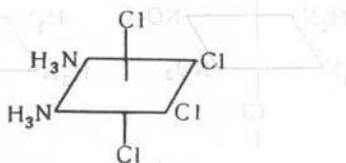
Правда, иногда и с применением трансвлияния получаются явления, не сразу объяснимые, но и они чаще всего без особых натяжек укладываются в рамки теории. Так было, например, с работой А. М. Рубинштейна по действию пиридина на диамминхлориды четырехвалентной платины. Транс-изомер дал заранее предсказанный результат, а именно, реакция пошла по уравнению:



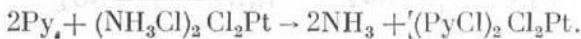
Пиридин совершенно естественно прореагировал с обоими транс-хлорами диаммина, который и перешел в цис-дихлоротетрамин, т. е. прошла реакция обычного типа, и вся разница по сравнению с описанным выше воздействием аммиака на триамин и диамин заключается лишь в том, что из-за наличия двух координат хлор — хлор у транс-диамина в реакцию вошли две молекулы пиридина. Цис-диаммин при реакции с пиридином дал образование дипиридинового соединения с вытеснением аммиака. Здесь реакция пошла по типу взаимодействия с аминами двухвалентного цис-дinitрита.

Этого же типа реакция происходит и с цис-дихлоридами двухвалентной платины, но только частично, следовательно по сравнению с двухвалентной четырехвалентной платиной дает только количественный сдвиг, а не качественное различие.

У цис-тетрахлородиаммина по его формуле строения



имелись три возможных места реакции: два, занятых аммиаком, и одно — транс-хлором. Уравнение реакции в отличие от транс-изомера изображает реакцию замещения, а не внедрения:



Благодаря совершенно различному типу продуктов реакции, действие пиридина дает возможность очень легко различить цис- и транс-диамины.

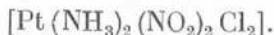
В соединениях двухвалентной и четырехвалентной платины случаи различного типа реакций у геометрических изомеров настолько часты, что невольно приходишь к выводу, что форма, точнее конфигурация, молекулы играет в направлении ее реакций гораздо большую роль, чем обычно считается.

Важным следствием из хода реакции внедрения пиридина в транс-диамминхлорид является доказательство химической симметрии октаэдра соединений четырехвалентной платины. Все реакции замещения у соединений четырехвалентной платины, описанные мной ранее, происходили на той координате, которая возникала в результате окисления соединений

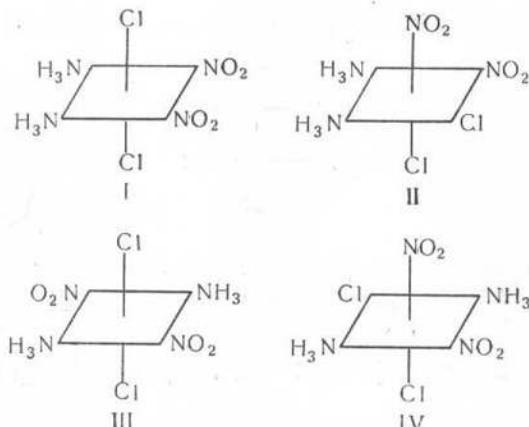
двуихвалентной платины. Можно было предположить, что в соединениях четырехвалентной платины вместо октаэдра имеется вытянутая в направлении этой координаты четырехгранная биширамида, и реакции замещения происходят так легко из-за такой формы молекулы. Правда, это допущение не объясняет обычного факта устойчивости второго заместителя данной координаты, но вообще такое предположение можно было высказать. При внедрении пиридина в цис-диамины реагируют заместители, находящиеся на координатах, уже бывших в составе соединения двухвалентной платины, а у транс-диаминов реакция идет на одной координате новой и на другой старой.

Значит, гораздо более вероятно вполне симметричное размещение заместителей около центрального атома, и на распределение химической активности во внутренней сфере соединения четырехвалентной платины не влияет предыдущая история молекулы. Отсюда, конечно, никак не следует, что история молекулы не сказывается на ее конфигурации, так как все синтезы, предпринятые нами, были основаны на признании обратного допущения, заключающегося в том, что конфигурация молекулы есть следствие ее происхождения.

Применяя это положение, вытекающее из существования трансвлиния, нам совместно с Г. С. Муравейской удалось показать, что и диамины четырехвалентной платины могут существовать в довольно многочисленных изомерных формах. Объектом исследования был взят диаммин состава



Из пяти возможных по теории геометрических изомеров было получено четыре изомера следующего строения:



Отсутствие внешней сферы позволило подробно исследовать особенности поведения галогенов, находящихся во внутренней сфере.

Прежде всего в координате $\text{Cl} - \text{Cl}$ у изомеров I и III можно было при действии избытка ляписа осадить только один хлор, а другой не осаждался в заметных количествах при нагревании в течение нескольких часов.

Аммиак замещал также только один хлор на этой координате.

Нитрит натрия реагировал совершенно так же, как и аммиак.

Словом, налицо оказалась такая же подвижность только одного хлора, как у триаминов и диаминов другого состава, но сходного строения.

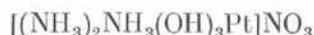
Эта подвижность могла быть обнаружена и наличием реакции обмена между дихлоро- и дигидроксогруппами строения I и II, имеющим дихлор- и дигидрокоординаты. При совместной кристаллизации в эквивалентных количествах протекала реакция, которая для соединений конфигурации I изобразится уравнением:



Точно по такому же уравнению реагировало и дигидроксоединение с динобидом. Реакция идет количественно в правую сторону, и полученному бромохлориду свойственны реакции, исключающие возможность образования твердого раствора дигидрокса в дихлориде.

Реакция обмена указывает на заметное различие в трансвлиянии хлора, брома и иода, причем оно возрастает в порядке написания. Можно было попытаться объяснить эти реакции обмена как всеобщую тенденцию кислотных групп давать более устойчивую смешанную координату, независимо от химической природы этих групп и независимо от трансвлияния. Мы показали, что такой подход к истолкованию реакции внутрисферного обмена по меньшей мере нецелесообразен. Так, поведение и внутрисферных гидроксогрупп, несмотря на их химическую функцию, близкую к галоидам, коренным образом отлично от поведения этих последних. История вопроса такова.

Еще А. В. Бабаева¹ несколько лет назад показала, что полученная ею в чистом виде гексагидроксокислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ и ее соли не способны обменивать свои гидроксилы на аммиак. Затем мною была доказана поразившая меня исключительная инертность гидроксилов в триаммине состава



Этот триаммин совершенно не изменял своего состава при действии на него аммиака при любых условиях.

Исходя из этих фактов, а также приняв во внимание известные мне другие менее яркие факты из химии платиновых металлов, я допустил, что трансвлияние гидроксила гораздо меньше трансвлияния хлора и может быть немногим выше трансвлияния аммиака. При таком допущении координата $\text{OH} - \text{OH}$ должна была по своей прочности немногим отличаться от координаты $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$, а аммиаки, находящиеся на этой последней, с большим трудом подвергаются явлениям обмена и замещения. Во всяком случае, при тех ничтожных концентрациях ионов галогенов, которые получаются при гидролизе диамминов, $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ -координата измениться никак не может. Короче, малое трансвлияние гидроксила должно было воспрепятствовать обмену между дигидроксо- и дихлоросоединениями типа $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}]$ $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$.

Отсутствие обмена для дигидроксосоединения было доказано на опыте не только с дихлоросоединением, но и с соответственным дигидроксом. Смесь этих солей оставалась неизменной при перекристаллизации, и никаких следов хлоро- или бромогидроксопроизводных нельзя было обнаружить.

Отсутствие возникновения хлоро- и бромогидроксосоединений происходило не по причине их неустойчивости. Соединения этого типа получались при реакции с ляписом дихлоро- и дигидроксодиамминов и никаких признаков особой нестойкости не проявляли. Гидроксил оказался в них легко замещаемым аммиаком, ионом иода, нитрогруппой, бромом и хлором, т. е. оказался подвижным.

¹ Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, в. 17, стр. 19.

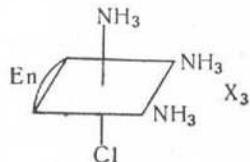
Очень любопытной чертой при сравнении свойств дигидроксо- и галогеногидроксодиамминов оказался их pH. Дигидроксосоли имели более низкий pH, чем галогеногидроксосоединения, т. е., несмотря на наличие двух гидроксилов, основные свойства соли заметно понижались по сравнению с моногидроксосолью. Для теории кислот и оснований этот факт является прямым доказательством правильности основных допущений теории кислот Вернера — Бренстеда, так как стабильность гидроксилов никак нельзя совместить с наличием основных свойств соединения, исходя из положений классической теории кислот и оснований, а с точки зрения Вернера такое совмещение совершенно естественно. Ведь по Вернеру основные свойства возникают вследствие присоединения иона водорода к гидроксилу, связанному с платиной. Гидроксил при этом переходит в воду, и для проявления основных свойств разрыв связи гидроксил — платина и платина — вода абсолютно необязателен.

С точки зрения трансвлияния больший pH у галогеногидроксосоединений по сравнению с дигидроксосоединениями столь же обязателен, как и большая реакционная способность гидроксила у этих соединений.

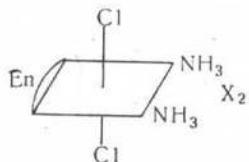
В сравнительно небольшом трансвлиянии гидроксила имеется объяснение часто наблюдаемого у комплексных соединений явления обратимости, небольшой степени гидролиза и необратимости гидролиза, далеко запущенного.

В транс-дихлоротетраминах координата хлор — хлор должна была дать легкое внедрение аминов во внутреннюю сферу с образованием пентаминов. Так оно и произошло. Однако получились и некоторые отличия против поведения диамминов и триамминов, содержащих в своем составе такую же координату. Так, в работе совместно с А. Н. Федоровой была найдена очень легкая обратимость реакции внедрения аммиака.

Пентамин состава



переходил в исходный тетрамин



настолько быстро, что изолировать хлористые соли пентамина не удалось, так как в кислом растворе для отнятия одного (транс-хлор) аммиака от пентамина было достаточно нескольких минут при комнатной температуре.

Если внешнесферные ионы обладали меньшим стремлением вступать во внутреннюю сферу, то пентамин оказывался вполне стойким соединением. Так, азоткислые и сернокислые соли этого пентамина получались без особых затруднений, хорошо сохранялись в сухом виде и в растворах не особенно гидролизовались (ионы NO_3^- и SO_4^{2-} не имеют сильной тенденции вступать во внутреннюю сферу).

Совершенно так же вела себя и соль Гро $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ издавна известный транс-тетраммин. Она легко реагировала с аммиаком, переходя в пентаммин, а последний, без всякого нагревания, давал с соляной кислотой обратно транс-тетраммин, как только реакция раствора переходила в слабокислую область.

Причину такой легкой отщепляемости аммиака у пентамминов нельзя видеть в перегрузке центрального атома платины большим числом аммиачных связей, так как гексаммины платины, обладающие даже шестью аммиачными связями, отличаются исключительной прочностью и вступают в реакцию обмена внутрисферных заместителей с чрезвычайной медленностью.

Переход от инертных гексамминов к легко реагирующим пентамминам вполне понятен, так как у пентамминов трансвлияющий хлор вызывает особую подвижность одного аммиака. Но спрашивается, почему эта подвижность так велика по сравнению с триамминами и тетрамминами? Возрастает ли трансвлияние хлора при переходе от триамминов к тетрамминам и пентамминам или есть другая причина этого ясно заметного возрастания непрочности аммиачной связи?

Предположить возрастание трансвлияния хлора при переходе от триамминов к пентамминам значило бы усложнить объяснение его возникновения какими-то неясными обстоятельствами.

Скорее всего, большую нестойкость пентамминов вызывает возрастание заряда комплексного иона, вследствие чего в непосредственной близости к внутренней сфере происходит накопление ионов хлора, и шансы реакции замещения аммиака должны значительно увеличиться.

Некоторым подтверждением такой возможности является пониженная степень диссоциации солей пентамминов и гексамминов по сравнению с солями тетрамминов и триамминов. Это еще более облегчает предварительное сближение реагирующего иона хлора с атомом платины, необходимое для реакции замещения.

Я хочу сказать, что вопрос о нестойкости пентамминов никак нельзя рассматривать с той же точки зрения, что и вопрос о легком реагировании ацидокомплексов, причина реакционной способности которых ясна. Накопление кислотных остатков в молекуле увеличивает их способность к реакциям замещения просто вследствие повышения числа мест во внутренней сфере, подверженных трансвлиянию. Мы уже видели, что в соединениях двухвалентной платины ацидокомплексы способны к реакциям обмена (см. стр. 24, реакция Везе).

Как же обстоит дело в четырехвалентной платине? Этот вопрос имеет очень существенное значение, так как наличие трансвлияния во внутренней сфере, при полном отсутствии в ней аммиака, опровергает необходимость присутствия аммиака или другой нейтральной молекулы для появления этого эффекта.

А. А. Гринберг¹, использовав метод радиоактивных индикаторов, доказал, что в ацидокомплексах происходит очень быстрый обмен кислотных остатков с ионами галогенов, находящимися в растворе. Более того, им же было доказано, что в бромоплатинате этот обмен идет значительно быстрей, чем в хлороплатинате, несмотря на большую координационную способность иона брома. Т. е. скорость ионного обмена повышается параллельно повышению трансвлияния кислотного остатка ацидокомплекса.

¹ ДАН СССР, 1939, т. 23, стр. 912; Успехи химии, 1940, т. 9, стр. 771; ЖПХ, 1949, т. 22, стр. 542.

В свое время совместно с Л. Ю. Геннинг мы обнаружили при нитровании платонитрита следующий факт: вместо пяти нитрогрупп, которые должны были бы получиться при нормальном ходе реакции



продукт нитрования содержал только три. Он оказался тринитронитратом. Следовательно, реакция пошла по уравнению



Безразлично, как проходила эта реакция по стадиям, в результате все равно получается вытеснение из внутренней сферы нитрогруппы нитратогруппой, а такая реакция немыслима без проявления сильного трансвлияния NO_2 , так как координационную цепкость нитрато- и нитрогруппы нельзя сравнивать. Нитратогруппа гидролизуется из внутренней сферы при любом составе и конфигурации соединений как четырехвалентной, так и двухвалентной платины (при растворении в воде нитронитрат также подвергался частичному гидролизу). Прочность же нитросоединений платины достаточно хорошо известна.

И в этом случае все три нитрогруппы показали обычную прочность. При действии на нитронитрат соляной кислоты произошло гладкое вытеснение трех нитратогрупп, а нитрогруппы остались без изменения и образовалось соединение $[(\text{NO}_2\text{Cl})_3\text{Pt}]\text{K}_2$, прочность которого по принципу трансвлияния зависит от наличия трех координат $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, обладающих каждая в отдельности достаточной обратимой стойкостью. Недавно А. В. Бабаева¹ показала, что у этого соединения имеется геометрический изомер, получающийся при помощи окисления тринитрохлороплатоата.

Калийные соли обоих изомеров очень четко разнятся друг от друга. Так, например, избыток ляписа с изомером, которому мы приписываем граневое строение, дает осадок серебряной соли, а реберный изомер дает осадок хлористого серебра, причем осаждается далеко не весь хлор, а примерно полтора атома. Соляная кислота не действует на граневой изомер, а из реберного выделяются окислы азота и происходит вытеснение одной нитрогруппы с образованием динитротетрахлороплатеата. Наконец, при восстановлении граневого изомера получается дихлородинитросоединение, очевидно, посредством отщепления координаты $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, а из реберного — тринитрохлоросоединение двухвалентной платины посредством отхода координаты $\text{Cl} - \text{Cl}$.

Если целиком перенести реакции координат $\text{NO}_2 - \text{Cl}$ и $\text{Cl} - \text{Cl}$, найденные Г. С. Муравейской, на рассматриваемый нами случай изомерии тринитротрихлороплатеата, то эти реакции подтверждают избранное нами распределение строения между обоими изомерами. Однако пока строение изомеров еще не доказано реакциями, обычно применяемыми для выяснения конфигурации. Как бы ни было, существование изомерии ацессоединений платины доказано, а это есть первый случай такой изомерии в области химии платины.

Заканчивая на этом изложение экспериментальных фактов, доказывающих существование эффекта трансвлияния в соединениях платины, содержащих нитрогруппу и хлор, я должен остановиться несколько подробнее на явлениях, не укладывающихся в принцип трансвлияния. Таких явлений немного, и возможно, что впоследствии удастся их объяснить, исходя из тех же допущений.

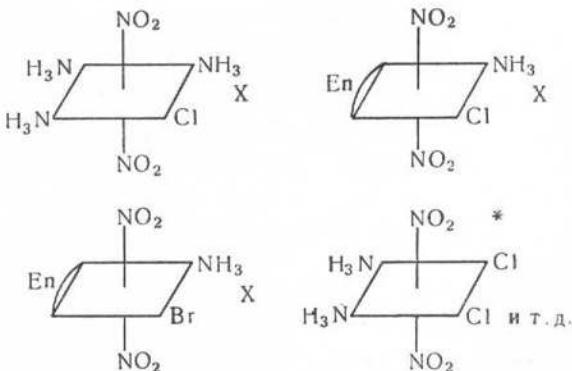
¹ ДАН СССР, 1951, т. 81, № 5, стр. 833.

Первое явление, часто наблюдаемое у соединений четырехвалентной платины,— трудность, а чаще невозможность выделения продуктов реакции с аммиаком у соединений, имеющих координату $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, что легко принять за отсутствие всякой реакции. Этому, как мне кажется, можно дать следующее объяснение: связь, противоположная нитрогруппе, становится настолько ионной, что ее можно трактовать примерно как связь калий — хлор, а поэтому ввести во внутреннюю сферу платины аммиак столь же трудно, как и получить аммиакаты калия в водном растворе. Вернее, он вводится легко, но не менее легко отщепляется обратно при самом ничтожном воздействии растворителя или ионов из раствора.

При действии аммиака на соединения, содержащие координату $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, обычно наблюдается сильное повышение растворимости, но при испарении аммиака или подкислении раствора выпадают обратно исходные соединения. Всего вероятнее, что у соединений такого типа происходит обратимая реакция с аммиаком, а отнюдь не какое-то упрочнение связи хлора с платиной, препятствующее реакции замещения. Подтверждением этого служит возможность замещения (частичного) на координате $\text{NO}_2 - \text{Br}$ брома хлором при взаимодействии с хлористым аммонием или соляной кислотой, что характерно для неэлектролитов, имеющих такую координату. Очевидно, что в этих случаях очень большую роль начинают играть условия растворимости, и на направление реакции влияет принцип Бертолле. Очень вероятно также, что координата $\text{NO}_2 - \text{Cl}$ в соединениях четырехвалентной платины дает те же явления, что и двухвалентной, т. е. происходит диссоциация внутрисферного хлора, похожая на электролитическую. Однако степень диссоциации очень мала, чем и объясняются малая электропроводность диаминов и их отношение к ляпису. Иногда координата нитро — хлор способна дать осадок хлористого серебра, иногда нет. Очевидно, диамины с координатой нитро — хлор в первом случае дают концентрацию хлор-иона, достаточную для осаждения хлористого серебра, в другом же она слишком мала. Примерно, таким же образом можно объяснить и практическую невозможность замещения на нитрогруппу хлора, расположенного против нитрогруппы, характерную для всех типов соединений четырехвалентной платины.

Если просмотреть возможные по теории геометрические изомеры динитросоединений, которые не удалось осуществить на опыте, то это всегда будет тот единственный изомер, у которого по координатной теории полагалось бы наличие координаты $\text{NO}_2 - \text{NO}_2$.

Привожу их строение:



* По предварительным данным пятый изомер соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ (последний на схеме) уже получен Г. С. Муравейской при действии аммиака на $\text{K}[\text{NH}_3\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$.

(ОБХ 27/22)
 (Если координата $\text{NO}_2 - \text{NO}_2$ предсуществует в соединении двухвалентной платины, то она может перейти при окислении ее во внутреннюю сферу четырехвалентной; не удается только заново создать эту координату при действии нитритов на нитрохлоросоединения четырехвалентной платины.)

При рассмотрении доказательств существования трансвлияния я почти всегда не обращал внимания на цис-заместители и рассматривал явление так, как будто координаты в комплексном соединении есть структурные элементы, независимые друг от друга. Разумеется, это есть абстракция такого же порядка, как принятие, например, в органической химии существования группы фенила, не изменяющейся при переходе от одного ароматического соединения к другому. Наличие такой группы определяет в основном реакции органической молекулы, но ясно, что фенил нитробензола и фенил-фенола различны и имеют лишь то общее свойство, что они способны замещать свои водороды, а не присоединяют к себе ни водорода, ни галогенов. Понятно, что, например, координата $\text{Cl} - \text{Cl}$ в соединениях двухвалентной платины не тождественна с той же координатой в соединениях четырехвалентной и поведение их должно разниться. Если в органической химии такая «аддитивная» точка зрения несостоятельна, то совершенно так же в молекуле комплексного соединения могут появиться свойства, для объяснения которых требуются какие-то новые допущения. Но какие допущения потребуются для объяснения ниже следующих фактов, мне пока совершенно неясно.

При исследовании действия аммиака на динитротиамины Ф. М. Клячкина нашла, что в них идет замещение хлора аммиаком, но вместо ожидаемых по аналогии амидотиаминов при этом получаются осадки гидроксохлоридов тетрамина состава:



В отношении принципа трансвлияния здесь все благополучно, и ход реакции вполне нормален. Но химическое поведение гидроксила совершенно непонятно. По смыслу реакции он должен находиться во внешней сфере, а следовательно, давать щелочную реакцию или, по крайней мере, легко замещаться хлором при действии соляной кислоты. Однако гидроксил ведет себя так, что его следовало бы поместить во внутреннюю сферу, чего сделать нельзя, так как тогда придется увеличить координационное число платины до семи без достаточных к тому оснований.

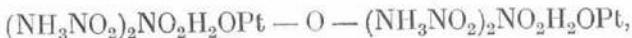
Оба тетрамина, полученные Клячкиной, дали электропроводность, соответствующую бинарному электролиту. С разбавленными кислотами они не реагировали — в растворах нельзя было заметить изменения электропроводности против суммы электропроводностей кислоты и тетрамина. При действии крепкой соляной кислоты на пиридиновый динитротетрамин нам удалось получить соль состава:



но эта соль при растворении в воде сразу же перешла в исходное хлорогидроксосоединение. Растворы этих «основных солей» не давали никакой щелочной реакции. Но самое любопытное заключается в том, что совершенно аналогичное соединение метиламина $[\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{Pt}] \text{Cl}$ при реакции с аммиаком дало тетрамин состава $[\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3 \times \text{NO}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$, по своим свойствам не показавший никаких отклонений от нормы.

Следовательно, специфические аномалии в поведении этих двух соединений зависели от каких-то причин, свойственных только им, и при очень незначительном изменении состава эти аномалии исчезали.

Другая аномалия такого же порядка была исследована в работе Г. С. Муравейской. Среди многочисленных нитродиамминов, синтезированных ею, оказалось соединение состава:



получающееся при помощи гидролиза (или действия щелочей) на тринитронитрат строения $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$. Вместо замещения нитратогруппы гидроксилом — обычной реакции для соединений четырехвалентной платины — произошло замещение нитрогруппы водой и образование «окиси».

Мы не настаиваем на точности формулы строения, предположенной нами, но всякое другое расположение воды и кислорода (гидроксидов) приводит к гораздо большим несообразностям. Эта окись гидратируется при растворении в воде так мало, что, как и у динитротетрамминов, о которых только что шла речь, и кислород и воду тоже следовало бы поместить во внутреннюю сферу, увеличив координационное число до семи. Но, скорее следует принять, что, по терминологии А. Вернера, мы имеем случай распространения «побочной валентности» на внешнюю сферу — случай, который А. Вернер долго и тщетно пытался найти.

С теоретической стороны этот случай подтверждает положение об отсутствии четкой границы между внутренней и внешней сферами, высказанное нами при рассмотрении поведения нитрохлородиамминов двухвалентной платины. Разница только в том, что у нитрохлоридов наблюдалась аномальная подвижность хлора, находящегося во внутренней сфере, а здесь имеется аномальная прочность связи внешнесферного гидроксила. Эта аномалия исчезает при замещении воды и кислорода хлором, так как при действии соляной кислоты на окись происходит замещение и кислорода и воды вместе только на один атом хлора. Получается ведущий себя нормально тринитрохлорид, причем реакция замещения протекает безо всякой изомеризации, так как свойства его тождественны со свойствами тринитрохлорида, полученного при помощи действия нитрита натрия на $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$.

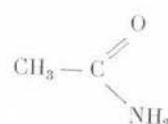
Следовательно, в обоих случаях проявления аномальных явлений оно наблюдается только у гидроксосоединений и притом таких, у которых во внутренней сфере находятся только нитрогруппы. Эти аномалии исчезают при обмене хотя бы одной нитрогруппы на хлор, а также при замещении на хлор гидроксидов. Имеется какая-то особая связь нитрогрупп с гидроксидами, объяснить которую общей теорией и принципом трансвлиния пока трудно.

Эти явления показывают, что наличие двух или трех нитрогрупп во внутренней сфере иногда дает совсем не суммарный эффект влияния на свойства соединения, точно так же как в химии углерода нельзя по влиянию на свойства соединений принять двойную связь за сумму двух простых связей, а тройную — за сумму трех.

Еще более разительной такая индивидуальность поведения заместителей во внутренней сфере наблюдается в свойствах и химическом поведении соединений двухвалентной платины с ацетамилом, исследованных совместно с Л. А. Назаровой.

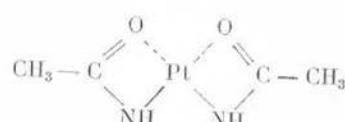
Для родственного мочевине ацетамида можно было ожидать образования соединений, в которых ацетамид должен был занимать одно место во внутренней сфере, причем прочность этих соединений не должна была бы особенно отличаться от прочности соединений платины с первичными

аминами. Очень мало вероятна возможность замыкания цикла, так как по формуле строения ацетамида



мог получиться только очень нестойкий четырехчленный цикл, да еще с одной кислородной связью, которая для платины вообще непрочна.

Однако опыт показал, что цикл все-таки замкнулся и получилось следующее соединение с двумя циклами, отличающееся интенсивнейшей аномальной окраской:



Если бы наряду с ним удалось получить такие же и нециклические соединения с одним, двумя, тремя и четырьмя молекулами ацетамида примерно одинаковой прочности, то особенно удивляться было бы нечему. Однако пока обнаружены на опыте только соединения с двумя молекулами ацетамида. В соединении, содержащем один атом хлора во внутренней сфере, нельзя разомкнуть второй цикл, несмотря на то, что этого следовало бы ожидать ввиду трансвлияния хлора, как это наблюдается вообще для аминных соединений платины.

Поведение циклических соединений было исследовано А. А. Гринбергом¹ в обширной и интересной работе. Им было показано, что в соединениях платины с гликоколем ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COClP}$) тоже наблюдается замыкание циклов (пятичленных). В этих циклах имеется одна связь платина — азот, другая платина — кислород. Словом, за исключением числа членов в цикле и некоторой разницы в распределении ионных связей, соединения Гринберга вполне аналогичны производным ацетамида.

В поведении гликоколевых производных, в смысле применимости к ним принципа трансвлияния, никаких неожиданностей обнаружено не было; скорее, данные Гринберга можно считать подтверждением этого принципа. Соединения гликоколя при действии соляной кислоты показывают явление почти одновременного внедрения двух хлоров, свойственные и нециклическим производным. Число молекул гликоколя во внутренней сфере можно легко варьировать, получая смешанные соединения. При этом наблюдается та же малая зависимость в химическом поведении гликоколевых циклов от остальных молекул гликоколя, которая характерна и для нециклических производных платины.

Поэтому образование для ацетамидных соединений только одного типа молекул состава $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{CH}_3\text{CONHClPt}$ совершенно неестественно. Мало того, хлор можно заменить бромом, иодом, роданом, нитрогруппой и нитратогруппой, и при этом никаких признаков размыкания второго цикла не наблюдается. Это означает, что прочность комбинации из разомкнутого цикла ацетамида и ацетамидного цикла не носит того мимолетного характера, который мы наблюдали у ди- и тринитросоединений для гидроксогрупп, а является признаком, общим для ацетамидных соединений.

¹ Изв. АН СССР, ОМЕН, 1937, стр. 3; там же, см. ссылки на предыдущие работы.

Дело не меняется и при переходе к аммиачным и этилендиаминоным производным соединений ацетамида. Соединения



и



получаются из предыдущих без всяких признаков размыкания второго цикла. Особенно интересно этилендиаминовое соединение. По формуле строения в нем должна находиться одна свободная амидогруппа, если не произошло замыкания этилендиаминового цикла. Если же оно произошло, и ацетамидный цикл разомкнулся, то неясно, почему в одном ацетамиде сохранилась имидная группа, а во втором она перешла в амидную. При обоих возможных формулах строения должно было произойти присоединение протона, т. е. проявиться основные свойства комплекса. Однако на опыте таких явлений не обнаружено, и этилендиаминовое соединение вело себя как обычный бинарный электролит.

Особенно поразительно еще одно свойство ацетамидных производных, а именно отсутствие у них окисляемости платины до четырехвалентной. Они совершенно не меняются при воздействии на них всех испробованных нами окислителей. Если остальные аномалии ацетамидов платины можно попробовать свести к образованию ацетамидом сильных водородных связей, для разрыва которых недостаточны обычные воздействия, то отсутствие окисления объяснить таким путем довольно трудно.

Я считаю вопрос о причине аномалий у ацетамидов еще открытым, и только дальнейшая работа с ними может дать что-нибудь для понимания исключительного своеобразия этих трудно доступных соединений. В целом аномальное поведение нитросоединений и соединений с ацетамидом нельзя считать прямым опровержением или исключением из принципа трансвлияния; скорее, эти аномалии указывают на наличие в молекуле каких-то особенностей неясного происхождения, налагающих своеобразный отпечаток на химизм молекулы в целом.

Переходя к выводам обзора экспериментальных данных, указывающих на реальность трансвлияния, следует прежде всего разобрать вопрос о возможности случайного совпадения фактов, которое и можно иногда принять за закон природы. Вероятность такого события чрезвычайно мала и порядок ее можно подсчитать.

Если принять, что во всех опытах вероятность протекания процессов по правилу трансвлияния равна половине, то тогда вероятность случайного совпадения выражается дробью $1/2^{50}$. При этом я принимаю самое преуменьшенное значение для числа реакций, исследованных с этой точки зрения. Систематическая ошибка такого порядка, как ошибочное определение геометрической конфигурации молекулы, т. е. принятие строения транс- вместо строения цис-, тоже невероятна. Правильность принятого строения подтверждается не только теми чисто химическими методами, которые я преимущественно и излагал, но также и физико-химическими методами.

Прежде всего здесь следует упомянуть рентгеновские методы исследования, применяемые у нас Г. Б. Бокием. Не было ни одного случая расхождения химических данных с рентгенографическими. Далее, определение дипольных моментов также подтвердило данные химического исследования. Оптическая деятельность также возникает там, где ей полагается быть, и отсутствует там, где предсказываются молекулы, не имеющие энантиоморфных форм. Все это дает твердую уверенность в правиль-

ности выбора конфигурации и позволяет отбросить возможность систематической ошибки.

Наконец, уверенность в истинности принципа трансвлияния дает и то, что на основе всякого правильного теоретического положения можно делать предсказания, а пути подавляющего большинства синтезов, упомянутых мной, были заранее обдуманы, и я уверен, что и в дальнейшем можно осуществить еще много работ, руководствуясь предсказаниями принципа трансвлияния.

Даже если остаться на чисто эмпирических позициях, выразив их положением, что в молекуле комплексного соединения имеется явление внутрисферного катализа, направленное на транс-связь с центральным атомом, то и в этом случае роль трансвлияния в понимании процессов, происходящих во внутренней сфере, будет прогрессивной.

К проявлению трансвлияния можно свести все или почти все эмпирические закономерности, наблюденные при исследовании химических реакций комплексных соединений. Вместо того чтобы искать объяснения каждой закономерности в отдельности, нужно объяснить возникновение только одного трансвлияния.

Кроме того, эмпирические закономерности часто возводятся в абсолют. Например, если рассмотреть хотя бы транс-закономерность вступления хлоров во внутреннюю сферу, с изложения которой я начал свой доклад, то очень легко притти к убеждению, что так будет всегда, независимо от природы заместителей, уже находящихся во внутренней сфере. Точно так же, привыкнув к тому, что аммиаки всегда становятся в цис-положение, очень легко распространить это наблюдение на все нейтральные молекулы. Допущение трансвлияния снимает такой налет абсолютного с этих закономерностей и указывает границы их применимости. Действительно, когда мы переходим к другим молекулам, обладающим более высоким трансвлиянием, чем аммиак, то от этих закономерностей ничего не остается: однако ~~правильности~~, наблюдаемые при взаимодействии таких молекул, очень хорошо укладываются в допущение трансвлияния.

Ясно, что принцип трансвлияния должен претерпеть такую же судьбу, как и те закономерности, о которых только что была речь. Нужно определить границы его приложения и свести это явление к каким-то свойствам атома, известным в настоящее время, а может быть, и к таким, которые будут открыты в будущем. Во всяком случае, хотелось бы, чтобы теоретики поработали над этой задачей.

Пусть еще многое неясно относительно зависимости трансвлияния от других свойств молекулы, пусть мы пока имеем только намеки на связи координационной цепочки с величиной трансвлияния, но мне кажется, что в области химии комплексных соединений принцип трансвлияния есть то выражение единого закона взаимодействия атомов, составляющих молекулу, установить который для соединений углерода мечтал в свое время Б. В. Марковников.

В докладе «Химическое строение и теория замещения» А. М. Бутлеров совершенно точно сформулировал требования, которые должны быть предъявлены ко всякому теоретическому положению. Он пишет: «От какого-нибудь воззрения для того, чтобы оно имело право рассчитывать на предпочтение перед другими, существующими в науке, требуются известные качества: оно должно объяснять и предсказывать то, что не объясняется и не предсказывается с других точек зрения; по меньшей мере оно обязано представить проще и яснее какие-нибудь вопросы, неудовлетворительно объясняемые прежними воззрениями».

Беспристрастному суждению о положении дела с трансвлиянием с точки

зрения представлений Бутлерова мешает мне мое авторство, но я думаю все-таки, что в настоящее время трансвлияние удовлетворяет обоим критериям, высказанным этим гениальным мыслителем.

РАБОТЫ И. И. ЧЕРНЯЕВА ПО ВОПРОСУ О ТРАНСВЛИЯНИИ

- О гидроксиламиновых соединениях платины.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1920, в. 1, с. 29—49. [Совместно с Л. А. Чугаевым].
- Мононитриты двухвалентной платины.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1926, в. 4, с. 243—275.
- Нитриты платины. Статья 2.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1927, в. 5, с. 102—118.
- К теории комплексных соединений.— Там же, с. 118—156.
- Нитриты платины. Статья 3.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1928, в. 6, с. 23—39.
- Об оптической деятельности платины. Статья 4.— Там же, с. 40—55.
- О нитритах платины. Статья 4.— Там же, с. 55—97.
- О нитросоединениях платины. Статья 5.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1929, в. 7, с. 52—72.
- То же. Статья 6.— Там же, с. 73—82. [Совместно с А. Н. Федоровой].
- То же. Статья 7.— Там же, с. 85—97. [Совместно с Ф. М. Клячкиной].
- То же. Статья 8.— Там же, с. 98—113. [Совместно с С. И. Хорунженковым].
- О нитросоединениях платины. Статья 9. Метиламиновые соединения.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1931, в. 8, с. 37—53.
- То же. Статья 10.— Там же с. 55—71.
- О пентаминах платины.— Там же, с. 73—82. [Совместно с А. Н. Федоровой].
- Измерение электропроводности комплексных соединений платины.— Там же, с. 83—92. [Совместно с С. И. Хорунженковым].
- О комплексных соединениях платины.— Там же, 1932, в. 10, с. 33—46.
- О нитросоединениях платины. Статья 11.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1933, в. 11, с. 21—32. [Совместно с Н. В. Вальденбергом].
- То же. Статья 12.— Там же, с. 33—38. [Совместно с Т. Б. Пейзнер].
- То же. Статья 13.— Там же, с. 45—53. [Совместно с Л. Ю. Генинг].
- То же. Статья 14.— Там же, с. 61—62.
- Об асимметрической хлористой соли типа Клеве.— Там же, с. 39—43. [Совместно с А. С. Самсоновой].
- О действии аммиака на соль Гро.— Там же, с. 55—59.
- Внедрение пиридина во внутреннюю сферу четырехвалентной платины. О действии пиридина на EnCl_4Pt .— Там же, с. 63—71. [Совместно с А. М. Рубинштейном].
- О взаимодействии пиридина с солями Клеве и Жера.— Изв. Ин-та по изуч. плат., 1935, в. 12, с. 103—114. [Совместно с А. М. Рубинштейном].
- О триаминсульфите Стромгольма.— Там же, с. 115—118. [Совместно с А. М. Рубинштейном].
- Взаимодействие пиридина с хлоридом и бромидом соли Бломстранда.— Докл. АН СССР, 1936, т. 2, № 3, с. 107—110. [Совместно с А. М. Рубинштейном].
- Вопросы химии комплексных соединений.— Усп. хим., 1936, т. 5, в. 9, с. 1169—1215.
- К вопросу об окислении цис- и транс-нейтраллитов двухвалентной платины азотной кислотой.— Изв. сектора по изуч. плат., 1936, в. 13, с. 49—71. [Совместно с А. В. Бабаевой].
- Гидроксиламин-пиридиновые соединения двухвалентной платины.— Докл. АН СССР, 1937, т. 15, № 6—7, с. 343—345. [Совместно с В. И. Горемыкиным].
- Окисление гидроксиламиновых соединений платины.— Докл. АН СССР, 1937, т. 15, № 6—7, с. 345—347. [Совместно с В. И. Горемыкиным].
- О разрыве цикла комплексных соединений платины.— Изв. сектора по изуч. плат., 1937, в. 14, с. 10—18. [Совместно с А. Н. Федоровой].
- Об этиленовых соединениях платины.— Там же, с. 77—121. [Совместно с А. Д. Гельман].
- Изомерия этиленовых хлоридов платины.— Там же, 1938, в. 15, с. 5—12. [Совместно с А. Д. Гельман].
- О триаминах четырехвалентной платины.— Там же, 1939, в. 16, с. 5—11.
- О цис-тетрамине четырехвалентной платины.— Там же, с. 13—19.
- О скорости реакции гидратации диаминов двухвалентной платины.— Там же, 1940, в. 17, с. 29—54. [Совместно с М. М. Якшином].

- Роль принципа трансвлияния в исследовании комплексных соединений.— В кн. Третье совещание по химии комплексных соединений. Программа и тезисы доклада. М.—Л., АН СССР, 1944, с. 33.
- О геометрической изомерии соединений четырехвалентной платины. Усп. хим., 1947, т. 16, в. 4, с. 385—402, рис.
- Оптическая деятельность соединений четырехвалентной платины.— Изв. сект. плат., 1947, в. 20, с. 107—114. [Совместно с И. Б. Литваком].
- О принципе трансвлияния.— Изв. сект. плат., 1948, в. 21, с. 27—32. О геометрической изомерии триамина состава $[EuNH_3PtCl_3BrNO_3]Cl$. (Сообщение I). Изв. сект. плат., 1949, в. 23, с. 9—39. [Совместно с О. Н. Адриановой].
- О реакции солей типа Бломстрапда. Там же, с. 39—72. [Совместно с Г. С. Муравейской]. Внутракомплексные соединения гидратов кислот. (Сообщение I). Там же, с. 72—84. [Совместно с А. И. Машенцевым].
- О геометрической изомерии триамина состава $[EuNH_3PtCl_3BrNO_3]X$. (Сообщение II). Изв. сект. плат., 1949, в. 24, с. 79—100. [Совместно с О. Н. Адриановой].
- О геометрической изомерии унамминдиазинтросоединений четырехвалентной платины. (Статья I). Изв. сект. плат., 1950, в. 25, с. 35—56. [Совместно с Г. С. Муравейской]. Внутракомплексные соединения гидразидов кислот. (Сообщение II). Изв. сект. плат., 1951, в. 26, с. 62—69. [Совместно с А. И. Машенцевым].
- Комплексные соединения платины с азотами. (Сообщение I). Там же, с. 101—115. [Совместно с Л. А. Пазаровой].