

соединениями. Это неверно. В ленинградском музее — архиве Д. И. Менделеева — найдено около десятка его рукописей и много лабораторных записей, сделанных им и посвященных изучению комплексных соединений. Особенно интересно, что идея, лежащая в основе не только проблемы трансвляния, но и всей химии комплексных соединений, — идея центрального атома — исходит от Менделеева. Эта идея вытекала из периодического закона, в противоположность упрощенным взглядам, приписывавшим комплексным соединениям цепеобразное строение. Менделеев резко критикует попытку перенести такие взгляды из органической химии в область неорганической химии и вводит ясно выраженное понятие центрального атома, как вытекающее из периодического закона. Это связано с тем, что постоянство валентности у атомов отвергается Менделеевым. Идея центрального атома четко выражена в рукописях Менделеева.

Но особенно интересно в связи с обсуждаемой проблемой то, что Менделеев вплотную подходил к вопросу о взаимном влиянии заместителей, о вытеснении одних из них другими. Он рассматривал аммиак и воду и исследовал, при каких условиях аммиак вытесняет воду из комплекса и при каких условиях вода вытесняет аммиак. Аналогичным образом он экспериментально исследовал также целый ряд солей.

Сохранился документ — обращение Д. И. Менделеева к министру финансов с просьбой отпустить ему платиновые остатки для экспериментального исследования комплексных соединений.

Конечно, понятие трансвляния тогда еще не могло сложиться, да и само учение о комплексных соединениях находилось еще в самом зачатке. Тем не менее, развивая учение о периодическом законе, Менделеев поставил задачу исследовать комплексные соединения с точки зрения положения соответствующих элементов в периодической системе.

В последней главе книги А. А. Гринберга этот замысел Д. И. Менделеева впервые ясно выражен.

Новые материалы Д. И. Менделеева представляют большой интерес, особенно обобщающая статья, где Менделеев, критикуя неправильные взгляды своих современников, пытается развить правильный взгляд на платиновые соединения, чрезвычайно приближающийся к более поздним представлениям и в гораздо большей степени отвечающий нашим современным представлениям, чем другие воззрения того времени.

А. Д. Гельман (Москва)

Б. М. Кедров сказал уже многое из того, что хотелось сказать и мне, поэтому мое выступление будет коротким.

Скажу о том, в чем я не только совершенно согласна с Б. М. Кедровым, но что является и моим личным глубоким убеждением. А. М. Бутлеров, создав теорию химического строения органических молекул, указал в своих работах на взаимное влияние атомов в молекулах. В. В. Марковников, как известно, развил именно эту сторону Бутлеровского учения и установил правила присоединения галогеноводородных кислот к кратным связям. Пользуясь теорией строения Бутлерова, Вернер применил пространственное расположение атомов в молекулах к неорганическим соединениям и в первую очередь к комплексным. Теория Вернера получила название координационной. Из выступления Б. М. Кедрова видно, что собственно идея о центральном атоме также дана русским ученым — Д. И. Менделеевым. Мы впервые услышали сегодня об этих высказываниях Д. И. Менделеева, и необходимо, чтобы эта работа как можно скорее была опубликована. Координационная теория Вернера совершенно не предусматривала направление реакций во внутренней сфере комплекс-

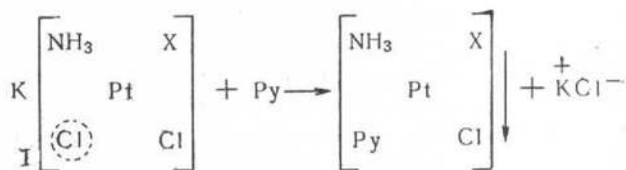
ных соединений. Этот недостаток координационной теории был прекрасно восполнен работами И. И. Черняева, и если провести сравнение с работами в области органической химии, то можно сказать, что И. И. Черняев выполнил в области химии комплексных соединений ту работу, которая в органической химии была сделана в свое время Марковниковым.

Многие из выступавших просят, чтобы была дана четкая формулировка закономерности трансвлияния. Напомню, что И. И. Черняев в 1926 г., когда впервые опубликовал свою работу о трансвлиянии, формулировал его примерно так: «место реакции во внутренней сфере комплексной молекулы всегда находится в трансположении к кислороду заместителю, а сами кислотные остатки располагаются по силе трансвлияния в таком порядке: нитрогруппа, иод, бром, хлор, аммиак и вода».

В то время это было совершенно правильно и эта формулировка была совершенно достаточна. Единственным исключением из этого правила в то время была реакция с тиомочевинной, открытая Н. С. Курнаковым.

Исследования, проведенные мною с непредельными углеводородами, с окисью углерода, окисью азота, с тиоэфирами, затем опыты А. А. Гринберга с фосфинами показали, что еще более повышенным трансвлиянием, чем кислотные остатки, обладают все вышеназванные молекулы. И тогда мною было предложено расширить формулировку закономерности трансвлияния и считать, что место реакции во внутренней сфере комплексного соединения всегда находится в трансположении к активному заместителю, причем активным заместителем может являться не только кислотный остаток, но и такие молекулы, как этилен, тиоэфир, тиомочевина, СО, NO, фосфины и т. д.

Естественно встает вопрос о необходимости сравнить по величине трансвлияния все эти внутрисферные заместители и дать какую-то количественную характеристику трансвлияния. Я совершенно согласна с Б. М. Кедровым, что к закономерности трансвлияния И. И. Черняева прежде всего нужно подходить с химической точки зрения и прежде всего химическими методами нужно показать, насколько отдельные заместители, входящие в комплексное соединение, отличаются по величине трансвлияния. Например, проследить скорость замещения хлора на амин в зависимости от того, что будет находиться в трансположении к этому хлору. Такая работа проводилась к настоящему совещанию Е. Ф. Карандашовой; получены данные, представляющие значительный интерес. Чтобы судить хотя бы полуквантитативно о величине трансвлияния различных кислотных остатков, мы проводили исследование с моноаммином платины и пиридином:



Здесь три внутрисферных заместителя (NH₃ и два хлора) всегда остаются постоянными и только один заместитель (X) меняется. В отдельных опытах под (X) подразумевается хлор, бром, иод, нитрогруппа, CNS, C₂H₄. По различной скорости выпадения осадков диаминов при взаимодействии моноаминов с пиридином можно судить о величине трансвлияния различных кислотных остатков.

Закономерность И. И. Черняева предсказывает, что замещение Cl на Py может происходить только в месте ⊙, потому что хлор, стоящий на одной

координате с NH_3 , прочно закреплен. Чтобы подчеркнуть обреченность того хлора, который обязательно должен вытесниться пиридином, мы обвели его пунктиром. Соединения типа $[\text{NH}_3\text{ClPyXPt}]$ выделены и проанализированы. Растворимость этих дис-диаминов такова:

$[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Pt}]$	0,44 г в 100 г раствора
$[\text{NH}_3\text{ClPyClPt}]$	0,48 г » 100 » »
$[\text{NH}_3\text{ClPyBrPt}]$	0,184 г » 100 » »
$[\text{NH}_3\text{ClPyNO}_2\text{Pt}]$	0,155 г » 100 » »
$[\text{NH}_3\text{ClPyJPt}]$	0,035 г » 100 » »

Разница в растворимости при нитро-, бромо-, хлоро- и этиленовом заместителях не особенно велика, а осадки диаминов выпадают с весьма заметной разницей в скоростях, как видно из нижеследующей таблицы.

Времена выпадения осадков из триацидодиаминоплатоатов калия при взаимодействии их с пиридином

Условия реакции	Исходная соль					
	$\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$	$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{J}]$	$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{CNS}]$	$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{Br}]$	$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2]$	$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2]$
Темп. 0°	Мгновенно	18 сек.	60 сек.	120 сек.	480 сек.	2520 сек.
		19 »	60 »	140 »	510 »	2580 »
Темп. 20°	»	12 »	50 »	90 »	110 »	900 »
		11 »	55 »	85 »	120 »	900 »
		11 »	45 »	90 »	110 »	900 »
		12 »	50 »	90 »	100 »	—
Темп. 40°	»	1 »	15 »	60 »	90 »	540 »
		2 »	16 »	50 »	85 »	540 »
		—	15 »	60 »	90 »	—
Темп. 60°	Мгновенно	1 »	1 »	30 »	45 »	300 »
		—	2 »	35 »	40 »	300 »
При разбавл. в 2 раза, темп. 20°	»	40 сек.	150 »	240 »	360 »	2500 »
		45 »	150 »	240 »	390 »	2700 »

Все опыты велись с 0,1 н. растворами; при разбавлении растворов остается та же самая картина, только все реакции протекают медленнее.

Такой приближенный полуколичественный, но чисто химический подход к закономерности Черняева позволяет все-таки расположить кислотные остатки по величине трансвлияния в совершенно определенном порядке. По данным наших опытов, нитрогруппа вовсе не занимает того ведущего места в смысле проявления повышенного трансвлияния, которое ей всегда отводилось. У иода, не говоря уже о ненасыщенных молекулах, трансвлияние значительно сильнее, чем у нитрогруппы.

На основании прежних работ и этого исследования внутрисферные заместители по величине трансвлияния можно расположить в таком порядке:



Близость нитрогруппы и брома по трансвлиянию, мне кажется, подтверждается еще и фактом, приводимым И. И. Черняевым в своем докладе, со ссылкой на нашу работу с Е. Ф. Карандашовой, т. е. что при взаимодействии тетрабromo- и тетрахлороплатины получается смешанное соединение — дихлордибромоплатина. Раньше это явление наблюдалось только при взаимодействии тетранитро- с тетрахлороплатиной и служило одним из доказательств повышенного трансвлияния нитрогруппы.

Кроме того, А. А. Гринберг докладывал о возможности получения транс-динитродибромоплатины — это тоже говорит о том, что бром по трансвлиянию стоит ближе к нитрогруппе, чем к хлору.

Говоря о закономерности трансвлияния, укажу еще, что, пользуясь ею, Л. Н. Эссен удалось осуществить сложнейший синтез, который без этой закономерности не мог бы быть осуществлен; Л. Н. Эссен дошла до верхнего предела того, что предсказывает координационная теория Вернера: получила соединения четырехвалентной платины, да еще неэлектролиты с 6 различными заместителями $[\text{NH}_3\text{PyClBrNO}_2\text{NO}_3\text{Pt}]$ и $[\text{NH}_3\text{PyClBrNO}_2\text{JPt}]$. Без закономерности Черняева такой синтез был бы почти невозможен.

Сейчас Л. Н. Эссен занимается синтезом таких же соединений цис-конфигурации.

Если вступить в дискуссию с докладчиками, то следует сказать, что А. А. Гринберг не совсем прав, утверждая, что все точки зрения на природу закономерности трансвлияния совпадают и что речь идет во всех случаях о том, что повышенным трансвлиянием обладают молекулы, обладающие восстановительными свойствами. В тех случаях, когда мы говорим о молекулах типа тиоэфиров, фосфинов, тиомочевины, это правильно. Здесь осуществляется, по нашему мнению, двойная координационная связь между платиной и заместителем, причем платина никаких собственных электронов на эту связь не затрачивает. Поэтому-то и могут вступать 1, 2 и 4 таких заместителя во внутреннюю сферу.

Платина не меняет в этих случаях своей валентности, подобные соединения можно получить как с двухвалентной, так и с четырехвалентной платиной. Если же мы хотим ввести непредельные, ненасыщенные молекулы во внутреннюю сферу, то во всех случаях, как в нашей практике, так и в практике других исследователей, всегда можно присоединить к платине только одну ненасыщенную молекулу. Это связано с тем, что при присоединении этилена или СО к платине платина затрачивает на эту связь 2 электрона. Между центральным атомом и ненасыщенными молекулами образуются не координационные, а двойные ковалентные связи.

Поэтому попытки объяснить трансвлияние любых заместителей, сначала только с поляризационной точки зрения, а теперь с точки зрения восстановительных свойств, мне кажутся не совсем верными.

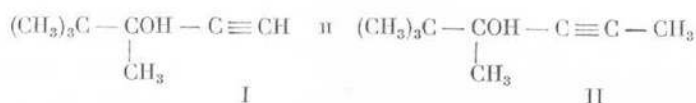
Поляризационная теория, предложенная в свое время независимо друг от друга А. А. Гринбергом и Б. В. Некрасовым, совершенно удовлетворяла до тех пор, пока речь шла о трансвлиянии кислотных остатков Cl, Br, J, пока не было открыто повышенное трансвлияние тиомочевины, тиоэфиров, ненасыщенных молекул, фосфинов. Но появились новые факты и поляризационная теория оказалась уже недостаточной для объяснения этих фактов.

Таким образом, чтобы дать физическое обоснование сущности трансвлияния, нужен не единообразный, а многообразный, всесторонний подход к вопросу, потому что внутрисферные заместители крайне различны по своей природе и свойствам.

Говорят о том, что правильнее всего считать наиболее трансвлияющими заместителями те, которые образуют с центральным атомом ковалентные связи. Я и сама высказывала не раз эту точку зрения. Предпринятые мною для доказательства этой мысли исследования в области металлоорганических соединений платины типа $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}_2\text{a}$ в первом приближении показали, что метильная группа заметного трансвлияния не проявляет, хотя, несомненно, образует чисто ковалентную связь с платиной. Подождем дальнейших результатов этого исследования, проводимого О. М. Следзевской. Не исключена возможность, что ковалентные связи только тогда проявляют трансвлияние, когда они более или менее полярны.

Нельзя говорить о закономерности трансвлияния как о каком-то совершенно исключительном, «парадоксальном» явлении, так как в органической химии имеются совершенно аналогичные факты. Конечно, необходимо учитывать особую специфичность комплексных соединений, где центральным атомом является чаще всего представитель 8-й группы периодической системы, а не легкий атом углерода.

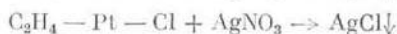
Из автореферата, полученного из Ленинграда от А. И. Захаровой, одной из учениц А. Е. Фаворского, я узнала любопытные факты о влиянии метильной группы при реакциях замещения: «Влияние метильной группы особенно резко сказывается при сравнении реакций замещения гидроксильной группы на галоген в двух следующих карбинолах:



Первый из них вообще не удалось превратить в соответствующий хлорид, второй же, отличающийся только наличием метильной группы по соседству с тройной связью, легко превращается в хлорид.

Хлориды типа $\text{R}_2\text{CCl} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ устойчивы, перегоняются без разложения, но легко гидролизуются; хлор в них настолько подвижен, что почти количественно осаждается водным раствором азотнокислого серебра в обыкновенных условиях».

Т. е. эти реакции протекают совершенно аналогично тому, как в комплексных соединениях платины на координатах:



в то время как на координате $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$ при добавлении AgNO_3 в тех же условиях появляется только едва заметная опалесценция.

Ведь собственно на основании таких вот химических реакций мы и говорим, что нитрогруппа, этилен и т. п. проявляют повышенное трансвлияние, а Cl обладает меньшим трансвлиянием по сравнению с ними, но большим по сравнению с NO_3^- , H_2O , NH_3 , Ru и т. п.

Эти примеры говорят о том, что в конечном счете есть что-то общее, какие-то единые причины, управляющие реакциями замещения и в органической химии и в химии комплексных соединений, и найти эти единые причины, как правильно говорил М. М. Якиши, нам нужно.

Органики пойдут своими путями, мы, комплексники, ждать не будем и пойдём своими путями, потому что у нас есть своя специфичность, но не исключена возможность, что где-нибудь эти пути встретятся.

Понятие о двойных ковалентных связях и двойных координационных связях между центральным атомом и заместителем, введенное нами в химию комплексных соединений, расширяет применение теории химического строения Бутлерова в области химии комплексных соединений.

Кстати сказать, это понятие впервые введено нами в 1939 г., и неправы те авторы (кстати, русских работ), которые пишут, что впервые понятие о двойных связях между центральным атомом и аддендом введено Паулингом. Паулинг впервые написал об этом только в 1941 г.

Несколько слов о резонансе. На совещании по теории строения органических веществ так называемая «теория резонанса» получила должную оценку. Как это отразилось на химии комплексных соединений? Как химики-комплексники отнеслись к теории резонанса? Все мы слушали лекции по «теории резонанса», которые читал Я. К. Сыркин, и ни я, ни другие не рассмотрели и не вскрыли реакционной сущности этой «теории». В порядке самокритики нужно сказать, что в своей монографии «Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами» (1945) я даже уделила одну страницу рассмотрению резонансных структур бензола, о чем теперь сожалею. Мы, неорганики, должны быть очень признательны ученым, вскрывшим идеалистическую реакционную сущность теории резонанса.

Практически мы не пользовались теорией резонанса для объяснения тех или иных особенностей реагирования комплексных соединений потому, что она была в научном отношении бесплодной, схоластичной, ничего, в сущности, не объясняла и ничего не предсказывала.

Распространение идей Бутлерова на область комплексных соединений, несомненно, обогатит нас и укажет верный путь разработки теоретических представлений.

И. А. Федоров (Москва)

Закономерность трансвлияния была открыта при изучении химических свойств и поведения некоторых комплексных соединений платины. При дальнейших исследованиях она нашла себе блестящее подтверждение на огромном количестве фактов, и ныне ею широко пользуются при синтезе новых платиновых комплексных соединений.

Возникает вопрос, каковы пределы применения этой закономерности: ограничивается ли она только соединениями платины, или является общей закономерностью, охватывающей в той или иной мере всю область комплексных соединений?

В ответ на это надо сказать, что реакции образования комплексных соединений даже ближайших спутников платины с точки зрения закономерности трансвлияния гораздо менее изучены, чем платины. Кроме того, соединения эти структурно менее определены и менее устойчивы, легче подвергаются изомеризации, что затемняет изучаемые процессы образования того или иного комплексного соединения.

Тем не менее, в литературе имеется ряд примеров, указывающих на наличие трансвлияния в комплексных соединениях спутников платины и даже кобальта.

В своем кратком выступлении я хочу отметить некоторые из этих примеров. Начну с палладия. В 1935 г. А. А. Гринберг вместе с В. М. Шульманом и С. И. Хорууженковым, изучая электропроводность изомерных диамминов палладия $\text{Pd}2\text{NH}_32\text{Cl}$ и $\text{Pd}2\text{NH}_32\text{Br}$, нашли, что указанные