

8) При действии щелочи соли триаминов переходят в дипамино-амидо соли.

9) Один хлор в нитротриаминах легко замещается аммиаком с образованием цис-хлор-нитротетраминов.

10) Цис-хлорнитротетрамины дают амидореакцию при действии щелочи.

11) Допущение трансвсияния в октаэдре четырехвалентной платины приводит к выводам согласным с фактами.

Лаборатория Неорганической Химии
Ленинградского Университета.

К теории комплексных соединений.

И. И. Черняева.

[Час. Чисто химическое письмо, 5, № 118 (1927)]

Общеизвестно, что характерным отличием комплексных соединений от кислот, солей и оснований, является сильно пониженная способность к ионизации у радикалов, находящихся во внутренней сфере комплекса. В большинстве случаев эта малая подвижность обусловливается не тем, что свободная энергия системы до диссоциации больше таковой после диссоциации, т. к. обычный ход изменения электропроводности комплексных соединений, имеющих кислые остатки во внутренней сфере, указывает на стремление таких остатков перейти в состояние ионов, даже величина электропроводности часто бывает сравнимой с величиной электропроводности обычных солей и лишь точка равновесия достигается для комплексов гораздо медленнее. Известно что скорость химического превращения может быть выражена формулой $V = KC$ (где V скорость реакции, C концентрация, а K индивидуальный коэффициент реакции). Коэффициент K , обычно представляется в виде дроби: движущая сила реакции, деленная на пассивное сопротивление. В то время как движущая сила реакции приравнивается к изменению свободной энергии^{*} системы и величина ее может быть найдена физико-химическим путем, пассивное сопротивление представляет собою молекулярное или атомное свойство, природа которого совершенно неясна. Ясно только, что наличие большого

¹⁾ Доложено Отделению Химии Р.Ф.Х.О. 4 марта 1926 г.

пассивного сопротивления — обязательное условие прочности комплексных соединений, и настоящая статья является попыткой ответить на вопрос: как распределяется пассивное сопротивление около центрального атома?

ED

Известно, что по координационной теории А. Вернера¹⁾ молекулы и атомы, находящиеся в непосредственной близости к центральному атому, занимают вершины октаэдра, углы квадрата или вершины тетраэдра, причем они отличаются от молекул и атомов, занимающих иное положение относительно центрального атома своей малой активностью.

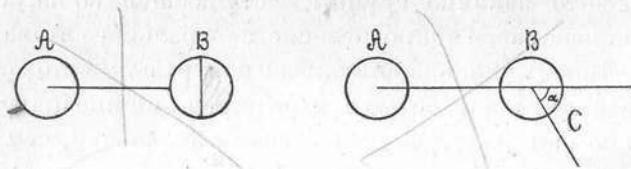
Эти координированные молекулы находятся во внутренней сфере, которую можно с таким же правом назвать областью пассивного сопротивления. Если мыслить эту область в виде сплошной однородной сферы, окружающей центральный атом, то чрезвычайно трудно понять, почему число заместителей внутренней сферы в громадном большинстве случаев не превосходит шести, а лишние против шести заместители должны находиться в внешней сфере.

Чтобы хоть сколько-нибудь выяснить вопрос, придется принять какое-то влияние группы, вступающей во внутреннюю сферу, на пассивное сопротивление, центрального атома, причем всегда в сторону уменьшения так как центральный атом способен своей обычной валентностью присоединять лишние против шести группы, но они всегда бывают связаны лабильней, чем внутрисферные заместители. Это уменьшение не должно распространяться равномерно на весь объем внутренней сферы, иначе наиболее прочные комплексы получились бы при наличии только одной внутрисферной группы, а при возрастании их числа прочность бы постепенно уменьшалась, чего совершенно не наблюдается. Остается допустить, что уменьшение пассивного сопротивления направлено известным образом, т. е. представляет из себя то, что в физике называется вектором. Попытка свести ограниченное число заместителей во внутренней сфере к объемным соотношениям вроде предположения, что краевые молекулы или атомы сплошь закрывают центральный атом и, таким образом, защищают его от дальнейшего присоединения, вряд ли может привести к цели, хотя бы по одному тому, что число четыре имеет и углерод в соединениях с водородом, а, напр.

1) A. Werner. Nechere Auschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Ch.

в метане поперечное сечение всех водородных атомов минимум в десятки миллионов раз меньше поверхности углеродного атома. Тем более, что при этом допущении придется принять связь групп внешней сферы с центральным атомом через заместитель внутренней сферы, что совершенно не доказано. Из фактов, приведенных мной в предыдущих статьях и обильно встречающихся в литературе о комплексных соединениях, ясно, что между координированными молекулами существует значительная разница в активности, не только в том случае когда одна и та же молекула находится около различных центральных атомов, но и тогда, когда она координирована различным образом около одного и того же центрального атома, так что изменения пассивного сопротивления внутри первой сферы имеются на лицо.

В первом приближении (пренебрегая пока объемом атомов) можно принять, что активность любой координированной молекулы, зависит только от группы, стоящей на прямой, соединяющей центральный атом с молекулой, иначе в трансположении. Дело происходит так, как будто бы атом A (см. черт. I) умень-



Черт. I.

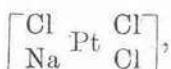
шал пассивное сопротивление атома B на стороне противоположной атому A , при чем величину этого уменьшения я принимаю обратно пропорциональной квадрату расстояния AB , а для любой точки C , находящейся на поверхности атома B , пропорциональной $\cos \alpha$, где α угол между прямой AB и прямой OC , соединяющей центр атома B в точкой C , или уменьшение пассивного сопротивления выражается формулой $R = \frac{e \cos \alpha}{r^2}$, где R пассивное сопротивление, e величина, характеризующая атом A , r расстояние AB . Для $\alpha = 90^\circ$ уменьшение пассивного сопротивления = 0, для $\alpha > 90^\circ$ оно равно отрицательной величине. Вместо уменьшения сопротивления происходит его возрастание на стороне атома B , обращенной к атому A . Разные атомы способны производить этот эффект в различной степени

и коэффициент e будет различен для разных элементов. Этот коэффициент по периодической системе изменяется следующим образом: в группе благородных газов он практически равен нулю, по мере продвижения к группе галогенов по рядам периодической системы он возрастает, в группах периодической системы он уменьшается по мере увеличения атомного веса, в четных рядах он меньше чем в нечетных. Грубо говоря он выражает, собой степень неметалличности элемента: чем металличнее атом, тем меньше численное значение этого коэффициента. Ряд увеличения его, для неионизованных атомов, приблизительно таков: благородные газы, Cs, Rb, K, Na, Ba, Sr, Li, Ca, Mg, Be, Cu, Ag, Au, Pt, Ir, Pd, Rh, Ni, Co, Os, Ru, Fe, Hg, Cd, Zn, Tl, In, Ga Al, Pb, Sn, Ge, U, Ti, Si, C, Ta, Nb, Bi, W, Sb, V, As, Mo, Cr, Mn, Fe, Se, P, S, J, Br, N, Cl, O, F, свободный электрон. Водород занимает особое положение и о нем речь будет далее: дело в том, что потеря или приобретение одного или нескольких электронов на коэффициенте трансвлияния оказывается весьма сильно и различно для различных элементов, так как свободный электрон обладает самым большим коэффициентом e . Этот ряд, по всей вероятности в деталях неправильный, дает все таки возможность подойти к следующему вопросу: почему существуют радикалы и ионы весьма способные к координации, напр. нитрогруппа, циан, родан, гидроксил, кислород, фтор, хлор, бром, иод, а с другой стороны металлы вообще не могут дать сколь-нибудь прочных комплексных соединений, если они не занимают в молекуле центрального положения? Напр., почему неизвестно комплексов платины, где бы на одной координате находились Na — Pt — Cl; ведь если принять, что способность координировать группы внутренней сферы зависит от центрального атома, то, казалось бы, он мог бы с таким же успехом координировать и ион натрия, если принять во внимание положение А. Вернера, что „химическое средство определяется не только электрохимической полярностью“. Оказывается, если принять, что влияние на распределение пассивного сопротивления именно таково, как я формулировал выше, то натрий должен отойти от атома платины не только в силу закона отталкивания двух положительных зарядов, но и по другой причине: он не может удержаться пассивным сопротивлением. Представив на одной прямой эти атомы (см. черт. II), находим, что сторона внутренней сферы платины, обращенная к натрию, акти-

вируется присутствием хлора, атом же натрия, хотя производит на эту половину противоположный эффект, но величина его



слишком мала, чтобы уравновесить влияние хлора. Поэтому, если бы, напр., получилось соединение



вполне мыслимое, исходя из представлений чистой координационной теории (для ртути подобное соединение известно $[\text{KHgJ}_3]$, но в этом соединении K имеет свойства обычного иона), то натрий в нем должен был бы заместиться при растворении гидроксидом, хлором, амиаком или чем-нибудь другим, имеющим большее e , для того, чтобы получилась молекула, в которой изменение пассивного сопротивления было со всех сторон уравновешено. Другими словами, при решении вопроса об устойчивости молекул нужно принять во внимание не только электрохимические соображения, но и распределение пассивного сопротивления около атомов, молекулу образующих. В координатной комбинации $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, обе стороны внутренней сферы атома платины подвергаются одинаковому действию в указанном смысле и, в силу этого, реакция обмена хлора на другие группы носит несколько иной, комплексный, характер. Реакция обмена возможна и в такой цепи, но только тогда, когда центральный атом платины сдвигается со своего центрального места, расстояния хлоров от платины делаются неравными и получаются условия сходные с комбинацией хлор-платина-натрий. Такому смещению может в весьма сильной степени способствовать тепловое движение, и, возможно, очень быстрое повышение реакционности комплексов от повышения температуры связано с появлением большого числа таких асимметрических молекул. Асимметричными в отношении распределения пассивного со-

противления нужно принять и координатные комбинации $\text{K}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$, в которых внутренняя сфера кислорода активируется со стороны, обращенной к металлу, в силу чего металл при растворении может диссоциировать, замещаясь молекулой растворителя. Когда же трансвлияние металлического атома растет, начинает активироваться противоположная сторона внутренней сферы атома кислорода: реакция замещения происходит на ней и, напр., в цепи $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}$, начинает делаться подвижным водород, что и ведет к легкому образованию $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$. При дальнейшем повышении трансвлияния краевого атома в координатных комбинациях

$\text{Zn}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$, $\text{P}-\text{O}-\text{H}$, $\text{S}-\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{O}-\text{H}$

подвижность водорода все более и более возрастает и совершается постепенный переход к настоящим кислотам. Как известно, кроме степени подвижности, кислый водород отличается от комплексного (органического) своей неспособностью замещаться галоидами; происходит это отчасти потому, что, напр., в прямолинейной цепи $\text{Cl}-\text{O}-\text{S}$ половина внутренней сферы кислородного атома, обращенная к сере, должна быть активнее противоположной и поэтому такая пространственная комбинация имеет легко рвущуюся связь кислород — сера, отчасти же потому что кислые атомы не дают прочных комплексных соединений, в которых они занимают центральное положение, и на очень большое количество настоящих комплексных соединений с металлическим центральным атомом, известное по литературе, приходится очень мало комплексов с центральным отрицательным атомом.

Атом с большим трансвлиянием, находясь в центре молекулы, должен сильно активировать краевые атомы, является возможность присоединения других молекул, и в силу этого могут произойти различного рода вторичные реакции. Если взять для примера кислородные кислоты галоидов, то прочность их постепенно растет от фтора к иоду, потому что кислород, связанный со фтором, почти лишен половины внутренней сферы и всякая молекула способная окисляться может дать те промежуточные продукты присоединения, образование которых предшествует реакции окисления. Иод, имеющий уже некоторые металлические свойства, уменьшает пассивное сопротивление кислорода в меньшей степени; эти промежуточные про-

дукты образуются с большим трудом и в кислородных кислотах иода имеется обычный связанный кислород.

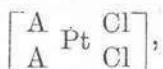
Параллельно этому для иода существуют уже настоящие комплексные соединения, правда очень непрочные, но имеющие внутреннюю и внешнюю сферу, напр. $[3\text{AgJ}] (\text{NO}_3)_2$, и сама иодная кислота по А. Вернеру имеет формулу $\text{H}_5[\text{JO}_6]$. (Другую причину нестойкости соединений с ~~ионным~~ центральным атомом, более глубокую, я надеюсь выяснить в следующей статье). В комплексных соединениях металлов, обратно вышеизложенному, при растворении их более активная часть внутренней сферы краевых атомов обращена к центральному атому. Она спрятана внутри молекулы, в силу этого более трудно достичима, но если центральный атом обладает слишком малым трансвлиянием, то он неспособен уравновесить активирующее действие растворителя и, несмотря на малые шансы, реакция присоединения к краевым атомам может итти, и комплекс должен при растворении диссоциировать. Для образования прочных комплексов требуется не очень большое и не очень малое значение трансвлияния, и, подобному условию удовлетворяют; восьмая группа периодической системы, хром, углерод теллур, и другие элементы, занимающие в периодической системе промежуточное, между галоидами и щелочными металлами, место, и на соображения, изложенные выше, я натолкнулся, рассматривая ту несомненную разницу в химической активности, которая существует между геометрическими изомерами платины, кобальта и хрома.

Как было мною указано в предыдущей статье, давно известный факт, что замещение хлора в солях двувалентной платины общей формулы $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4]$ аммиаком, аминами, сульфидами, селенидами, нитрилами, изонитрилами идет через образование цис-изомеров, легко выводится из следующих соображений. Трансвлияние вышеуказанных молекул менее трансвлияния галоида, поэтому в промежуточных солях типа Kossy CO. 161

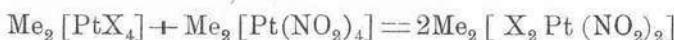


дальнейшему замещению должны подвергнуться либо 2, либо 4 хлора, что ведет к образованию цис-конфигурации. Дальнейшее замещение хлоров должно итти значительно труднее и, во мно-

гих случаях, реакция присоединения аминов на холода идет количественно до солей типа Пейроне



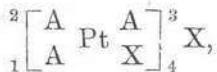
если же вместо хлороплатинита взять платонитрит, в котором трансвлияние нитрогруппы оказывается еще сильней, то реакция всегда идет только до цис-динитритов. Из той же цис-закономерности легко вывести и способность к обмену при совместной кристаллизации платонитритов с галоидплатинатами и платоксалатами по реакциям



и

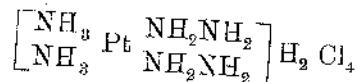


обе эти реакции доходят практически до конца не в силу малой растворимости образующихся солей, так как при действии аминов на раствор гладко получаются цис-динитриты, что доказывает существование полного обмена уже в растворе, кроме того, при первой реакции, продукт обмена имеет гораздо большую растворимость чем исходные вещества, — обстоятельство, исключающее влияние правила Бертолле. Исключений из цис-правила пока неизвестно. Обратная реакция отщепления молекул из солей типа I Рейзе $[A, Pt] X_2$ посредством галоидводородных кислот приводит к транс-изомерам — правильность известная под названием „правило Иергенсена“. Транс-изомеры получаются в силу того, что в первоначально образующейся соли типа Клеве

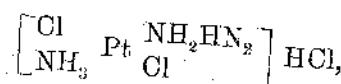


во внутренней сфере, пассивное сопротивление уменьшено по направлению к месту 2, и в этом месте скорость присоединения хлора несравненно больше, чем на месте 1 и 3. Правило Иергенсена имеет место и тогда, когда заместители первого основания Рейзе различны, но в этом случае возможны исключения из этого правила и они известны. Л. А. Чугаевым совместно с М. С. Григорьевой¹⁾ показано, что при обработке соляной кислотой соединения

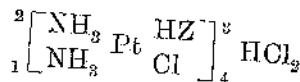
1) Известия П. И., вып. I, стр. 14. 1920.



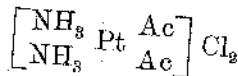
образуется не смешанная соль



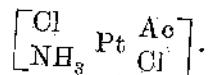
как следовало ожидать по правилу Иергепсона, а отщепляются две молекулы гидразина с образованием соли Пейроне. Считать этот факт противоречащим допущению трансвлияния не приходится потому, что в промежуточном соединении



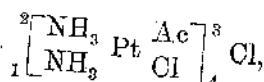
аммиак 1 может лабилизовать и без того вообще очень слабую связь гидразина с платиной до такой степени, что реакция отщепления гидразина может пойти быстрей, чем реакция отщепления аммиака 2. Кроме того есть еще одно усложняющее обстоятельство в способности гидразина, находясь во внутренней сфере, связывать молекулу соляной кислоты и этим направлять ее к месту своей связи с платиной. Второе исключение найдено Л. А. Чугаевым в совместной работе с В. В. Лебединским¹⁾. При действии соляной кислоты на



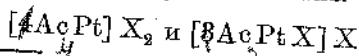
(Ac — ацетонитрил) получилась тоже соль Пейроне, а не соль



Если допустить, как и в предыдущем случае, что реакция идет через образование

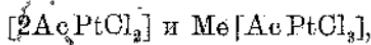


то объяснение остается тем же самым, что и в случае гидразина. Для ацетонитрила связь с платиной настолько слаба и он обладает настолько малой склонностью находиться во внутренней сфере, что до сих пор неизвестны соединения типа

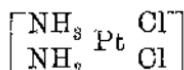


¹⁾ Comptes Rendus, t. 161, p. 563, 1915 г.

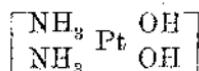
и он способен образовывать только соединения типа



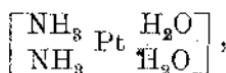
т. е. замещать хлоры, уже ослабленные. Затем возможно тоже осложнение, что и для гидразина, так как ацетонитрил способен присоединять изолиннюю молекулу аммиака, повидимому, комплексным образом; не исключена возможность, что эта способность распространяется и на соляную кислоту, что еще более может способствовать его быстрому обмену на хлор. Кроме этих двух исключений из правила Пергенсена, точно доказанных, в высокой степени вероятно такое же исключение и для смешанных гидратов двувалентной платины. Если из соли Пейроне



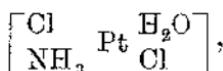
осадить хлор посредством окиси серебра или щелочами перевести ее в



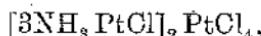
и затем пропустить соляной кислоты, причем по всем аналогиям гидроксоединение должно перейти в первый момент в диаквасоль строения



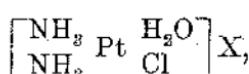
то из этой диакво-соли получается не соединение



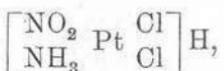
а соль Шейроне. На примере аквасоли $[\text{NH}_3\text{PtH}_2\text{O}] [\text{PtCl}_4]$, изученном Л. А. Чугаевым совместно со мной, ясно видна громадная скорость замещения воды, даже имеющейся в трансположении аммиак, хлором. Названная соль переходит в хлоро-соль Клеве



не только при действии соляной кислоты, но даже та концентрация свободного хлора, которая имеется в силу гидролиза иона PtCl_4 , достаточна, чтобы этот переход совершился почти моментально. И в предположении, что в промежуточном соединении

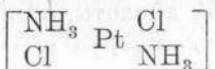


скорость замещения воды на хлор будет гораздо больше, чем аммиака, нет ничего невероятного. Повидимому обмен хлора на циан или нитрогруппу идет через предварительный гидролиз, так как при взаимодействии нитрита натрия с солью Пейроне не получается

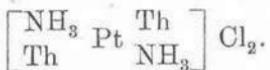


а происходит простая замена хлора нитрогруппой. К тому же трансвлиянию можно свести и ту, чрезвычайно любопытную правильность, которую нашел академик Н. С. Курнаков¹⁾ во время своих исследований над комплексными соединениями.

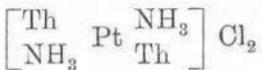
При действии тиомочевины на геометрические изомеры платины транс-строения происходит полное вытеснение заместителей внутренней сферы тиомочевиной (Th) с образованием $[4\text{Th} \cdot \text{Pt}] \text{X}_2$. В транс-изомерах замещается половина заместителей на тиомочевину, другая половина остается нетронутой. Напр., при обработке тиомочевиной соли Пейроне получается $[4\text{Th} \cdot \text{Pt}] \text{Cl}_2$, в то время как соль II основания Рейзе



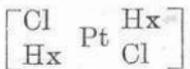
дает в тех же условиях



Если допустить, что по лабилизующей способности тиомочевина приближается к нитрогруппе, то разница в поведении геометрических изомеров вытекает сама собой: в транс-соединении

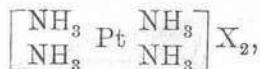


амины находятся только под влиянием друг друга, тиомочевина же не оказывает никакого действия, следовательно они должны быть устойчивы и дальнейшее вытеснение тиомочевиной аминов должно задержаться, на подобие того как в соли Александера

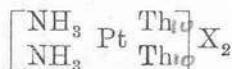


1) Ж. Р. Ф. Х. О., т. 25, стр. 565. 1893 г.

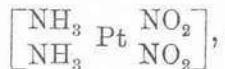
гидроксилямин, (Hx) связь которого с платиной вообще гораздо слабее связи обычных аминов, не поддается дальнейшему действию соляной кислоты и легко выдерживает перекристаллизацию из кипящей кислоты уд. в. 1,19. Другой пример: действие нитрита на соль I основания Рейзе



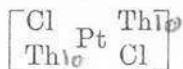
идущее чрезвычайно медленно, так же и транс-динитрит $[2\text{NH}_3\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ неспособен обменивать свои амиаки на нитрогруппу. В изомерах цис



(до сих пор не полученных) тиомочевина может проявить свое действие и амины должны легко замещаться при дальнейшей обработке этим реагентом. Должна иметь место такая же подвижность аминов, какая имеется в аммиачном цис-динитрите



из которого можно отогнать большую часть амиака посредством едкой щелочи (по данным Л. А. Чугаева и С. С. Кильтновича¹⁾ или заместить его этилендиамином (см. мою статью²⁾). Уместно упомянуть, что подобными же особенностями обладает и амиак находящийся в транс-положении к нитрогруппе в солях кобальта состава $[2\text{EnNH}_3\text{CoNO}_2]\text{X}_2$. За допущение большого трансвлияния тиомочевины говорят и другие факты: по данным Н. С. Курнакова соединение типа $[4\text{Th}\text{Pt}]\text{X}_2$ обнаруживает поразительную стойкость по отношению к кислотам, никакого расщепления на свободную тиомочевину и соединение

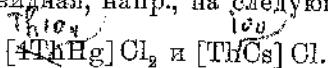


они не показывают. Далее у тиомочевины ясно выражена способность давать комплексы с наивысшим координационным числом и, притом, с очень разнообразными элементами, способ-

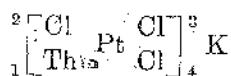
1) Изв. Пл. Инст. вып. 2, стр. 70. 1921.

2) Изв. Пл. Инст. вып. 4, стр. 266. 1926.

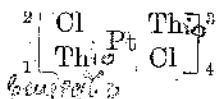
ность вообще говоря характерная для групп с большим трансвлиянием, ясно видная, напр., на следующих комплексах:



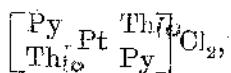
В этом отношении она приближается к нитрогруппе, для которой известны комплексы с цепным рядом металлов с числом 6, в то время как галоидные комплексы этих же металлов далеко не достигают такого предельного числа. Серебро, напр., дает с хлором комплексный ион $[\text{AgCl}_2]^-$, с цианом $[\text{Ag}(\text{ON})_2]^-$, а с нитрогруппой $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Кроме того, при взаимодействии тиомочевины с хлороплатинитом, должно получиться транс-соединение, або в промежуточной соли Косса



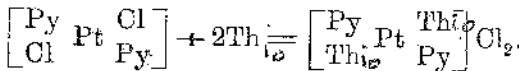
должен лабилизоваться хлор 3, что согласно вышеизказанному роковым образом должно вести, при умеренной концентрации тиомочевины, к образованию



Н. С. Курнаковым это ^{также} получено и показано, что при присоединении к нему пиридиния получается хлорид строения

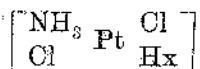


тожественный с хлоридом, полученным по реакции

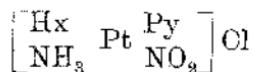


Наконец тиомочевина представляет изомер роданистого аммония, а родан приближается по трансвлиянию к нитрогруппе, так что отличие тиомочевины в этом отношении от обычных аминов с этой точки зрения неудивительно.

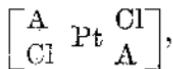
Что амины, в свою очередь, способны к лабилизации трансвязи, можно легко вывести из следующих сопоставлений: гидроксиламин в соли Александера (см. выше) стоек по отношению к соляной кислоте, гидроксиламин в соли



отщепляется уже от разведенной соляной кислоты (при кипячении) и, наконец, гидроксиламин в



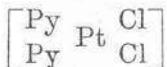
отщепляется от теоретического количества HCl на холода и притом довольно быстро. Отсюда вывод, что по трансвлиянию аммиак занимает место выше гидроксиламина и ниже нитрогруппы. Изведение хлора в соли Шейроне и $[\text{EnPtCl}_2]$ показывает, что лабилизующая способность этилендиамина несколько выше чем амиака, так как хлор второй соли несколько более подвижен чем первой (по данным Иергенсена), т. е. разные амины имеют несколько отличное друг от друга трансвлияние. Оно вообще ниже, чем у нитрогруппы, хлора брома, иода и гидроксила. По этой причине понятна большая стойкость по отношению к кислотам солей типа I Рейзе $[\text{A}_4\text{Pt}] \text{Cl}_2$, по сравнению с кислотами типа Косса $[\text{Cl}_3\text{PtA}]$ или основаниями Клеве $[\text{CIPt}_3\text{NH}_2] \text{OH}$, в которых один амин находится под влиянием хлора, еще большую стойкость должны показывать соли типа II Рейзе



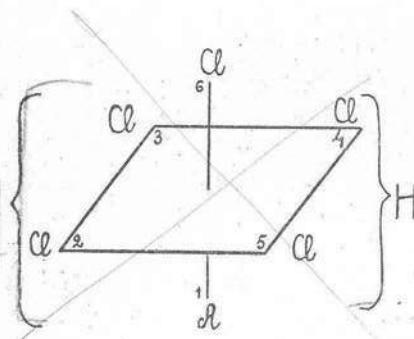
потому что в них исключается и трансвлияние кислых заместителей внешней сферы, и, действительно, класс солей Клеве и Косса принадлежит к самым трудно доступным соединениям платины, в то время как соли типа II Рейзе чрезвычайно легко доступны.

Геометрическая изомерия комплексных солей четырехвалентной платины, несмотря на богатство форм, предвидимых теорией А. Вернера, очень бедна фактически наблюдаемыми случаями. В этой области имеется чрезвычайно мало систематических работ, могущих сравниться с классическими работами Иергенсена в области двувалентной платины, или Иергенсена и Вернера по кобальту. Все же тот фактический материал, который имеется на лицо, позволяет принять, что принцип трансвлияния оправдывается. Если он имеет место и в четырехвалентной платине, то мы должны ожидать при действии аминов на хлороплатинаты образования пис-соединений, так как в промежуточных кислотах Косса следует ожи-

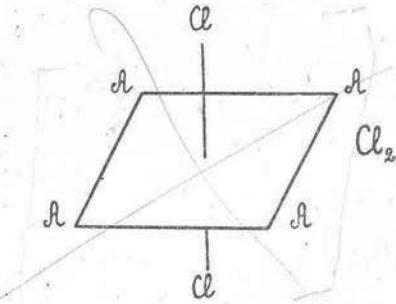
дать (см. черт. III) большей активности не у 6-го хлора, а у кото-
рого-нибудь из хлоров, занимающих 2, 3, 4 или 5 место. Иерген-
сеном с полной достоверностью показано, что при действии
аммиака на кислоту Нортонса $H_2[Cl_5PtOH]$, получается цис-
соль Клеве $[2NH_3]_2[PtCl_4]$, а не изомер транс. Точно также при
реакции Андерсона: $Pt_2H_2[PtCl_6] = [Pt_2PtCl_4] + 2HCl$ возни-
кает цис-изомер (в последнем случае Иергенсен ¹⁾ показал, что
продукт окисления



хлором тождествен с веществом Андерсона, а это вещество при
восстановлении дает цис-дихлор-дициридиновую соль). Что да-
лее замещение хлора аммиаком идет через цис-продукты,
было показано мной в предыдущей статье; могу добавить, что
в настоящий момент у меня нет сомнений в правильности
этого положения.



Черт. III.



Черт. IV.

В тетрааминах платины транс-конфигурации один хлор
должен быть подвижным, и, действительно, из транс-тетрааминов
сравнительно легко получаются соли типа Гро-Раевского
 $[4NH_3PtCl_4OH]X_2$ 1,6, в свою очередь гидроксил этих солей
должен легко обмениваться на кислотные остатки NO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- ,
 NO_2^- , Cl^- и т. п. и таких смешанных солей для четырехвалент-
ной платины известно очень большое число²⁾, чем подтвер-
ждается правило, формулированное А. Вернером для кобальта:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. 39, 1889.

²⁾ Ср. соответственные главы Гмелин — Краут и Муассана.

“В пражеосолях (транс) каждый из кислотных остатков может реагировать отдельно”.

В пентаминах атом хлора, активирующийся¹⁾ только аммиаком, трудно вступает в реакции обмена, но если его удалось заместить на гидроксил, то последний тоже тую реагирует. При действии водного аммиака хлор-пентамина, большей частью замещается гидроксилом, так что пентаминовый гидроксил трудно заместить даже аммиаком и большая прочность пентаминовых хлора и гидроксила по сравнению с тетраминовыми не вызывает сомнений. Прочность аммиака, наоборот, должна быть выше в тетраминах, так как в тетраминах (транс) (см. черт. IV) имеется та же конфигурация четырех аммиаков, что и в соли I основания Рейзе (см. выше), следовательно с соляной кислотой они не должны легко реагировать, особенность свойственная не только платине, но и кобальту, и, повидимому, устойчивость комплексной группировки из четырех аммиаков, приводившаяся Иергенсеном в качестве аргумента против теории А. Вернера, сводится к той же причине. Пентамины, имеющие один аммиак лабилизованный хлором, должны легко обменивать его на хлор, при действии соляной кислоты, причем, обязательно, должен получаться транс-изомер, и, по данным Л. А. Чугаева, это имеет место не только при действии соляной кислоты в растворе, но даже и при хранении твердой соли Чугаева $[5\text{NH}_3\text{PtCl}] \text{Cl}_3$. Соответственно иодистый калий легко переводит пентамин-хлорид в соль $[4\text{NH}_3\text{PtI}_2] \text{J}_2$, тождественную с транс-солью, изученной Клеве.

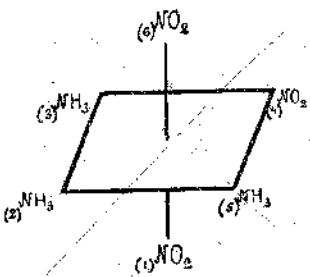
В цис-солях Клеве типа $[2\text{NH}_3\text{PtX}_4]$ следует ожидать сравнительно большей подвижности одного из кислотных заместителей, так как в них имеется только один кислый остаток, стоящий в транс-положении к другому и это подтверждается продуктами гидролиза.

Известны, напр., соли $[2\text{NH}_3\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{BrOH}]$ (бром и гидроксил находятся в транс-положении) и $[2\text{NH}_3\text{PtCl}_3\text{OH}]$, тогда как в изомерных солях Жерара, в которых имеются два транс-кислых остатка, они должны давать дигидроксоли типа $[2\text{NH}_3\text{Pt}(\text{OH})_2\text{X}_2]$, что на опыте и имеет место.

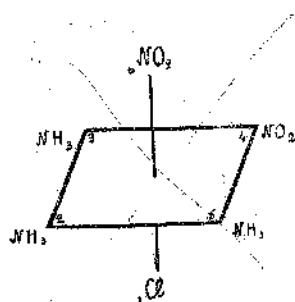
Практически те же соотношения наблюдаются и на комплексных соединениях трехвалентного кобальта, только здесь геометрия

¹⁾ Werner. Stereochemie, стр. 336.

трические изомеры способны при изменении условий переходить друг в друга, что для платины представляет весьма редкое явление. Комплексы кобальта, по своей способности не сохранять во всей строгости свою геометрическую конфигурацию, относятся к комплексам платины, как терпены к жирным углеводородам, в смысле сохранения положения двойной связи. Соединения кобальта составляют начало перехода от настоящей геометрической изомерии к таутомерии, и, повидимому, радикалы, связанные с кобальтом, могут легче перемещаться, оставаясь в пределах внутренней сферы, чем в платине, что сильно усложняет дело. Во многих случаях трудно сказать, который продукт реакции является первичным, а который представляет



Черт. V.

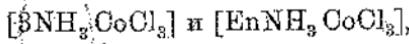


Черт. VI.

собой вторичный, обузданный своим существованием различным побочным реакциям. Например, по данным А. Вернера¹⁾, при действии свободного этилендиамина на $K_3 [Co(NO_2)_6]$ получается, если быстро провести реакцию, цис-соединение (строение которого можно доказать путем разделения на оптические антиоиды) $[2EaCo(NO_2)_2]X$, как и должно быть, но если реакцию вести медленно то имеет место и образование изомера транс. За первый продукт реакции, следовательно, нужно признать цис-изомер, а не транс, принимая во внимание последовательность во времени. Тот же вывод позволяет сделать и другой факт: если кипятить цис-соль долгое время с водой, то она постепенно переходит в транс-изомер, таким образом направление изомеризации именно то, которое требуется. Другой пример: при взаимодействии натрия с пражео-солью

1) Lieb. Ann. B. 386. 1912 г.

$[\text{NH}_3\text{CoCl}_4]\text{X}$ 1,6 (транс), получается, вместе с нормальным продуктом реакции крошко-солю (транс) $[\text{NH}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ 1,6 значительные количества флаво-соли (пис) $[\text{NH}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ 1,2, в силу того, что в щелочном растворе правое-соли быстро переходят в виолео-соли (пис), а последние, реагируя нормальным образом с нитритом дают флаво-соли. Та же флаво-соль образуется и при действии аммиака на триамин Эрдмана (см. черт. V), и, обратно, из флаво-соли при обратном присоединении нитрогруппы получается тот же триамин. Если правильно и для кобальта допущение трансвлияния, то триамин должен иметь именно ту конфигурацию, которая изображена на чертеже V, а не угловую (т. е. такую, при которой все три нитрогруппы находятся на одной грани октаэдра). Это должно произойти, так как нитрогруппа при замещении аммиака флаво-соли должна встать в транс-положение к другой нитрогруппе. Такую конфигурацию для него принимал А. Вернер, и по новым данным Shibata, он действительно имеет конфигурацию чертежа V. При этом строении одна из нитрогрупп соли Эрдмана должна показывать повышенную подвижность, и именно та, которая находится на месте 1 или равноподиенном 6. Действительно, ее очень легко можно заместить хлором при действии соляной кислотой с образованием соли, изображенной на черт. VI, хлор в этой соли настолько подвижен, что электропроводность ее даже в первый момент мало отличается от электропроводности нормального бинарного электролита; соответственно замещение его водой с образованием аквосоли идет чрезвычайно легко, с точно такой же легкостью он способен присоединять и аммиак с образованием флаво-соли, реакция с несомненною исключающей возможность конфигурации изображенной на чертеже VII. Соли

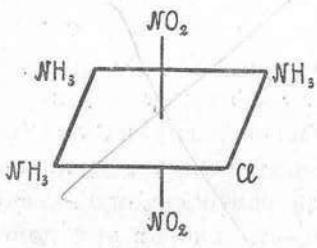


находящиеся в генетическом родстве с триамином Эрдмана, показывают те же самые особенности. Подвижность нитрогруппы в триамине и хлора в нитрохлориде настолько приближается к обычной ионной, что Иергенсен, в полемике с Вернером, писал с полным правом: „потеря одного аммиака (при переходе от флаво-солей к триаминовому ряду)¹⁾ не вызывает

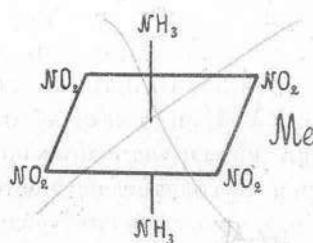
1) Курсив мой. (Н. Ч.).

никакого химического изменения функции кислотного остатка⁴. Такая разница в подвижностях в триаминах не может быть сведена ни к влиянию групп внешней сферы, так как они отсутствуют, ни к разнице между главными и побочными валентностями (толкования допустимые в других случаях), так как в этих солях все кислотные остатки связаны главными валентностями.

Такая же, слишком легкая для комплексного соединения замещаемость нитрогрупп наблюдается и в диаминнитрите Эрдмана $\text{Me}[\text{2NH}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$. Одну нитрогруппу из этой соли можно вытеснить во внешнюю сферу аммиаком при действии на эту соль теоретического количества азотнокислого аммония (по данным А. Вернера), щавелевая кислота, а также соляная,

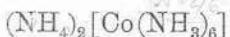


Черт. VII.

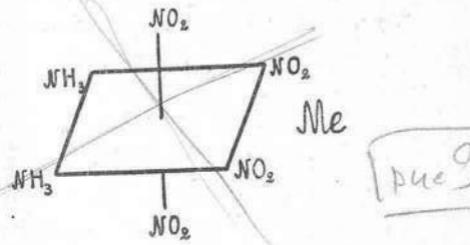


Черт. VIII.

замещают две нитрогруппы (совершенно сходное действие эти же кислоты оказывают на $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$). Этилендиамин, способный и в кобальте вытеснить аммиак, находящийся в транс-положении к нитрогруппе, не вытесняет аммиака из этой соли, а дает соединение $[\text{En}2\text{NH}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$, по данным Riesenfeldта и Clement'a, оптически не деятельное. Названные авторы придают, в силу последнего аргумента и некоторых других, строение транс. Это строение (см. черт. VIII), при котором все четыре нитрогруппы расположены в одной плоскости, совершенно естественным образом и объединяет приведенные реакции. Несколько отличные данные получил Thomas: большая часть этой соли представляет транс-изомер, а меньшая цис-соединение, эти данные подтверждены Shiba-ta. По способу получения первым продуктом реакции должен быть цис-изомер (см. черт. IX) (соль получается действием аммиака на



см. выше), но реакция присоединения аммиака в зависимости от условий опыта может частично пойти дальше до флаво-солей, которые при обратном присоединении нитрогруппы дают уже транс-изомер, с двумя подвижными и двумя неподвижными нитрогруппами, от которых, практически, нет возврата к цис-конфигурации. Переход из цис-изомера в транс является необратимым и при незначительном изменении условий (концентрация аммиака, температура, концентрация нитрогруппы, наконец



Черт. IX.

катализическое действие примесей) может иметь место то образование одного, то другого геометрического изомера. Этим обстоятельством, по всей вероятности, и объясняется различие данных названных авторов, но их данные не находятся в резком расхождении с ожиданиями теории. Замещение аммиаком нитрогруппы в соли $[2\text{NH}_3\text{Co}4\text{NO}_2]\text{X}$ идет в сторону флаво-солей цис, а не кроцео (транс); если бы конфигурация изомера определялась степенью его устойчивости, то должна была получиться кроцео-конфигурация, так как ход изомеризации направлен в сторону кроцео-солей. Образование кроцео-солей имеет место, как и следовало ожидать, при обратном введении нитрогруппы во внутреннюю сферу кобальта, т. е. при действии нитрита на гексамины и пентамины (так как в промежуточных ксанто-солях $[6\text{NH}_3\text{CoNO}_2]\text{X}_3$ должен быть один особенный аммиак, находящийся на одной и той же координате с нитрогруппой (ср. выше пентамины платины)). По данным Иергенсена и лутео-(гексамиин) и ксанто-соли кобальта дают кроцео-соли и реакция введения нитрогруппы во внутреннюю сферу останавливается на этой степени. На основании этого факта Иергенсен даже сделал вывод, что один аммиак в ксанто-солях связан иначе, чем остальные четыре, и ксанто-соль с кроцео-солью представляют одно структурное семейство. Во флаво-солях следует ожидать двух разных пар аммиаков, одной пары транс-нитрогруппа, другой транс-аммиак и эти соли, в противоположность кроцео, легко обменивают два аммиака на нитрогруппу с образованием $\text{Me}[2\text{NH}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$ (очевидно транс-конфигурации). Близкий к нитрогруппе, по своей способности

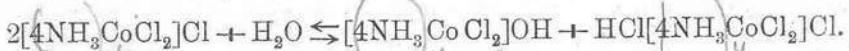
давать прочные комплексы, родан, при наличии внутри сферы другого кислого остатка, становится тоже в транс-положение к последнему и эту тенденцию не нарушает наличие внутри сферы циклических группировок, что можно видеть из следующей таблицы, взятой из труда А. Вернера:

Строение		Исходное вещество.	Реагент концентрированный раствор.	Продукт реакции.	Строение	
цис.	транс.				цис.	транс.
+	+	[En ₂ NH ₃ CoCl](NO ₂) ₂		[En ₂ Co NO ₂ Cl]NO ₂	Мало	Главная масса.
+		[En ₂ NH ₃ CoCl]Cl ₂	NaNO ₂	[En ₂ Co NO ₂ Cl]NO ₂	"	Главная масса.
+		[En ₂ NH ₃ CoCl]Cl ₂	KSCN	[En ₂ Co(SCN)Cl]SCN	"	Главная масса.
+		[En ₂ NH ₃ CoNCS]X ₂	KSCN	[En ₂ Co(NCS)Cl]SCN	Нет	Количественно.
+	+	[En ₂ NH ₃ CoNCS]X ₂	KSCN	[En ₂ Co(NCS)Cl]SCN	"	Количественно.

Эти данные исключают возможность, что первая фаза реакции сводится к замене аммиака кислой группой; если бы это имело место, то цис-конфигурация исходного вещества осталась бы неизменной, а так как опыты были предприняты с целью уловить первоначальный продукт, то были выбраны объекты, в которых стремление переходить в транс-форму либо вовсе отсутствует, либо понижено. Всего вероятней, что в первую очередь происходит разрыв этилендиаминового цикла, который в следующую стадию замыкается с вытеснением аммиака. Стремление к замыканию цикла этилендиамина настолько велико, что оно происходит с вытеснением аммиака даже в двувалентной платине.

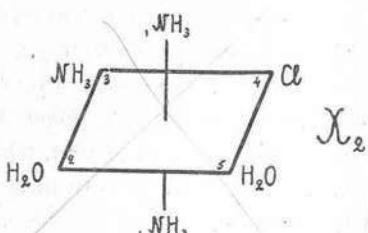
Наблюдаемая у кобальта большая стойкость празео-солей (дихлоро-транс) в соляно-кислом растворе легко сводится к той же большей лабильности связи противоположной хлору; гидролиз такой соли должен идти легко, но не менее легко должен совершаться обратный процесс внедрения хлора во внутреннюю сферу; создаются условия близкие к обычным солевым, тем более, что симметрическое кольцо из четырех аммиаков должно быть стойким и процесс не может идти дальше. В виолео-солях (дихлоро-цис) условия получаются совершенно

отличные от празео: там имеются два лабилизованных аммиака и в щелочном растворе аммиак представляется активным, в смысле стремления вступать во внутреннюю сферу, а хлор наоборот, активен в виде молекулы соляной кислоты, т. е. в кислом растворе. Таким образом виолео-соли при щелочной реакции раствора дадут эффект обратимого отщепления аммиака. Если, например, получится отщепление от виолео-соли одного аммиака и одного хлора со вступлением воды во внутреннюю сферу, то в комплексе чертежа X аммиак, при обратной реакции, встанет на место второй воды, а не пятой (более подробно это будет показано ниже), и аминная часть комплекса сохранит прежнюю конфигурацию. Если же гидролиз пойдет дальше и все хлоры уйдут из внутренней сферы, то следует ожидать, хотя бы частичной, гидроксо-реакции и соотношения останутся практически те же, так как транс-влияние гидроксила хотя и меньше галоидов, но более аммиака и воды. Соотношения устойчивости виолео-и празео-солей, в зависимости от реакции раствора, диктуют и конечный результат при перемене реакции с кислой на щелочную. Перегруппировка празео-солей в виолео требует только вполне законного допущения, что устойчивость аммиаков тетраминного кольца не абсолютная, но возможно мимолетное образование соединения $[3\text{NH}_3\text{CoCl}(\text{OH})_2]$, которое при обратном присоединении аммиака легко должно дать виолео-конфигурацию. Тот факт, что празео-соли при простом выпаривании с водой постепенно переходят в виолео без натяжки можно объяснить способностью празео-солей давать прочные (изолированные в чистом виде) кислые соли по реакции:

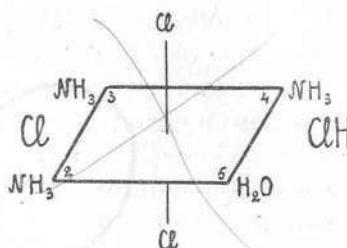


Одна молекула празео-соли, по этому уравнению, должна вести себя как празео-соль находящаяся в щелочном растворе, и для нее переход в виолео-соль будет объясняться как и выше. Несколько трудней представить себе механизм обратного перехода виолео-(пис) конфигурации в празео-(транс), в кислом растворе; можно только указать, что здесь, повидимому, сказывается тенденция кобальта сравнительно легко давать акво-соли (гидролиз виолео-солей, в кислом растворе идет через акво-соли); обратное присоединение хлора к диакво-соли (черт. X) должно идти через акво-соль (черт. XI), в которой

должна быть уже пражео-конфигурация хлоров. Хлор внешней сферы в этой пражео-конфигурации, если принять во внимание суммарное трансвлияние всех заместителей внутренней сферы,



Черт. X.



Черт. XI.

займет наиболее прочное место на ребре октаэдра 2—3 или равноподеленном 3—4; в силу этого противоположная сторона внутренней сферы сделается активной от его присутствия и сюда встанет молекула соляной кислоты, как и в обычных пражео-солях, т. е. вопрос усложняется влиянием заместителей внешней сферы. Или вместо соляной кислоты может встать молекула хлористого аммония, аммиак которого сможет заместить воду, и получится обычная пражео-соль. Понятно — это только, может быть, неудачная попытка подойти к механизму этой перегруппировки, но что хлор в пражео-солях держится, как и следует ожидать, лабильней чем в пражео, можно видеть на примере действия аммиака на изомерные соли типа $[2\text{EnCoCl}_2]\text{X}_2$, транс-конфигурация которых легко и сразу дает хлорамино-пентамин $[\text{NH}_3\text{EnCoCl}]\text{X}_2$, в то время как цис-соль реагирует только при нагревании с образованием гидроксо-аквосоли

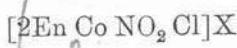


Вероятно и при транс-конфигурации реакция идет через предварительный гидролиз, но вода, вступившая во внутреннюю сферу при этой реакции, должна быть лабильной, и обмен ее на аммиак совершается быстро. Радикал, находящийся в цис-положении к кислой группе должен быть менее лабилизован, чем радикал, занимающий транс-положение, и это обстоятельство, для радикалов, дающих не очень прочные комплексные соединения, может служить причиной легкой перегруппировки

транс-изомеров в цис-соединения. Примером могут служить акво-хлор и акво-бром соли диэтилендиамин-кобальта



Транс-изомеры этих солей до сих пор не получены и А. Вернер считает, что существует „особенность воды предпочтительнее ^{такому} кислотному остатку“. Вышеприведенная гидроксоаквосоль тоже может служить иллюстрацией этого положения. Причем причиной нельзя считать большую реакционность воды относительно этого места внутренней сферы комплекса у воды вовсе нет тенденции быстро замещать, если есть возможность, радикал стоящий на цис-месте. Так цис-



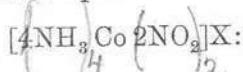
(не реагирующий с жидким аммиаком, см. II статью) по данным Вернера, относящимся к оптическициальному соединению, в водном растворе медленно дает акво-соль. О скорости этой реакции можно судить по увеличению вращения. Транс-изомер,



легко реагирующий с водным и жидким аммиаком, соответственно, легко и количественно отдающий свой внутриферный хлор ляпису, не только в водном, но и в спиртовом растворе, имеет хлор активный и по отношению к воде. Акво-соль состава



получается сразу же по растворении в воде нитрохлорида. Повышенную способность к гидролизу одной нитро-группы показывают и кроцео-соли транс-



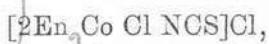
электропроводность этой соли по новым данным Шварца и Вайса¹⁾ несколько выше, чем у соответственной цис-конфигурации. Заместить одну нитрогруппу в кроцео-солях аммиаком и перейти таким путем к нитро-пентаминалам тоже не составляет особых трудностей. Наконец, соляная кислота легко замещает на хлор одну из нитрогрупп кроцео-соли с образованием транс-нитрохлорида. Из этих данных ясно, что одна из

1) Ber. 58. 1925 г.

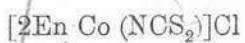
нитрогрупп кроцео-соли более подвижна, чем другая. У флавосолей $[4\text{NH}_3\text{CoNO}_2]\text{X}$ (цис), обе нитрогруппы, при действии соляной кислоты, отходят одновременно. Этот факт вполне понятен, так как обе они находятся в одинаковых условиях (противоположные заместители одинаковы). Кроме того, здесь возможно повышение подвижности кислородов, связанных с азотом нитрогруппы, в силу того же трансвлияния, но уже направленного, на этот раз, через атом азота на противоположный кислород. Реакция может идти через промежуточное образование ClNO и свободившийся атом кислорода может окислить соседнюю нитрогруппу до остатка азотной кислоты, который уже легко обменивается на хлор. Во флаво-солях несколько повышены шансы для разрушения нитрогруппы без их предварительной диссоциации из внутренней сферы. То же самое справедливо, но уже в несколько меньшей степени, если рядом с нитрогруппой находится родан или хлор; в цис-хлоро и цис-роданато солях действительно и наблюдается разрушение нитрогруппы соляной кислотой, причем одновременного проявления способности у такой нитрогруппы легко замещаться аммиаком или гидролизоваться вовсе не наблюдается. Ясно, что способность соляной кислоты замещать одну из нитрогрупп кроцео-соли сводится к нестойкости свободной азотистой кислоты, благодаря чему нитрогруппа выводится из круга действия. Если взять сходный с нитрогруппой родан, то транс-диизороданаты из солянокислого раствора выпадают в неизмененном виде. Возможно, что в растворе и имеет место замещение одного родана ^{группы} хлором, но затем, при упаривании или охлаждении раствора, родан снова становится на свое место, так как предел реакции должен быть сильно сдвинут в сторону образования диизороданата, в силу большой тенденции родана ^{стремясь} становиться во внутреннюю сферу, а разрушения или полимеризации родана в этих условиях не происходит. Любопытно, что нитро-цис-изороданат — соединение



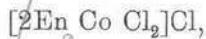
(в уксусно-кислом растворе при действии соляной кислоты) дает не цис-



а

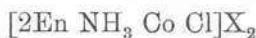


цис и молекулу тоже цис-

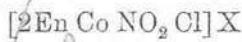


т. е. при совместном нахождении в растворе этих двух солей не только не происходит обмена внутрисферных групп с образованием смешанных солей, как это имеет место в транс-динитритах платины, но происходит даже обратная реакция, сходно с явлениями при совместной кристаллизации $[\text{En Pt Cl}_2]$ и $[\text{En Pt}(\text{NO}_2)_2]$.

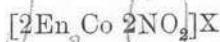
Родан, как и нитрогруппа, способен замещать в солях



аммиак, причем в изомере транс эта реакция протекает значительно легче, чем в цис. Эта меньшая лабильность аммиака в цис-положении к нитрогруппе может служить достаточной причиной тому факту, что из транс-конфигурации диэтилендиаминкобальта, при действии аммиака, дает обычно цис-амино-пентамины, т. е. происходит обмен местами: группа, вступающая во внутреннюю сферу, становится не на то место, которое занимала группа, ранее там находившаяся. (Ersatzreaktionen Вернера). Если этилендиаминовый цикл способен, не отрываясь от центрального атома кобальта, менять свое расположение во внутренней сфере, так сказать скользя одним концом по поверхности октаэдра (это наиболее простой способ представить механизм рацемизации, наблюдаемый на соединениях кобальта), то амидной группе этилендиамина несравненно легче занять место аммиака в транс-галоид пентаминах, чем в цис-изомерах; равновесие, таким образом, и должно сдвинуться в сторону цис-изомеров. Разумеется, на скорость изомеризации и на предел равновесия влияют все заместители как внутренней, так и внешней сферы, условия реакции, растворимость и т. п., так что картина получается довольно сложной. Например, жидкий аммиак и транс-



дают транс-нитропентамин, а водный аммиак в присутствии хлористого аммония и транс-

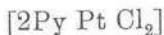


наоборот — цис-нитропентамин. Очевидно, в первом случае, возможность изомеризации уменьшена более низкой температурой

ред. до
группы

и отсутствием растворителя, тогда как во втором эти условия имеются налицо. Кроме того, изомеризацию облегчает присутствие внешней нитрогруппы.

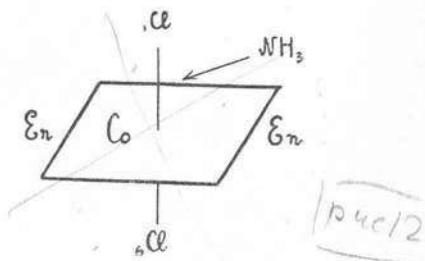
Исследованные Л. А. Чугаевым α β диоксимы, повидимому, обладают очень большим трансвлиянием, имея в своем составе группировку NO_2 , усиленную влиянием замкнутого цикла. При действии диоксимов на комплексы двувалентной платины, палладия, никеля, не получается смешанных соединений, как при вступлении аминов. Глиоксимный цикл, замкнувшись на одной стороне внутренней сферы комплекса, делает лабильной другую сторону, на которой не могут удержаться не только кислотные заместители, но и амины: например, при действии на цис-



диметилглиоксимом происходит полное заполнение внутренней сферы, причем удаляется не только хлор, но и пиридин. Реакция, по всем аналогиям, начинается с замещения молекулой диоксима хлоров и затем, как при тиомочевине и цис-нитритах, пиридин делается лабильным и вытесняется следующей молекулой диоксима. В сполна замещенных диоксиминах, в свою очередь один из диоксимов должен быть более лабильным чем в однозамещенных, должно иметь место явление большей стойкости последнего остатка; при обработке крепкими кислотами — бромисто-водородной и хлористо-водородной — можно из соединения $[\text{Pt D}_2\text{H}_2]$ отщепить одну группу диметилглиоксима с образованием комплекса $[\text{DH}_2 \text{Pt X}_2]$, причем кислотные остатки X легко обмениваются на амины, SO_3 или обратно на молекулу диоксима. Так, при действии на смешанное галоидное соединение аммиака оно переходит в раствор, очевидно с образованием $[\text{D Pt }2\text{NH}_3]$, галоидные кислоты на холода медленно действуют на это соединение, но при нагревании сразу же отщепляют две молекулы аммиака и получается обратно исходная соль. Такая же лабилизация наблюдается и при взаимодействии α β диоксимов с комплексными соединениями, имеющими октаэдрическую конфигурацию: первая молекула диоксима, укрепившаяся на одном из ребер октаэдра, лабилизует противоположное ребро октаэдра. Следующая молекула диоксима должна, следовательно, встать в транс-положение к уже находящейся; два заместителя, находящиеся в транс-положении друг к другу, избегнут влияния диоксимных молекул и, в силу

применения исключительной замещенности в

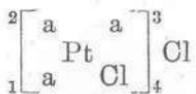
этого они будут относительно устойчивы к дальнейшему действию диоксима, так как диоксим должен дать в первую фазу не циклическое соединение, а такое, в котором он прикреплен к центральному атому только одной группой NOH . Такой продукт по правилу циклов должен быть несравненно менее прочным, чем циклический, возможна обратная реакция и третья молекула диоксима лишается возможности встать внутрь сферы. Получается совершенно естественное объяснение тому факту, что диоксимы с кобальтом, железом и родием не дают сполна замещенных соединений типа $[\text{D}_3\text{H}_3\text{Me}]$, как это имеет место, например, с никелем, а исключительно соединения типа $[\text{D}_2\text{H}_2\text{MeX.Y}]$, в котором X и Y, по всей вероятности, занимают транс-положение. В пользу последнего говорят такие факты: неизвестно оптически деятельных диоксиминов, обе группы X и Y имеют наклонность реагировать отдельно. Л. А. Чугаев, возможно, исходя из каких-нибудь соображений другого характера, считал их за симметричные (транс) формы. Вышеизложенные взгляды представляют только последовательное развитие идеи, высказанной еще А. Вернером для объяснения изомеризаций, происходящих с геометрическими изомерами кобальта.



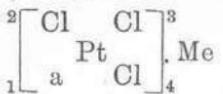
Черт. XII.

А. Вернеру, помимо сил притяжения к центральному атому, пришлось допустить особое свойство молекулы, вступающей во внутреннюю сферу, заставляющее выходить во внешнюю сферу тот внутрисферный заместитель, который находится в транс-положении к вступающей молекуле. Как можно видеть из чертежа XII под влиянием аммиака должен уйти не первый хлор, а шестой, освободившееся место занимается этилендиамином и образуются пис — аминопентамины. Происходит как бы крокирование шестого хлора аммиаком. Реакции такого рода А. Вернер назвал реакциями замены (Ersatzreaktionen) и считал их чрезвычайно распространенными и типичными для комплексных и органических соединений. Однако, на соединениях платины до сих пор неизвестно ни одного случая, где бы подобная перемена места радикалами была бы доказана, да и в кобальте она, как можно убедиться из приведенных

примеров, не всегда происходит. Кроме того, допуская притяжение к центральному атому краевых молекул, придется в силу той же логики допустить взаимные притяжения и отталкивания этих краевых молекул друг с другом, но такая модель молекулы комплексного соединения не приносит никакой пользы. Если принять, что активность внутрисферной группы обратно пропорциональна силам притяжения, то придется все время менять направления и величину этих сил, чтобы представить реакционную способность заместителей, причем вдобавок нужно отбросить и силы, вызванные зарядами, как это уже показывалось в предыдущей статье. Рассмотрим для простоты соотношения, имеющиеся в двувалентной платине (в четырехвалентной платине и в кобальте картина только более сложна, но по существу та же самая). Если предположить, что в солях Клеве



аммиак 2 потому замещается хлором при действии соляной кислоты, что аммиаки 1 и 3 сильней притягиваются к хлору, чем каждый из аммиаков к другому, то в солях Коссы



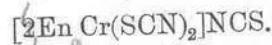
придется сделать обратное допущение. В этих солях следовало бы ожидать, что вновь вступающий аммиак встанет в положение 3, а он встает в положение 2 и 4, т. е. как будто отталкиваясь от хлоров он одновременно притягивается к другому аммиаку. Сделать допущение, что знак притяжения будет не тот же самый между двумя радикалами, находящимися во внутренней сфере, и между теми же радикалами, из которых один находится во внутренней, а другой во внешней сфере, тоже нет логических оснований. Это равносильно положению, что внутрисферный радикал находится в каком-то особенном состоянии, а между тем, например, для хлора существуют последовательные переходы от ионного хлора до настоящего комплексного и разница между этими двумя хлорами в смысле активности чисто количественная, но не качественная. Если, отбросив в первом приближении притяжение аммиаков друг к другу, попытаться принять, что при реакциях обмена во

внутренней сфере играет главную роль отталкивание хлоров друг от друга, то получается та же самая несообразность. Отказавшись от всякой зависимости между силами притяжения групп, образующих комплекс, и их активностью, придется признать бесполезность понятия силы в химии комплексов и искать причину активности в чем то другом, но не в механике центральных сил. Сказать же, что причиной активности является транс-радикал, кажется чудовищным парадоксом, но пока исключений из этого парадокса мне найти не удалось и, возможно, не удастся. Есть исключения, но только кажущиеся. Например: транс $[2\text{En NH}_3 \text{Co Cl}]X_2$ при растворении в жидким аммиаке легко меняет хлор на аммиак, в то время как цис остается без изменения. Стойкость изомера цис сама собой вытекает из факта, что цис $[2\text{En CoNO}_2 \text{Cl}]X$, тоже, в отношении аммиака, стоек. Но подвижность хлора в транс-изомере кажется непонятной, так как аммиак имеет меньшее трансвлияние, чем этилендиамин. Дело в том, что если реакционную способность хлора в транс-изомере испытать другим путем, а именно, действием нитрита или родана, то оказывается, что при этих реакциях хлор транс-изомера никакой особой подвижности не обнаруживает, и происходит, нормальным образом, замещение аммиака. Причина реакционной способности хлора заключается, повидимому, в ассоциации аммиака. При растворении в жидким аммиаке аммиачных комплексов, как показали исследования Бильца¹⁾ // число аммиаков, связанных с металлом, может достигнуть 12. Трансвлияние такой ассоциированной молекулы должно быть больше, чем у неассоциированной, подвижность хлора повысится и этилендиаминовый цикл может сместиться в транс-положение к аммиаку, вытеснив хлор, а на освободившееся место встанет аммиак либо простым поворотом ассоциированной молекулы, либо аммиачная молекула присоединится из раствора и получится переход в цис-конфигурацию.

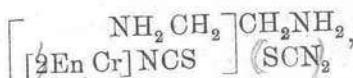
В близком к кобальту хроме наклонность к изомеризации еще сильней выражена, чем в кобальте, кроме того способы получения комплексных соединений хрома таковы, что в большинстве случаев нельзя определить, какой из изомеров является

1) Zeit. f. anorg. Chem. B. 148, 145. 1925.

первичным, а который вторичным, нельзя рассмотреть генетику комплексов, столь важную при заключении о возможности трансвлияния. Но есть один вполне доказательный факт, что и в хроме этот удивительный эффект имеет место. По давним Пфейферам¹⁾ из $[2\text{En Cr}] \text{NCS}_3$ при нагревании сухого вещества до 130° почти количественно получается транс-тетрамин



По всей вероятности, в первую фазу реакции образуется нестойкий по отношению к внешнему родану-иону



но в этой гипотетической молекуле должны иметься два уязвимых места: одно занятное непрочно связанный амидогруппой разомкнутого этилендиаминового цикла, но свободное от трансвлияния кислых групп, а другое занятное прочной амидогруппой замкнутого этилендиаминового цикла, но находящееся под трансвлиянием родана. Последняя причина, направляя второй родан в трансположение к внутрисферному родану, заставляет разомкнуться даже этилендиаминовый цикл. Возможность первоначального образования цис-изомера с последующей перегруппировкой его в транс-соединение исключена. Нагревание цис-изомера до той же температуры не приводит ни к какому химическому изменению этого тела. Если же нагревать роданат триэтилендиамина²⁾ в водном растворе, то является возможность обратного присоединения этилендиамина к продуктам более глубокого воздействия родана — $[\text{En Cr}(\text{SCN})_4]\text{Me}$ или сходным³⁾ с ним. Эта обратная реакция, невозможная при условиях первого опыта вследствие удаления свободного этилендиамина, по мере его образования, из круга действия, приводит к цис-изомеру и получается смесь его с транс-изомером. Любопытно, что, по данным Söderbaka⁴⁾, свободный $(\text{SCN})_2$, присоединяясь к ацетилену, дает первоначально транс-изомер



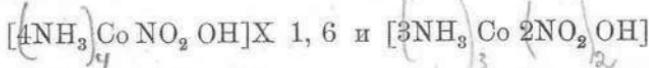
в котором один из роданов легко замещается бромом, а другой связан с углеродом прочно.

¹⁾ Ber. 37, 4255. 1904.

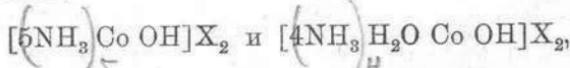
²⁾ Lieb. Annal. 443, —149.

До странности доходящее совпадение с комплексами двувалентной платины показывают метильные комплексы теллура, довольно полно исследованные Верноном¹⁾. Названному автору удалось изолировать два различных основания общей формулы $[(\text{CH}_3)_2 \text{Te}(\text{OH})_2]$, которые он с полным правом считает за геометрические изомеры. Транс-форма этого соединения (недающая ангидрида) обладает свойствами довольно сильного основания, дающего осадок гидрата окиси железа с хлорным железом и окиси серебра с ляписом. Дающая ангидрид цис-конфигурация с названными солями не дает свободных оснований и проявляет слабые основные свойства. Эта разница может быть сведена к различию в трансвлиянии метильной группы и гидроксила. Что это свойство в меньшей степени присуще метилу, показывают очень многие факты из органической химии: при окислении, бромировании и проч. реакциях группа, вступающая в углеродную цепь, в большинстве случаев избирает место, находящееся в близком соседстве с гидроксилом. Напр., при окислении первичных спиртов с нормальной углеродной цепью первый кислород становится всегда к углеродному атому, связанному с гидроксилом, и никогда место его присоединения не определяется метилом. Следовательно, в транс-основаниях, в которых реакционная способность гидроксила определяется другим гидроксилом, подвижность его должна быть выше, чем в цис-, в которых она определяется метилом и, следовательно, должна приближаться к подвижности спиртового гидроксила. В полном соответствии с вышесказанным находится сила оснований кобальта, имеющих гидроксил во внутренней сфере.

В основаниях



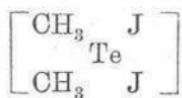
гидроксил более активен (осаждает окись серебра из его солей), чем в основаниях



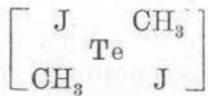
не дающих этой реакции с солями серебра. В первых основаниях гидроксил находится под трансвлиянием нитрогруппы, во вторых — под меньшим по величине влиянием амиака, не могущим сообщить ему достаточную активность.

1) Journ. Chem. Soc. 86, 869, 1920 и 687, 1921.

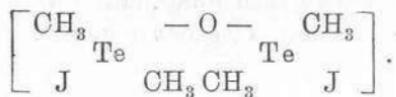
Метильные группы изомерных оснований теллура должны дать обратные соотношения подвижностей по той же самой причине: в цис-теллуратах они находятся в транс-положении к гидроксилу и, следовательно, должны быть подвижней, чем в транс, в которых они влияют друг на друга, и в силу этого должны быть более стойки, т. е. должны получаться примерно такие же соотношения в устойчивости, как между орто карбоновой кислотой $[\text{C}(\text{OH}_4)]$ и $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (если несколько отвлечься от разности геометрических конфигураций углерода и теллура). По Вернону как раз цис-соединения имеют подвижные метильные группы. Например,



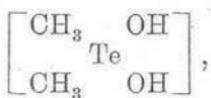
при действии поташа дает соединение $[\text{3CH}_3\text{TeJ}]$, тогда как



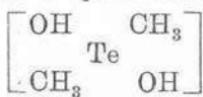
дает в тех же условиях окись состава



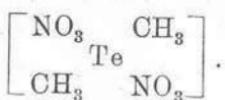
Метильные группы цис соединений подвижны не только при действии щелочей, но и кислоты способны их отщеплять. При действии азотной кислоты на основание



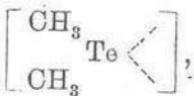
замещение гидроксила остатком NO_3^- задерживается в силу того, что реакция должна по своему характеру приближаться к этерификации, а не к нейтрализации (см. выше), т. е. течь примерно с той же скоростью, что и в спиртах, в которых гидроксил активируется в сущности теми же метильными или метиленными группами. Вследствие этой задержки успевает пройти другая возможная реакция отщепления метильных групп, что имеет место. В транс-соединениях



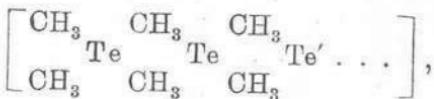
гидроксилы должны быть аналогичны гидроксилам гашеной известии HO Ca OH , и они с азотной кислотой дают нормальные нитраты состава



Аналогия с аммиачными соединениями платины полная вплоть до образования конфигурации Клеве $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$, как и следовало ожидать, имеет транс-конфигурацию, а не цис. Происходит это по двум причинам: во-первых — по условиям образования, если для простоты представить, что диметилтэллурид образуется из атома теллура и метильной группы, то первая метильная группа, присоединившаяся к атому теллура, должна активировать место в транс-положении и на это место и должна встать вторая метильная группа; во-вторых, цис-диметил тэллурид вряд ли способен к самостоятельному существованию, разве только в твердом или сильно полимеризованном состоянии. Если бы, что трудно представить, получилось бы тело координационной формулы



то обозначенные пунктиром места внутренней сферы обладали бы активностью, они должны были бы либо присоединить какие-нибудь другие молекулы, либо полимеризоваться в цепь



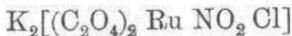
т. е. образовать цепочку такой длины, которая была бы сравнима с длиной цепочек атомов, образующих кристалл. Транс-конфигурация диметилтэллурида доказывается тем, что при растворении в воде, он дает транс-основание, а при присоединении к нему галоидов образуются транс-тэллуриды и никогда не получаются цис-теллуридов.

В металлах рутении и осмии, весьма мало изученных в смысле геометрической изомерии, имеются только намеки на существование транс-влияния: так, по данным Charonat¹⁾,

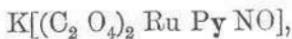
¹⁾ Conf. Rend. T. 181, p. 866, 1925.

Чаронат [15]

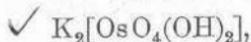
оксалат калия при взаимодействии с $[K_2 Ru NO Cl_5]$ дает соль состава $K_2[(C_2O_4)_2 Ru NO Cl]$, в которой хлор и нитрозил находятся в цис-положении. Так как в первую очередь, при вступлении оксалато-группы во внутреннюю сферу, должен заместиться хлор, находящийся в транс-положении к нитрозилу, в силу близости нитрозила к нитрогруппе по трансвлиянию, то дальнейшее внедрение оксалато-группы и должно дать цис-изомер. Остающийся хлор должен показать явления пассивности, так как активируется только оксалато-группой, и, действительно, чтобы заместить его пиридином Charonnat пришлось нагревать



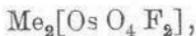
с пиридином до 130° . Что эта реакция приводит к цис-соединению



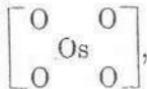
было показано разделением последнего на оптические антиподы. Возможно, что существование в комплексных соединениях осмия радикалов осмила, OsO_2 , и оксиосмила, OsO_3 , обязано тоже трансвлиянию. Осмиева кислота способна дополнять свое координационное число до 6, давая со щелочами соли



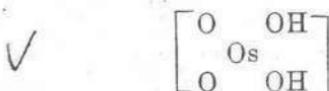
а с фтористыми металлами



если конфигурация этих производных осмневой кислоты такова, что вновь вступившие радикалы находятся в транс-положении, а кислороды образуют плоский квадрат

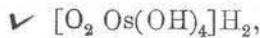


то в этом квадрате два кислорода, при взаимодействии с заместителями, имеющими меньшее трансвлияние, должны сидеть прочней, чем два других. При восстановлении осмневой кислоты не очень грубыми реагентами, например спиртом, наблюдается, что восстановление до



совершается очень легко, причем написанное соединение обна-

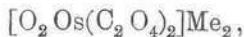
руживает свойства кислоты, возможно в силу способности присоединять еще два гидроксила с образованием



а возможно в силу повышенной диссоциации водорода внутрисферных гидроксилов. Гидроксилы этого соединения легко обмениваются на аммиак с образованием осмилтетраминовой группы



оксалат тоже способен давать соединения



если последнее соединение действительно имеет цис-конфигурацию, то возможно, что его удастся разделить на оптические антиподы (к сожалению я пока не успел проверить этого предположения). Если же действовать на осмиеvu кислоту молекулой с большим трансвлиянием, например тиомочевиной, то получается полное вытеснение кислородов из внутренней сферы с образованием $[^{67}Os]X_4$, как это было показано Л. А. Чугаевым¹⁾.

В соединениях углерода, различающихся от комплексных отсутствием, в громадном большинстве случаев, внешней сферы, обыкновенно имеется, из-за нахождения в молекуле очень большого числа центральных и краевых атомов и их расположения по ломаной линии, чересчур усложненное трансвлияние, и сделать какой-нибудь решающий вывод за или против его допущения очень трудно. Вопрос усложняется еще и тем, что, повидимому, иногда возможны и Вернеровские Ersatzreactionen, тем, что вряд ли в углероде имеется твердо тетраэдрическое расположение краевых молекул и конфигурация углеродной цепи таким образом неизвестна достаточно точно, наконец тем, что в углероде трансвлияние всегда суммарно и в сумму эту входит, по крайней мере, три составляющих. Рассмотрение химии углерода отняло бы слишком много места, но большая часть эмпирических закономерностей говорит скорей за то, что углерод не является каким-нибудь особым исключением из общей правильности. Пока укажу лишь на то, что способность углеродных атомов спаиваться в длинные цепи связана, по всей веро-

1) Л. А. Чугаев. Ж.Р.Ф.Х.О т. 49, стр. 644. 1917.

ятности, с его тенденцией сохранять пространственное тетраэдрическое расположение краевых заместителей (если бы имело место, как это наблюдается у кремния, олова, образование соединений с числом 6, то это говорило бы в пользу перехода тетраэдрического расположения в плоскостное, но так как предельное число у углерода четыре, то тем самым доказывается трудность перехода для углерода от пространственного расположения к плоскостному). Благодаря такой форме углеродных молекул есть полная возможность избернуть накопления на одной прямой большого числа однородных атомов, что должно, как мы увидим далее, вести к неустойчивости молекулы, т. к. крайние атомы такой вытянутой в прямую линию молекулы должны показать явления легкой замещаемости, а кроме того такая молекула будет поглощать энергию в гораздо большей степени, чем обычная короткая цепочка атомов, т. е. получится эндо-термическое соединение, подобное, например, ацетилену, в котором имеется четыре атома, правда разнородных, вытянутых в одну прямую линию.

Если представить Вернеровский октаэдр просто в виде трех перекрещивающихся в центральном атоме координат, то при одном и том же центральном атome различные комплексные соединения, имеющие на одной и той же координате почти одинаковые заместители, должны представлять некоторые аналогичные свойства, подобно тому, как в химии углерода наличие одинаковых групп вроде карбонила, альдегидной или спиртовой группы оказывается аналогичным образом, несмотря на различие в цепях, связанных с этими группами. Координата в Вернеровском октаэdre является таким же структурным элементом молекулы, как, например, карбонильная группа в кетонах. Но совершенно непонятно с этой точки зрения, почему знак влияния групп друг на друга остается тем же самым, несмотря на различие центральных атомов и несмотря на совершенно различный электрохимический характер лабилизируемой группы. Например, если в координатной комбинации нитрогруппа — центральный атом — хлор, хлор везде является более подвижным, чем в комбинации амиак — центральный атом — хлор, то это различие еще можно попытаться свести просто к различию этих цепей как целого, но если и в координатной комбинации нитрогруппа — центральный атом — амиак, амиак становится тоже подвижным, то гораздо проще принять транс-

влияние и так или иначе попытаться найти какую-нибудь причину этого загадочного явления. Тем более, что есть некоторые основания считать, что эта способность не исчезает в том случае, если заместитель находится не во внутренней сфере, а во внешней. Порядок влияния на стойкость амиака в гексаминах двувалентных металлов, по прекрасным исследованиям Ефраима ¹⁾ почти пропорционален лабилизующей способности иона, стоящего во внешней сфере. Как общее правило стойкость амиака уменьшается от иода к брому, хлору и нитрогруппе, т. е. эти радикалы влияют на амиак в том же порядке, как и в случае их нахождения во внутренней сфере. Уместно вспомнить, что и стойкость фосфониевых соединений уменьшается от иода к брому и хлору. Полного согласия данных Ефраима с лабилизующей способностью, понятно, трудно ожидать, так как она должна зависеть от относительного положения внешнего иона, от того угла, под которым он влияет на амиак и от величины междуатомных расстояний, т. е. тождественный порядок должен получиться только тогда, когда гексамины изоморфны, чего на примерах, исследованных Ефраимом, по всей вероятности нет. В пользу взгляда, что в смысле трансвлияния группы, находящиеся во внешней сфере, не различаются от групп, находящихся во внутренней, говорит и тот факт, что соли многих нестойких кислот, перекисных, кислот высших степеней окисления металлов, прочнее самих кислот. Металлы, особенно щелочные, имеющие трансвлияние меньшее, чем водород, менее лабилизуют внешние атомы аниона кислоты и таким образом вся молекула показывает большую устойчивость.

Число отдельных случаев, которые могут быть истолкованы как следствие трансвлияния, слишком велико, чтобы этот эффект был случайным явлением, так же трудно приписать его ошибкам опыта. Свести это явление к причинам электрического характера, как я уже упоминал, немыслимо. И я сделал попытку, возможно очень несовершенную, разгадать механику его, исходя из представлений об особом способе передачи живой силы при молекулярных столкновениях. Но представления эти на первый взгляд настолько парадоксальны, что изложение их я предпочитаю отложить до следующего выпуска трудов Института. Могу сказать только, что пока еще неопубликованные

1) Ber. 46, 1304, 48, 638 (1915).

результаты работы, предпринятой мной с целью найти исключение из правильности трансвлияния, привели меня к выводу, что при работе в области комплексов четырехвалентной платины, эти представления полезны, ибо позволяют, иногда в очень сомнительных случаях, предугадать точное строение геометрических изомеров, а в некоторых случаях приблизительно предвидеть и скорость замещения внутрисферных групп. Плохо или хорошо, но они вносят элемент динамики в чистую геометрию Вернеровской теории.

Из Лаборатории Неорганической Химии
Г. Ленинградского Университета.

О молекулярных перегруппировках гетерометаллических комплексных соединений.

А. А. Гринберга и Н. К. Пшеницына.

Как известно, изучение молекулярных перегруппировок органических соединений за последние десятилетия развилось в весьма интересный и важный отдел органической химии.

По мере проникновения структурных и пространственных представлений в область минеральной химии, и здесь начал постепенно накапляться соответствующий экспериментальный материал.

Первая попытка систематизировать этот материал была предпринята покойным проф. Л. А. Чугаевым в сотрудничестве с одним из нас. Чугаев и Пшеницын¹⁾ различают следующие основные группы молекулярных перегруппировок у комплексных соединений:

1) Процессы деполимеризации двуядерных комплексных соединений. Примером подобных процессов может служить превращение красной соли Вокелена $[Pd4NH_3][PdCl_4]$ в соответствующий мономер $[Pd2NH_3Cl_2]$, имеющее место при нагревании соли Вокелена до 100°. Аналогичное превращение претерпевает также целый ряд платиновых соединений общего типа $[Pt4A][PtCl_4]$ и $[Pt4A][PtBr_4]$, переходящий при нагревании соответственно в соединения типа $[Pt2ACl_2]$ и $[Pt2ABr_2]$. Роль A могут играть весьма различные молекулы, напр. метилсульфид $(CH_3)_2S$, карбиламины, 1—2 и 1—3 литиоэфиры и т. д.

¹⁾ Чугаев и Пшеницын. Изв. Плат. Инст., вып. 2, стр. 51. 1921.