

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

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

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

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

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

Л. М. Волштейн (Днепропетровск)

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

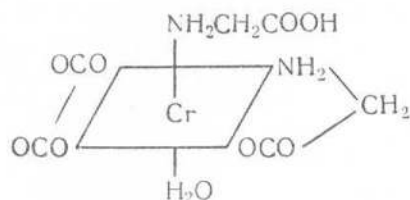
Отсутствие на сегодняшний день данных о трансвлиянии у «неблагородных» металлов является результатом недостаточной изученности стереохимии комплексных соединений всех металлов, кроме металлов платиновой группы и кобальта. Это вызвано относительной лабильностью связей и легкостью изомеризации большинства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

Для выяснения вопроса о наличии трансвлияния в комплексных соединениях хрома, нужно произвести сравнение свойств ряда соединений, в которых в транс-положении к одному и тому же адденду *A* находились бы разные адденды — *B*, *C*, *D* и т. д. Или же нужно иметь целый ряд достаточно стабильных изомерных пар соединений, например, типа $[\text{CrA}_4\text{B}_2]$. Имеющийся в химии хрома экспериментальный материал мало подходит для выявления трансвлияния, или не изучен с интересующей нас точки зрения. Изомерные соединения типов $[\text{CrA}_4\text{B}_2]$, $[\text{CrA}_4\text{BC}]$, $[\text{CrA}_3\text{B}_2\text{C}]$ известны. Однако в большинстве случаев либо не установлена их пространственная конфигурация, либо они легко изомеризуются. Судя по литературным данным, не изомеризуются соединения $[\text{CrEn}_2(\text{SCN})_2]\text{X}$, но нет исследований, в которых изучалось бы сравнительное различие подвижности роданогрупп у изомеров.

Мною получены соединения хрома, содержащие во внутренней сфере 3—4 разных адденда, например: $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{H}_2\text{OClC}_2\text{O}_4]$ и др., у которых теоретически должно быть несколько изомеров. Однако реализовать изомерию этих соединений невозможно, так как связи $\text{Cr}-\text{Cl}$ и $\text{Cr}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ слишком лабильны. Кроме того, соединения этого рода практически безгранично растворимы в воде и нельзя разделить теоретически возможные изомеры.

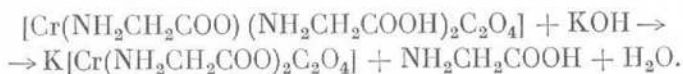
Циклические соединения хрома устойчивее, но до сих пор не реализована предвидимая теорией изомерия соединений с несимметричными циклами. Соединения с аминокислотами $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]$ были получены Л. А. Чугаевым еще в 1910 г., но изомерных модификаций не обнаружили ни Чугаев, ни Лей, хотя последний специально искал изомерию; не замечена она и мною. Недавно мне удалось реализовать изомерию соединения состава $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{C}_2\text{O}_4]$, где комплексный анион содержит оксалатоцикл и 2 гликолевых цикла. Это соединение впервые было получено Вернером (с очень малым выходом) из диакводиоксалатохромаата калия $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ при действии на него большим избытком гликоколя.

Соль $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ должна, казалось бы, легко образоваться из полученного мною ранее диглицинового оксалата $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4]$. При действии на него щелочи должен оторваться протон от координированной молекулы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и образовавшийся радикал $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ должен замкнуть цикл за счет вытеснения H_2O . Однако осуществить это превращение мне не удавалось. Напрашивалось объяснение, что диглициновый монооксалат имеет строение



и радикал гликоколя не может замкнуть цикл, ибо находится в транс-положении к молекуле H_2O .

Искомую калиевую соль я получил, исходя из триглицинового оксалата, по реакции:



В дальнейшем выяснилось, что эта соль образуется и из диглицинового оксалата, но только очень медленно, что, возможно, является результатом постепенной изомеризации исходной транс-формы в цис-изомер.

Полученная калиевая соль представляет кристаллическое вещество красно-фиолетового цвета, слабо растворимое в воде при комнатной температуре. При нагревании растворимость соли очень резко возрастает. Если полученный при нагревании раствор выпарить досуха или же добавить к нему спирт, то выделяется новое вещество фиолетового цвета, показавшее тот же самый состав, как и исходная красно-фиолетовая соль. Теория предвидит для рассматриваемого соединения возможность существования даже трех изомеров.

Полученные изомеры отличаются цветом и резко различной растворимостью в воде. Фиолетовый изомер, в отличие от красно-фиолетового, оказался некристаллическим веществом. вполне возможно, что фиолетовая соль является полимером красно-фиолетовой соли. Но полимерия, скорее всего, является вторичным эффектом. Вероятно, различие в пространственном строении двух изомерных солей порождает различную способность гликоколевых циклов размыкаться водой, что может привести к возможности полимеризации одного из изомеров.

Если стереохимией хрома заняться как следует, то здесь окажется еще непочатый край всякого рода интересных данных, относящихся к взаимному влиянию групп. Может быть, удастся и здесь уловить тот эффект трансвлияния, который играет столь большую роль в химии платиновых металлов.

В заключение скажу несколько слов по поводу организационной стороны работы химиков-комплексников.

У нас имеется крупнейший центр работы в области комплексных соединений здесь — в ИОНХ АН СССР, центры в Ленинграде и в Киеве, но, к сожалению, у нас мало координируется работа разбросанных в разных городах исследователей. Было бы очень желательно, чтобы ИОНХ взяли на себя инициативу в деле координации этой работы. Это особенно важно для исследователей, работающих в вузах сравнительно небольших городов, где они являются одиночками.

А. Д. Троицкая (Казань)

Настоящее совещание рассматривает вопрос о закономерности трансвлияния, открытой советским химиком И. И. Черняевым, чем и гордится вся наша страна.

Одной из основных и главных черт этой закономерности является возможность предвидения хода реакций. Закономерность стоит твердо на позициях диалектического материализма. Материалистические взгляды лежали в основе исследований многих русских ученых и прежде всего Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова и др. Эти ученые имели дар широких обобщений и предвидения.

В докладе Оргкомитета на стр. 11 мы читаем:

«На основании обширного экспериментального материала И. И. Черняев вывел обобщение, названное закономерностью трансвлияния. Это обобщение является углублением и дальнейшим развитием координационной теории».

Обычно указывается, что координационная теория была представлена в 1893 г. Вернером. Мне кажется, следует утверждать, что предшественником Вернера по созданию теории комплексных соединений был Д. И. Менделеев. В «гипотезах» или «идеях», как их называет Д. И. Менделеев, изложенных в 1-м издании «Основ химии», относящемся к концу