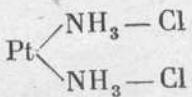


И. И. ЧЕРНЯЕВ

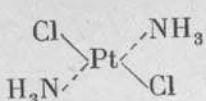
О РАБОТАХ Н. С. КУРНАКОВА ПО КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Когда называют имя покойного академика Николая Семеновича Курнакова, то всякий химик, следящий за развитием науки, прежде всего вспоминает его блестящие исследования более позднего времени, позволившие основать раздел науки, известный под именем физико-химического анализа. Однако, если бы Н. С. Курнаков не сделал ничего, кроме своих ранних работ по комплексным соединениям, то и тогда его имя не было бы забыто. Эти работы сыграли колоссальную роль в развитии химии комплексных соединений как в деле опытного изучения комплексов, так и в развитии теоретических воззрений. Время их выполнения почти совпало с появлением вернеровской теории, т. е. с поворотным пунктом в оформлении теоретических взглядов на строение комплексных соединений. В работах Николая Семеновича Курнакова прежде всего поражают широта постановки научных проблем и всесторонность охвата исследуемого вопроса,— качества, перешедшие потом и на более поздние работы. Он не ограничивается простым синтезом комплексных соединений, но исследует также их физические свойства: рефракцию, кристаллическую форму, растворимость, кислотные и основные свойства, охватывая вопрос во всей его сложности.

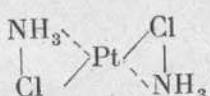
Разбирая вопрос о строении аммиачных соединений металлов и давая правильное толкование собственным экспериментальным результатам, Н. С. Курнаков одновременно подходит и к вопросу о строении гидратов. Характерно, что в его рассуждениях по поводу разных случаев гидратной и конституционной воды скрыта целая программа будущих исследований соединений переменного состава. Уже в начале своей научной деятельности Курнаков принимает комплексные соединения за нечто промежуточное между обычными соединениями и растворами, силикатами, стеклами, плаками и прочими соединениями переменного состава. Этот широкий взгляд на суть вещей привел к тому, что Курнаков не сделался слепым последователем А. Вернера, но, вместе с тем, не стал и его фанатическим противником. Не отвергая целиком старой теории Иергенсена — Бломстрanda, Николай Семенович занял промежуточную позицию между старой и новой теорией. Бломстранд и Иергенсен предполагали, что при образовании комплексного соединения кислые остатки связываются с металлом через азот, воду и прочие нейтральные молекулы; например, соль II основания Рейзе $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ они писали так:



Вернер принимал в них связь галогена только с металлом, изображая их центрической формулой



Н. С. Курнаков предположил существование одновременной связи галогена и с металлом и с нейтральным заместителем, выражая эту мысль формулой



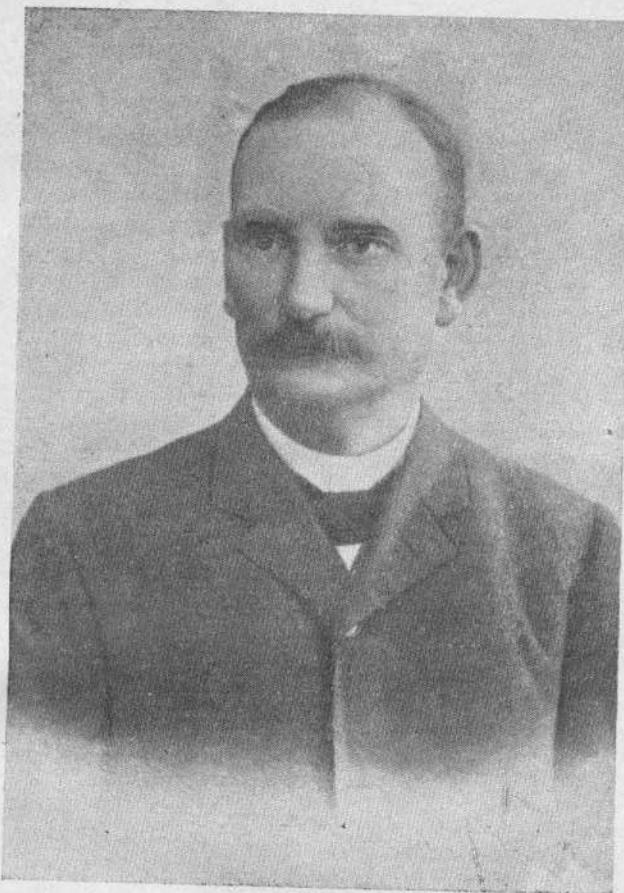
В пользу своего допущения он выдвинул тот факт, что химические функции галогенов, гидроксила и вообще кислых заместителей зависят не только от металла, но и от тех групп, с которыми связан металл. Принятие одновременной связи и с центральным атомом и с краевыми заместителями, в сущности, вносило элементы теории строения в положения теории А. Вернера. Эта основная идея, несомненно, правильна, и в настоящее время под несколько другим углом зрения разрабатывается в секторе платины ИОНХ.

Другая идея, выдвинутая Н. С. Курнаковым,—аналогия между сложными комплексными ионами и обычными металлическими простыми ионами — нашла потом поддержку в исследованиях Л. А. Чугаева над пентамминами платины, ионы которых оказались аналогичными ионам бария и свинца. Своего логического обоснования в области химии комплексов она пока еще не нашла, но впоследствии легла в основу физико-химического анализа. Уже на примере комплексных оснований Н. С. Курнаков показал, что сила основания и растворимость его различных солей связаны друг с другом, т. е. могут быть представлены диаграммой, похожей на диаграммы состав — свойство, исследуемые столь плодотворно в стенах ИОНХ.

В этих ранних взглядах ученого мы находим зародыш идеи связи всех свойств химического соединения друг с другом и стремление вскрыть характер этой связи, приведшее впоследствии к методу разработки химических диаграмм путем всестороннего изучения всех свойств данной системы.

Но стремление Николая Семеновича к широте исследования вовсе не повлекло за собой одинакового отношения ко всем свойствам вещества. Он очень умело отличает свойства, имеющие важное теоретическое значение, от свойств, изучение которых имеет подсобное значение для исследования. Вопрос о показателе преломления, затронутый им в диссертации, как известно, теперь приобрел боевое значение в связи с учением о диполях. Поднятый им вопрос о кислотных и основных свойствах комплексных соединений в зависимости от природы внутрисферных заместителей имеет также принципиальное значение и решение его принадлежит будущему. Правда, сейчас имеются работы А. А. Гринберга, касающиеся кислотных и основных свойств комплексов в зависимости от природы центрального атома. Но нет сомнения, что не только заряд центрального атома определяет основные свойства комплекса; эти функции определяются также и природой молекул, присоединившихся к центральному атому. Между основными свойствами комплекса и силой основания присоединенных молекул нет прямой пропорциональности, как это принимал Н. С. Курнаков, но самая постановка этого вопроса является исторически важным этапом развития химии комплексов.

Интересным свойством комплексных соединений является также их окраска, позволившая Н. С. Курнакову доказать, что комплексное соединение существует в его растворах в неразложенном виде и, что особенно важно, в таком же самом виде находится и в твердом состоянии. Результат этот был впоследствии подтвержден рентгенографическим исследова-



Академик Н. С. Курнаков (фото 1909 г.).

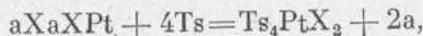
нием кристаллов комплексных соединений. Кроме систематического исследования окраски, Курнаков в подтверждение своей идеи произвел расчеты атомной рефракции платины, показавшие изменчивость этой величины у разных соединений платины, и тем самым доказал, что этот элемент находится в растворах в совершенно различных состояниях, зависящих от состава его соединений.

Очень важную часть исследований Н. С. Курнакова составляет разработка вопросов строения комплексных соединений. Эту работу он построил на очень интересном объекте — на соединениях тиомочевины с платиной и палладием. Прежде всего Курнаков разобрал вопрос о связи молекулы тиомочевины с металлом. В тиомочевине $CS(NH_2)_2$ имеются два атома азота и атом серы; все они способны вступать в связь с металлом, но в данном случае, по Курнакову, связь молекулы тиомочевины с металлом осуществляется через атом серы, а атомы азота связываются с внешними кислыми остатками. Эта мысль впоследствии была подхвачена А. Верне-

ром и перенесена им на соединения мочевины с кобальтом с той разницей, что Вернер приписал атому кислорода в мочевине, кроме комплексообразующих, и основные свойства. Факт координационной равнотенности аммиака, воды и тиомочевины, найденный Н. С. Курнаковым, сыграл важную роль в установлении Л. А. Чугаевым правила циклов. Обе амидные группы тиомочевины не способны одновременно связаться с платиной и образовать цикл из-за их слишком близкого соседства, поэтому тиомочевина занимает только одно координационное место.

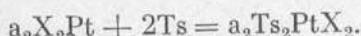
Любопытно, что тиомочевина, войдя в комплекс, утрачивает, подобно аммиаку, свои основные свойства, и амидные группы ее, будучи совершенно свободными, все-таки не присоединяют соляной кислоты. Это является веским аргументом в пользу допущения активной роли серы в тиомочевине, так как гидразин, имеющий тоже две амидные группы, входя в комплекс одной группой, сохраняет способность присоединять кислоты другой группой, находящейся во внешней сфере.

Для экспериментального изучения строения комплексов исключительную важность имела закономерность, открытая Николаем Семеновичем Курнаковым и известная под названием «правила Курнакова». Она принадлежит к числу не слишком многочисленных химических реакций, обнаруживающих резкое различие в химическом поведении геометрических изомеров. Исследуя вытеснение тиомочевиной внутрисферных заместителей в комплексных соединениях двухвалентной платины, Н. С. Курнаков обнаружил, что реакция с цис-соединениями течет по уравнению



где a — амин, X — галоген или кислотный остаток, Ts — тиомочевина.

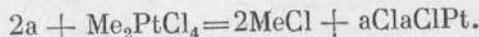
Реакция с транс-соединениями тиомочевины в тех же самых условиях течет совершенно иначе — по уравнению



Как видно из уравнений, цис-соединения обменивают все внутрисферные заместители на тиомочевину, а в транс-соединениях тиомочевина, не затрагивая аминных групп, замещает лишь кислотные остатки. Любопытно, что тиоацетамид (CH_3CSNH_2) реагирует совершенно аналогично тиомочевине, давая с транс-солью II Рейзе смешанное соединение.

По анализу продуктов реакции очень легко иметь суждение о ее ходе, а отсюда вывести заключение о геометрическом строении комплекса. При исследовании комплексных соединений платины очень часто необходима дополнительная реакция для определения геометрической конфигурации комплексного соединения. С тех пор как эта тиомочевинная реакция была открыта, ею стали пользоваться все химики, исследовавшие геометрическую изомерию соединений двухвалентной платины, и она сделалась необходимой контрольной реакцией на цис- и транс-изомеры. Частое применение этой реакции сделало эту работу наиболее популярной из всех работ Н. С. Курнакова по платине.

Следует отметить и еще одну интересную особенность реакции тиомочевины с хлороплатинитом, найденную Курнаковым. Все амины, реагируя с хлороплатинитом, в первую стадию образуют цис-нейтралиты по уравнению



Тиомочевина, реагируя по такому же уравнению, дает не цис-, а транс-производное. В ряду аминов это единственный случай отступления от общего правила, и это исключение находится в логической связи со способно-

стью ее вытеснять амины из соединений платины по правилу Курнакова и согласуется с положением о связи между платиной и серой.

Работы Курнакова по платиновым металлам уже дали свой технический эффект. В его лаборатории в Ленинградском Горном институте Н. И. Подкопаев и Н. Н. Барабошкин разработали методы аффинааж сырой платины, осуществленные затем в техническом масштабе Н. Н. Барабошкиным на Свердловском аффинаажном заводе. Постройка этого завода позволила производить аффинааж платиновых металлов в пределах СССР и избавила нас от необходимости вывозить за границу сырью платину, а оттуда импортировать очищенные металлы.

Руководя Институтом общей и неорганической химии Академии Наук СССР, Н. С. Курнаков много содействовал развитию теоретических воззрений на комплексные соединения, а также и приложению их к практике очистки платиновых металлов. Теоретические работы покойного позволили подойти к практическим вопросам получения металлов в чистом виде. Академик Н. С. Курнаков всегда будет считаться одним из главных основателей платиновой промышленности в СССР.