

Таким образом, получаются уже другие значения дипольного момента в результате взаимного влияния. Спрашивается, у какой группы дипольный момент будет больше? У четвертой, которая находится в транс-положении, или у второй и третьей, которые находятся в цис-положении?

Для этого мы должны вычислить разницу между  $p_2$  и  $p_4$ . Эта разность оказывается равной примерно:

$$p_2 - p_4 \cong \frac{1}{R^3} z_1 (\mu - \mu') \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cong 0,8 \frac{z_1}{R^3} (\mu - \mu')$$

В зависимости от того, будет ли группа Pt — Y более полярной или менее полярной, чем группа Pt — X, дипольный момент транс-группы будет больше или меньше, чем у цис-группы.

Следовательно, возможно различное распределение электронной плотности в зависимости от характера заместителя.

Это очень беглые расчеты, ни на что не претендующие. Но на основе такого рода электростатических расчетов можно кое-что понять в характере трансвлияния, хотя это явление настолько сложное и многообразное, что исчерпать такого рода представлениями его сущность, конечно, невозможно.

Хотелось бы указать на одну важную возможность исследования не только вопроса трансвлияния, но и более широких вопросов строения комплексных соединений. Не занимаясь комплексными соединениями, я много занимался явлением оптической активности. Как известно, одним из главных создателей теории оптической активности, нашедшим важнейшие закономерности связи этого явления со строением молекулы, являлся Л. А. Чугаев, чье направление в области комплексных соединений так успешно развивается в школах И. И. Черняева и А. А. Гринберга. Но, к сожалению, это направление — изучение оптической деятельности молекулы в связи с их строением — у нас находится в пренебрежении. Никто не развивает тех работ Чугаева, которые имеются в этом направлении. Ведь существенно не только качественные положения — констатация оптической активности того или иного вещества, но и количественные — связь оптической активности со строением. В настоящее время мы располагаем теорией, основанной на рассмотрении анизотропии поляризующихся групп, которая позволяет нам в случае органических соединений рассчитывать оптическую деятельность того или иного соединения и устанавливать его конфигурацию. Это направление является весьма перспективным в области комплексных соединений. В частности, соответствующие исследования дадут возможность определить анизотропию поляризуемости этих групп. Метод этот чрезвычайно чувствителен к изменению строения молекулы. Исследованиями этого вопроса занимается О. Н. Адрианова. Не только констатация качественная, но и количественное исследование оптической активности представляют, по моему мнению, очень интересное и нужное направление.

### Г. С. Жданов (Москва)

Эффекты трансвлияния, повидимому, являются эффектами 2-го порядка в отношении изменения энергии связи аддендов в цис- и транс-положениях, в отношении величины междоатомных расстояний, магнитных свойств цис- и транс-комплексов, о чем сообщил в ответе на вопрос А. А. Гринберг. В этом одна из трудностей количественного измерения трансвлияния. Если бы эти эффекты были легко доступны измерению, они уже были бы выражены количественно в калориях, ангстремах, маг-

нетонах Бора и т. п. Поэтому кинетические характеристики трансвлияния в настоящее время являются наиболее показательными. Однако для полного выяснения явления трансвлияния и перехода от важной опытной закономерности к теории трансвлияния следует продолжать исследование термодинамических эффектов и экспериментальную работу с привлечением различных физических и физико-химических методов исследования на богатом химическом материале, полученном в результате выдающейся и целеустремленной работы наших химиков. Это замечание относится и к структурным исследованиям.

Несомненно, что для решения принципиальных вопросов трансвлияния было бы весьма важно однозначно установить, существуют ли и каковы структурные изменения при цис- и транс-замещениях. Однако эта задача является весьма трудной. На осложнения, вносимые кристаллической решеткой, указано в докладе А. А. Гринберга (стр. 48).

Термодинамическая часть эффекта трансвлияния в комплексном ионе может сохраниться и в кристаллической решетке. Если это так, то она будет доступна исследованию структурными методами, может быть в большей мере, чем химическими, поскольку химические процессы в твердом теле осложнены кристаллической решеткой. Однако здесь существуют свои трудности.

Какими возможностями мы располагаем для структурных исследований? Метод изучения отдельных молекул и изолированных комплексов в парах вряд ли применим, поскольку основные работы по трансвлиянию связаны с растворами. Решение тонких структурных вопросов методами дифракционного структурного анализа в жидкой фазе невозможно из-за скудости дифракционной картины рассеяния, сводящейся в лучшем случае к нескольким размытым кольцам, вследствие хаотического и нерегулярного расположения частиц. Наиболее благоприятен, как известно, случай кристалла. Однако и здесь исследователь сталкивается со значительными трудностями различного характера. Изменения межуатомных расстояний в комплексе в результате трансвлияния весьма малы. Это подтверждает, в частности, недавно опубликованная интересная в методическом отношении работа Г. Б. Бокия, Б. К. Вайнштейна и А. А. Бабарэко, выполненная электронографическим путем по  $KPtCl_3NH_3$ , в которой показано, что эффект трансвлияния по линии связи  $NH_3 - Pt - Cl$ , повидимому, не превышает нескольких сотых ангстрема. На основании значительного опыта исследований по кристаллохимии комплексных соединений, выполненных в рентгеновской лаборатории Института им. Карпова, можно сказать, что в благоприятных случаях точность измерения межуатомных расстояний в 0,02 и даже 0,01 ангстрема достижима. Однако эти цифры индивидуальны, и для вполне надежных заключений должен иметься некоторый статистический материал, например независимое измерение иногда, возможно, одинаковых в комплексах, но различных в кристалле длин связей, или измерения одинаковых связей в кристаллах разных соединений.

Отсюда следует сделать вывод, что нам, рентгенологам, работающим в области исследований кристаллической структуры химических соединений, предъявляются жесткие требования, в связи с которыми надлежит систематически работать над повышением точности структурных исследований. Эти требования являются общими, так как многие вопросы кристаллохимии, связанные с дальнейшим развитием теории химической связи и решением общей проблемы взаимного влияния атомов в химических соединениях, приводят к необходимости точного измерения межуатомных расстояний в кристаллах. Настойчивая работа в области усовершенствования методики структурных исследований

проводится во всех наших ведущих структурных лабораториях. И хотя в этом направлении достигнуты определенные успехи, эту работу нельзя ослаблять, а следует развивать.

Имеется еще одна трудность, связанная с получением хорошего кристалла, обладающего правильной периодической структурой, т. е. в определенных градациях идеального кристалла. Рентгенологам и кристаллографам хорошо известно, что найти идеальный кристалл весьма трудно. В Институте кристаллографии АН СССР на основании большого опыта работы с кристаллами известное изречение перефразируется теперь так: «Несовершенен, как кристалл». С различного вида нарушениями кристаллической решетки, двойниками, сростками, со статистическим расположением частиц, часто приходится встречаться. Не следует преувеличивать возникающих здесь трудностей и считать малоперспективными точные исследования по кристаллохимии. Но в подобных исследованиях очень часто приходится долго и тщательно подбирать объект, и когда это удается сделать, тогда обычно результат исследования окупается. Искажения, вносимые нерегулярностью в картину рассеяния, достаточно хорошо известны рентгенологам. Любопытный случай обнаружен в упомянутой работе Бокия, Вайнштейна и Бабарэко, которые на сечениях электронной плотности кристалла установили своеобразную аномалию формы центрального наиболее тяжелого атома комплекса — платины и вместо сферического распределения нашли эллипсоидальное с эксцентриситетом примерно 2 : 1. Такое искажение могло бы возникнуть при смещении сферического атома Pt из положения равновесия приблизительно на  $\pm 0,5$  ангстрема. Этот эффект связан, вероятно, с переменностью структуры кристалла.

Таким образом, для установления структурных эффектов трансвлияния необходимо систематическое исследование значительного числа цис- и транс-соединений, что возможно только в тесной кооперации с химиками. Подбор объектов весьма важен, и здесь можно поставить вопрос о выборе объектов, наиболее благоприятных для структурировок. В этом отношении соединения Pt, облегчая первую стадию принципиальной расшифровки структуры, благодаря наличию тяжелого центрального атома, вносят существенные осложнения на конечной стадии уточнения междуатомных расстояний, так как легкие атомы внутренней сферы — адденды, подобно незначительным спутникам, подавляются блеском центрального светила. В этом отношении могли бы представлять интерес комплексные соединения с более легкими атомами — комплексообразователями, например упоминавшиеся соединения кобальта, если только этот переход не будет связан с уменьшением величины транс-эффекта. Уменьшение величины эффекта до 0,01—0,02 Å сделает весьма проблематичной возможность его однозначного установления, по крайней мере в настоящее время.

Говоря о перспективах исследования трансвлияния в кристаллической решетке, следует напомнить об одном факторе воздействия на комплексный ион, который в определенных случаях может быть, вероятно, не меньше эффекта трансвлияния. Здесь опять приходится говорить в известной мере предположительно, так как мы вступаем на малоразведанную почву эффектов вторичного порядка. Я имею в виду воздействие на комплексный ион окружающей среды, в данном случае достаточно мощного и ориентированного, анизотропного поля кристаллической решетки. Полученные по этому вопросу в нашей лаборатории данные показывают, что силовое поле кристалла действует деформирующим образом на молекулы и комплексы в кристалле. В первую очередь нарушается симметрия структурных частиц кристалла, благодаря более легкой деформируемости ва-

лентных углов, чем межуатомных расстояний. Так, в работе с Исмаилзаде была установлена деформация тетраэдрических углов в тетрафенилкремнии на  $+4-5$  градусов, в работе с Санадзе установлена деформация валентного угла атома ртути на 25 градусов в двойной соли  $Hg(SCN)_2 \cdot ASCN$ , в работе со Звонковой деформации валентных углов атома ртути в 1 градус и 6 градусов установлены в двух галоидо-роданидах ртути. Таким образом, совершенно надежно установлено деформирующее действие поля кристалла на форму (валентные углы) структурных частиц.

В принципе можно ожидать проявления деформирующего действия поля кристалла и на межуатомные расстояния в комплексных ионах и молекулах. Длины связей должны быть более жесткими, чем валентные углы. Если воспользоваться грубой механической моделью и сравнить химическую связь с упругой палкой (стержнем), то, как известно, палку легче изогнуть, чем сжать или растянуть. Поэтому изменения межуатомных расстояний должны быть меньше, чем валентных углов. Для последних изменения достигают 10%. Ввиду отсутствия количественных расчетов возможной величины деформации длин связей под действием поля кристалла, примем, что в процентном отношении она на порядок меньше, т. е. около 1%, что в абсолютном отношении будет соответствовать  $\sim 0,02 \text{ \AA}$ . Эта величина может объяснить, почему нет данных по деформации длин связей под взаимным влиянием окружающих атомов в кристаллической решетке. Они малы и трудно доступны измерению. С другой стороны, эти деформации, под действием внешних для данного комплексного иона сил, могут быть по порядку величины сравнимы с величиной эффекта трансвлияния. Особенно это относится к комплексным соединениям, в которых поле кристалла должно быть несравненно больше, чем в органических соединениях, где оно сводится к значительно более слабому межмолекулярному взаимодействию.

В кристалле мы сталкиваемся с проблемой взаимного влияния атомов в более широком аспекте, а именно — взаимного влияния атомов в самом комплексном ионе и влияния на данный комплексный ион и образующие его атомы со стороны окружающих атомов и ионов. Как рассматриваемый комплексный ион, так и окружающие атомы расположены в кристалле в строгом порядке, и это внешнее воздействие можно характеризовать анизотропным силовым полем кристалла, не усредняемым, как в жидкости.

В случае установления различия длин связей в цис- и транс-комплексных кристаллических соединениях, исследователь неизбежно столкнется с трудной проблемой расчленения этого эффекта на внутреннюю и внешнюю часть, на эффект трансвлияния и на эффект поля кристалла.

Если не удастся получить достаточно обоснованные теоретические количественные оценки, то единственно надежный способ будет заключаться в получении достаточно обширных опытных кристаллохимических данных по структурам комплексных соединений, анализ и обобщение которых позволили бы получить ответ по проблеме взаимного влияния атомов в кристаллической решетке в целом, частью которой является в этом случае и проблема трансвлияния. Я надеюсь, что этим несколько не пренебрежая исключительно важного и самостоятельного значения проблемы трансвлияния в химии комплексных соединений. Кристаллохимия трансвлияния не может быть механически оторвана от кристаллохимии внутрикристаллического взаимодействия.

Учитывая важность для создания теории трансвлияния точных структурных данных, следует предусмотреть при планировании кристаллохимических исследований систематические исследования по кристаллохимии цис- и транс-соединений с точным измерением межуатомных расстояний. Эти исследования в настоящее время осуществимы. В контакте

с химическими и физико-химическими исследованиями структурные работы составят важное звено в дальнейшем развитии наших взглядов на природу трансвлияния.

### *Б. В. Итицын (Ленинград)*

Закономерность трансвлияния, установленная И. И. Черняевым, имеет одну отличительную особенность, которая характерна вообще для всех крупных обобщений. Она заключается в том, что к ней очень быстро привыкаешь, и довольно скоро наступает момент, когда кажется странным, каким образом раньше можно было обходиться без этой закономерности.

В своем докладе И. И. Черняев детально и полно привел экспериментальный материал, который лег в основу закономерности трансвлияния, и указал на факты, не укладывающиеся в эту закономерность.

А. А. Гринберг в своем докладе указал на то, что сделано в области понимания самого процесса трансвлияния. Он отметил, что координационные представления, которыми пользовались он и Б. В. Некрасов, сыграли, несомненно, положительную роль, потому что они впервые позволили представить, чем объясняется эффект трансвлияния. Может быть это было недостаточно глубоко и полно, но все же это было первое представление о механизме этого процесса, и поэтому эти поляризационные представления сыграли, несомненно, положительную роль.

Эффект трансвлияния устанавливает, как известно, в каком направлении могут протекать процессы во внутренней сфере комплексного соединения. Если мы попробуем представить себе, какие это процессы, то можем прийти к следующему выводу. Во-первых, внутренняя сфера комплексного соединения может отщеплять в силу транс-эффекта адденды. Этот процесс аналогичен диссоциации внутренней сферы на составляющие ее части и он может быть до некоторой степени охарактеризован константами нестойкости. Ясно, что в этом процессе колоссальную роль играют молекулы воды и далеко не последнюю роль играет теплота гидратации аддендов. При прочих равных условиях та частица, которая легче гидратируется, будет легче отщепляться и труднее вступать в соединение с центральным атомом.

Хорошо известно, что молекулы аммиака обладают способностью вытеснять хлор из внутренней сферы платины несмотря на то, что они связаны с платиной менее ковалентной связью и обладают меньшим в сравнении с ним трансвлиянием. Это можно объяснить тем, что теплота гидратации аммиака примерно в 10 раз меньше теплоты гидратации иона хлора.

Во-вторых, направление течения реакции во внутренней сфере может заключаться в том, что между центральным атомом и аддендом могут происходить окислительно-восстановительные взаимодействия. Подобное взаимодействие приводит к отщеплению атомов из внутренней сферы и оно, конечно, связано с уменьшением валентности центрального атома.

Эти окислительно-восстановительные взаимодействия, как уже неоднократно докладывалось в этой аудитории, легли в основу объяснения механизма установления окислительно-восстановительного потенциала в обратимых системах, состоящих из комплексных галогенидов платины, палладия и придия. Признавалось, что в этих обратимых системах установление окислительно-восстановительного потенциала на индифферентном электроде происходит благодаря наличию в растворе свободных галогенов, концентрация которых определяется константой равновесия окисли-