

разряда. Однако при изучении электровосстановления соли $K_2Pt(NO_2)_4$ Н. В. Николаевой и В. Пресняковой были обнаружены новые эффекты, которые, казалось, не укладываются в рамки теории. А именно, $K_2Pt(NO_2)_4$ весьма медленно восстанавливается на ртутном капельном электроде, если в растворе не имеется посторонних электролитов и концентрация его мала. При добавлении, например, хлористого калия наблюдается возрастание силы тока, однако не только при тех потенциалах, при которых поверхность заряжена отрицательно, но и при положительном заряде поверхности. Дальнейшие исследования показали, что явление это связано с объемной химической реакцией, а именно, анионы $Pt(NO_2)_4^-$ реагируют с ионами хлора в растворе, причем часть нитрогрупп, очевидно, замещается на хлор; образующиеся при этом анионы обладают большей реакционной способностью, чем исходные анионы $Pt(NO_2)_4^-$, что приводит к повышению силы тока. Действие посторонних анионов возрастает в последовательности:



что, повидимому, согласуется с результатами других наблюдений.

Сила тока восстановления возрастает при хранении раствора $K_2Pt(NO_2)_4$ с добавкой KCl постепенно, достигая через некоторое время максимального значения, и далее снижается. Наиболее вероятно, что первым продуктом замещения является анион $Pt(NO_2)_2Cl_2^{2-}$, а дальнейшее снижение силы тока соответствует замещению оставшихся нитрогрупп ионами хлора.

Мне представляется, что измерение поляризационных кривых восстановления анионов на капельном ртутном электроде окажется весьма чувствительным методом для исследования химических реакций в растворах комплексных анионов.

Г. Б. Бокий (Москва)

В области химии наша дискуссия является второй. Интересно сразу же отметить, что в тексте докладов нет никаких ссылок на первую дискуссию «Состояние теории химического строения в органической химии», хотя темы обоих совещаний чрезвычайно близки и вряд ли вообще целесообразно разрывать их искусственным образом.

Я позволю себе начать свое выступление именно с сопоставления этих двух дискуссий. Условия, которые существовали в области органической химии, существенно отличались от условий в области неорганической (или уже — в области химии комплексных соединений). В области органической химии получила распространение порочная идеалистическая теория резонанса, проникшая к нам с Запада.

В области неорганической химии такого положения не было. Закономерность трансвлияния — отечественного происхождения. Она была открыта и развита в Советское время и почти никем явление трансвлияния не отвергалось.

На моей памяти было только одно давнишнее выступление И. А. Казарновского, в котором ставился под сомнение приоритет открытия и его значение, да неудачная попытка Я. К. Сыркина «теоретически» доказать, что эффект трансвлияния является кажущимся эффектом, связанным с представлением о «цик-закреплении». Оба эти выступления не имели сколько-нибудь широкого распространения и по существу не оказали никакого влияния на развитие работ по трансвлиянию. По вопросу о трансвлиянии скорее можно говорить лишь о его недооценке, о замалчивании этого явления, но не о его критике.

Весь доклад И. И. Черняева тоже построен на такой твердой базе многочисленных опытных данных, что на первый взгляд может показаться, что он почти не содержит дискуссионного материала, кроме отдельных частностей, в которых компетентны, конечно, только достаточно узкие круги химиков комплексников-синтетиков.

Общим недостатком докладов обоих совещаний является то, что они почти не содержат положений, освещающих пути дальнейшего развития теории. Мы не находим четкого определения явления закономерности трансвлияния. Пути развития теории трансвлияния в докладах не намечены, а ведь указание этих путей, разумное планирование работ на длительный отрезок времени, является целью нашего совещания, и эти моменты всегда являются актуальными и часто дискуссионными.

Существенным недостатком докладов является полное игнорирование данных, добывших за последние годы кристаллохимией, развившейся на базе бессмертных работ Е. С. Федорова. Можно утверждать, что тезис Энгельса «Кристаллография — часть химии» и указание Д. И. Менделеева о том, что «начала кристаллографии, составляющей особую науку, непременно должны быть хорошо знакомы тому, кто желает работать в научной химии», не только совершенно не развиты, но даже вовсе и не учтены.

Начну с того, что И. И. Черняев не строго пользуется термином «молекула». Одним из существенных достижений кристаллохимии является установление того факта, что у подавляющего большинства твердых неорганических веществ нет совокупности атомов, тесно связанных друг с другом, которые можно было бы назвать молекулой. Каждый атом (ион) Na в структуре NaCl связан с шестью атомами (ионами) хлора и каждый атом хлора — с шестью атомами (ионами) натрия. Никаких молекул NaCl в кристалле нет. Представлять себе все комплексные соединения построенные из молекул неправильно (см. стр. 16, 17, 18, 24, 31 и др.). Мне могут возразить, что я говорю о кристаллическом состоянии, а И. И. Черняев говорит главным образом о реакциях, протекающих в растворе. Это верно, однако и там для всех комплексных соединений — электролитов (а таких большинство) — имеющаяся налицо диссоциация не позволяет считать их «молекулярными».

Объекты химии комплексных соединений — индивидуальные химические соединения — существуют большей частью только в кристаллическом состоянии. Их обычно нельзя ни расплавить, ни возогнать, так как они разрушаются, не дойдя до температур плавления или возгонки. В растворах же они, как правило, диссоциированы и там, следовательно, законно говорить об отдельных комплексах, а не о молекулах. Форма же комплексов и их абсолютные размеры определяются кристаллохимическими методами.

Вторым недостатком доклада является безусловно чрезмерное сужение тематики. Все без исключения примеры взяты из химии платины, между тем, несомненно, одной из первоочередных наших задач является расширение применения закономерности трансвлияния на другие объекты и другие области химии.

Я постараюсь проиллюстрировать на нескольких примерах, что дала и, главное, что может дать в будущем кристаллохимия для более глубокого понимания явлений, имеющих место в химии комплексных соединений. Бессспорно, что основными методами, определяющими строение химических соединений, и комплексных в частности, являются химические методы. Ни один физический метод не может претендовать на ту полноту и простоту, с которой химики в течение последних 100 лет синтезировали около трех миллионов соединений и установили их структуру. Все физические

методы лишь подтвердили данные химии за очень редким исключением. Все сказанное может быть целиком отнесено и к строению комплексных соединений. Все рентгеноструктурные исследования подтверждают правильность координационной теории и ее выводов. Вместе с тем они дают нам сведения, существенно углубляющие наши представления о строении комплексных соединений. Эти методы позволяют с количественной стороны подойти к строению комплексов и измерить в сантиметрах длины координат комплексов, т. е. измерить межатомные расстояния. Методы классической химии таких возможностей не дают, поэтому игнорирование этого материала в докладе И. И. Черняева особенно досадно, ибо трудно представить себе, что они остались ему неизвестными.

Основной недостаток доклада А. А. Гринберга — это преувеличение электростатических представлений (стр. 49) и опять-таки недооценка кристаллохимических данных.

Начну с результатов, полученных самым прямым методом — рентгеноструктурным.

Расстояние Pt — Cl в комплексных соединениях четырехвалентной платины определено 4 раза (3 раза в нашей лаборатории и 1 раз в лаборатории Н. В. Белова)¹.

| Соединение | Расстояние Pt — Cl |
|-------------------------------|-----------------------|
| $K_2PtCl_6^{\pm}$ | 2,33 |
| $(NH_3)_2Cl_4Pt$ -транс | 2,31 |
| $(NH_3)_4Cl_2Pt$ -транс | 2,32 |
| $(NH_3)_5ClPtCl_3 \cdot H_2O$ | 2,30 |

А. А. Гринберг, анализируя электростатические теории явления трансвлияния, приходит к выводу, что ими можно пользоваться для качественного объяснения (стр. 47). Кристаллохимические данные не подтверждают справедливости подобного утверждения.

Если бы атомы хлора в первой координационной сфере были ионизированными, то тогда следовало бы ожидать резко большего расстояния Pt — Cl в структуре хлорплатината калия (в результате электростатического отталкивания от четырех ионов хлора соседних с выбранными) по сравнению с расстоянием Pt — Cl в других соединениях и, в частности, в тетраммине. Между тем из таблицы видно, что это не так, или если этот эффект и есть, то он чрезвычайно мал. Все значения — одного порядка и отличаются друг от друга на величину меньшую, чем точность определения. Если сравнить полученные величины с суммой ковалентных радиусов ($1,31 + 0,99 = 2,30$) и с суммой ионных ($0,64 + 1,81 = 2,45$), то можно сделать вывод о том, что экспериментальные значения, действительно, лежат между вычисленными, однако они гораздо ближе к сумме ковалентных «радиусов», чем ионных. Пользуюсь случаем указать, что в нашу работу¹ вкраилась опечатка и сумма ковалентных радиусов указана там 2,20, а не 2,30, как это есть в действительности.

То, что атомы хлора в комплексах не ионизированы, подтверждается очень интересным фактом, установленным нами с М. А. Порай-Кошицем² в структуре тетраммина. Эта структура интересна тем, что атомы Cl — Pt — Cl... Cl — Pt — Cl лежат в ней на одной прямой и, следовательно, она удобна для измерений. Отсутствие хороших кристаллов привело к тому, что мы воспользовались только методом порошка и, таким образом, недостаточно точно определили расстояние Cl — Cl из разных комплексов.

¹ См. Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, 15, в. 2, 170; Труды Ин-та кристаллографии, 1949, вып. 5.

² Изв. сектора платины, 1949, вып. 24, 52.

Оно оказалось равным $3,48 \text{ kX}$, т. е. значительно меньшим, чем сумма ионных радиусов (3,62). Поставленные в нашей лаборатории специальные, более точные, исследования (М. А. Порай-Кошиц и Е. М. Романова) неожиданно привели к еще меньшему расстоянию (3,30) и выравниванию расстояния Pt — Cl (3,32, а не 3,25), как было определено в нашей первой работе. Этот факт весьма убедительно говорит о ионном характере атомов хлора в комплексах, поэтому мы не можем согласиться с А. А. Гринбергом (стр. 47) о целесообразности использования электростатической модели в качестве предельного представления, тем более, что сам А. А. Гринберг далее (стр. 50) развивает правильную идею о связи трансвлияния с наличием восстановительных свойств у аддендов. Факт установления равенства расстояний Pt — Cl у диаммина и хлороплатината говорит о том, что цис-влияния (отталкивания «ионов» Cl) в комплексе практически нет. Это подтверждает ионный характер атомов Cl в комплексных соединениях.

Данные в приведенной выше таблице скорее говорят об увеличении расстояния Pt — Cl под влиянием хлора, находящегося в транс-положении. Величина расстояния в первых трех соединениях как будто бы чуть-чуть больше, чем в последнем, в котором атом хлора расположен против аммиака.

Мы сделали несколько попыток прямого определения увеличения межатомных расстояний под влиянием достаточно сильно трансвлияющих атомов, например хлора. Об этих работах мы неоднократно сообщали на собраниях и конференциях. В 1951 г. нами в совместной работе с Б. К. Вайнштейном и А. А. Бабарэко¹ экспериментально констатирован этот эффект. Эта величина очень мала ($\sim 0,02 \text{ kX}$). Она того же порядка, что и изменения межатомных расстояний в кристаллах под влиянием соседних структурных единиц. Это обстоятельство обязывает при определении величины трансвлияния разработать систему, позволяющую учитывать оба эффекта.

А. А. Гринберг говорит о том же, главным образом в плане работ на будущее (стр. 48), без единого указания на наши работы.

Второй метод, о котором я хочу сказать,— оптический, связанный с измерениями показателей преломления и вычисления по ним рефракций. В 1948 г. мы предложили использовать координатные рефракции (предложенные М. М. Якшиным) для разработки метода определения строения комплексных соединений². Если бы трансвлияния не было, то такой метод тоже не мог бы существовать. Здесь нужно отметить, что разница в рефракциях, по которой делается заключение о типе изомера для комплексных соединений платины, отличается от разности для аналогичных соединений кобальта². Это проявляется в различии показателей преломления комплексных соединений платины и кобальта, вычисленных по нашему методу:

Так, например, для платины:

| | |
|---|-----------------|
| $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}-\text{цис}$ | $\Delta = 0,16$ |
| $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}-\text{транс}$ | $\Delta = 0,08$ |
| $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2-\text{транс}$ | $\Delta = 0,14$ |
| $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{транс}$ | $\Delta = 0,13$ |
| $\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_4\text{PtK}_2-\text{транс}$ | $\Delta = 0,09$ |

Для кобальта:



¹ Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1951, № 6.

² Вестн. МГУ, 1948, № 11; 1952, № 2 и № 9.

Эти данные могут объективно и количественно характеризовать роль комплексообразующего атома в явлении трансвлияния.

Если сопоставить координатные рефракции с соответствующими суммами связевых рефракций, то всегда координатная рефракция $a - Pt - b$ больше полусуммы $\frac{1}{2}(a - Pt - a + b - Pt - b)$. Это не только подтверждает давно известный факт, что более трансвлияющий адденд сильнее стабилизирует менее трансвлияющий, чем последний стабилизирует первый, но и дает объективную количественную характеристику этого явления.

| Координатная рефракция | | |
|-------------------------|------------------------------------|--|
| $Cl - Pt^{IV} - Cl$ | $16,98 : 2 = 8,49$ | |
| $NH_3 - Pt^{IV} - NH_3$ | $12,16 : 2 = 6,08$ | |
| $NH_3 - Pt^{IV} - Cl$ | $15,56 > \frac{1}{2} \sum = 14,56$ | |
| $NO_2 - Pt^{IV} - NO_2$ | $21,85 : 2 = 10,92$ | |
| $NH_3 - Pt^{IV} - NO_2$ | $17,11 > \frac{1}{2} \sum = 17,00$ | |
| $Cl - Pt^{IV} - NO_2$ | $20,72 > \frac{1}{2} \sum = 19,40$ | |

Во второй работе Г. Б. Бокия и С. С. Бацанова сделана попытка по оптическим данным определить порядок изменения расстояния адденд — центральный атом под действием транс-заместителя. Эти данные представляют интерес потому, что определение координат легких атомов, например азота, не может быть сделано с необходимой точностью рентгеновским путем.

Так, например, расстояние $Pt - N$ по координате $NH_3 - Pt - NH_3$ получается равными $2,00 \text{ } kX$, а по координате $Cl - Pt - NH_3 = 2,07$.

Из наших данных следует вывод о том, что трансвлияние заместителя не является его специфическим свойством (при определенном центральном атоме), а представляет результат взаимодействия обоих краевых заместителей, т. е. что один и тот же адденд, например Cl , увеличивает длину противолежащей связи не на одну и ту же величину, а эта величина варьирует в зависимости от типа аддента, располагающегося по отношению к атому Cl в транс-положении.

В докладе А. А. Гринберга (стр. 47) хотя и признается неправильным считать расстояние $Pt - Cl$ неизменным при разных транс-партнерах, но тем не менее именно это утверждение кладется в основу теоретических рассуждений.

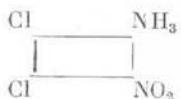
Игнорирование работ указанного направления приводит, в частности, к тому, что А. А. Гринберг на стр. 49 приводит соображения об устойчивости твердого пентаммина, хотя мы четыре года тому назад показали, что такого безводного соединения не существует, поэтому все рассуждения докладчика оказываются беспочвенными.

Наше совещание должно наметить программы работ на будущее. К сожалению, в первом докладе на этот счет нет никаких указаний, а во втором имеются только пожелания дальнейшего изучения явления трансвлияния с количественной стороны. Мне кажется, самым важным является сейчас расширение работ, связанных с прямым определением величин, количественно характеризующих эффект трансвлияния. Без получения твердо установленных фактов в этом направлении бессмысленно пытаться создать полную теорию явления.

Я говорил здесь о двух методах — рентгеноструктурном и оптическом, более интенсивное развитие которых, несомненно, дало бы нужные для

теории величины. Конечно, нельзя ограничиться только ими. Я надеюсь, что лица, владеющие другими методами, также будут выступать со своими предложениями.

Наша работа может быть успешной только в том случае, если она будет поставлена коллективно. Так, например, для прямого определения величины эффекта трансвлияния рентгеноструктурным анализом весьма удобным объектом было бы соединение с комплексом



Синтез этого или каких-либо других подходящих для этой цели соединений до сих пор не реализован. Этот факт служит ярким доказательством нежелания поддержать представляемое нами направление. Я хотел бы здесь слышать от докладчиков или научную критику наших предложений или публичное обещание организовать эти синтезы.

Нельзя искусственно суживать проблему исследования трансвлияния. Надо ставить работы, связанные с изучением свойств веществ в зависимости от наличия трансвлияния. Эти работы следует объединить в новую проблему «Количественное измерение величины трансвлияния».

Развитие периодического закона Д. И. Менделеева, приведшее к созданию теории строения атома, теории спектроскопии и других важнейших разделов современной науки, должно служить в этом отношении хорошим примером. Ограничение исследований рамками только одной синтетической химии становится сейчас уже тормозом для расширения фронта работ и всестороннего изучения замечательного обобщения, каким является закономерность трансвлияния.

Я. А. Фиалков (Киев)

Я хочу коснуться некоторых вопросов, обсуждаемых в связи с проблемой закономерности трансвлияния.

Первый из этих вопросов относится к определению закономерности трансвлияния. Я полагаю, что определение, которое дано Оргкомитетом совещания (стр. 12), по существу правильно. Это определение заслуживает большого внимания в том отношении, что оно основано на всей совокупности экспериментальных данных, относящихся к закономерности трансвлияния. Оно не выходит за пределы опыта и вместе с тем определяет ряд направлений, по которым должно итии дальнейшее изучение этого весьма важного теоретического обобщения.

Оно включает и возможность количественной оценки по скорости реакции замещения. Замечания, которые можно сделать по существу этого определения, состоят в том, что само явление трансвлияния сводится к кинетическим факторам — скорости реакции замещения. Я хочу этим сказать, что данное определение можно было бы уже сейчас дополнить также и факторами термодинамического характера, например энергией связи.

Второй вопрос — о влиянии природы цис-заместителей. В докладе Оргкомитета вслед за определением понятия трансвлияния (стр. 12) сказано:

«Таким образом, на прочность связи металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой связью атомов или моле-