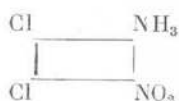


теории величины. Конечно, нельзя ограничиться только ими. Я надеюсь, что лица, владеющие другими методами, также будут выступать со своими предложениями.

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. Филков (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 идти 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-

кул, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в наиболее удаленной области молекулы комплексного соединения (в транс-положении) на диагонали квадрата, сильно влияют на эту связь».

С этим утверждением нельзя полностью согласиться.

Природа цис-заместителей не может не влиять на поведение соседних с ними групп. В какой-то мере это может отразиться на эффекте транс-влияния, в зависимости также от природы центрального атома.

Правда, мне могут возразить, что экспериментальные данные по химии платиновых комплексов не подтверждают возможности влияния цис-заместителя. Опровергать этого нельзя, но можно ли переносить этот чисто экспериментальный вывод на комплексные соединения, образуемые неплатиновыми металлами?

В то же время желательно пересмотреть некоторые еще не совсем понятные факты по транс-влиянию в платиновых комплексах с точки зрения возможного проявления влияния цис-заместителей. Может быть влияние цис-заместителя является причиной того отличия в свойствах координаты нитро-хлор, о котором писал И. И. Черняев в своем докладе и которое проявляется в некоторых соединениях четырехвалентной платины? На стр. 37 его доклада сказано, что иногда координата нитро-хлор способна дать осадок хлористого серебра, а иногда не дает. Возможно также, что эта особенность координаты нитро-хлор имеет отношение к степени ковалентности в данном комплексе.

Закономерность транс-влияния особенно тесно связана с проблемой стереохимии комплексных соединений. Как известно, цис- и транс-изомерия с трудом проявляется в комплексных соединениях большого числа металлов, даже дающих разнообразные и относительно прочные комплексные соединения. В частности, это относится к алюминиевым комплексам, которыми так много занимались в ИОНХ АН УССР. Это можно объяснить особенностью конфигурации таких комплексов, которая, к сожалению, в большинстве случаев не известна, а также и легкостью внутримолекулярных перегруппировок. Относительная легкость внутримолекулярных перегруппировок свойственна даже соединениям кобальта. Здесь можно напомнить некоторые факты, относящиеся к внутрисферным перегруппировкам комплексных соединений, сопровождающимся изомеризацией цис-изомера в транс-форму. Но такие внутримолекулярные перегруппировки зависят также от природы цис-заместителей. Поэтому в намеченной программе дальнейших исследований необходимо предусмотреть и изучение влияния цис-заместителей.

Следующий вопрос — о влиянии растворителя. Возможность этого влияния вытекает уже из того, что сольватационное равновесие является одним из факторов, способствующих обмену внутрисферных и внешнесферных групп. Опыт киевской школы химии показывает на большом числе примеров, как иногда резко изменяются свойства комплекса в зависимости от природы растворителя.

Поэтому, намечая дальнейшие исследования по изучению транс-влияния, нельзя обойти этот вопрос. Им нужно заниматься.

В докладах недостаточно говорилось о соотношении ковалентных и поляризационных факторов в объяснении явлений транс-влияния.

То или иное изменение степени ковалентности должно быть тесно связано с различными проявлениями транс-влияния. И в этом отношении та мысль, которая еще в 1937 г. была высказана И. И. Черняевым и А. Д. Гельман, несомненно заслуживает большого внимания.

Объяснение транс-влияния на основе представления о степени ковалентности заслуживает внимания уже потому, что ковалентность создает направленность связи, без чего не может проявляться транс-влияние.

В докладе И. И. Черняева говорится о том, что в области неорганической химии неизвестны соединения типа смешанных солей, например  $\text{AlBrJNO}_3$  и т. п. Между тем подобные «смешанные» соединения известны в ряду платиновых комплексов. Известны также смешанные галогениды фосфора, содержащие атомы различных галогенов, при атоме фосфора, например производные катиона  $[\text{PX}_4]^+$ ; некоторые из таких соединений получены в лаборатории комплексных соединений ИОНХ Украинской Академии Наук.

Готовясь к этому совещанию, я вспомнил замечательные слова Н. С. Курнакова, высказанные в его работе «Соединение и химический индивидуум» в 1914 г.: «В развитии науки существуют периоды, когда накопленные новые данные заставляют внимательно вглядываться в историю прошлого. При неудержимом движении вперед назревает потребность в критическом рассмотрении главных понятий, составляющих фундамент научных знаний. Путем всестороннего изучения должны быть указаны условия и границы применимости основных определений».

Эти слова буквально относятся и к тому, что мы сейчас обсуждаем.

Может быть и тривиально сказать, что необходимо всесторонне изучать явление трансвлияния, но не лишне это подчеркнуть, потому что до сегодняшнего дня изучение это не шло всесторонне, и только тогда, когда мы будем изучать его и методом синтеза, и методами химико-физических исследований, кристаллохимическими методами и т. д., а также обратим внимание на природу центрального атома, на природу цис-заместителя, на влияние внешней среды, — нам гораздо легче будет объяснить закономерность трансвлияния И. И. Черняева и дать ему количественную характеристику.

### *М. М. Якишин (Москва)*

И выскажу несколько замечаний в отношении доклада и выступления А. А. Гринберга и в основном по методологической стороне его доклада. Касались этого вопроса и В. И. Горемыкин, А. В. Бабаева, Г. Б. Бокий и другие. Мне остается сказать то, чего они не сказали.

Первый тезис А. А. Гринберга заключается в том, что полноценной, вполне удовлетворительной теории трансвлияния нет. С этим тезисом я вполне согласен. Бесспорен второй его тезис — что для разработки настоящей, полноценной теории трансвлияния нужно приступить к накоплению количественных исследований в области трансвлияния. Я полностью поддерживаю его.

С третьим его тезисом — что все высказывания, все построения, сделанные в виде попыток объяснения эффекта трансвлияния, не противоречат друг другу и представляют разные стороны одной и той же мысли, я не согласен.

И четвертый тезис: что же делать? Об этом я буду говорить дальше.

Почему меня не удовлетворяют высказывания, сделанные в отношении трансвлияния, и почему я считаю, что они не вполне совпадают друг с другом?

Из истории химии мы знаем о существовании и судьбе разных теорий: электрохимическая теория имела в свое время положительное значение; затем накопленные факты привели к тому, что она была отброшена; была теория типов, прошедшая свой этап развития и также отброшенная; была теория электролитической диссоциации. Очень характерно, что А. А. Гринберг не называет теорией те высказывания, которые приводятся в его докладе. Он называет их представлениями, причем эти представления он не считает вполне истинными.