

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 И. С. Курнакова, высказанные в его работе «Соединение и химический индивидуум» в 1914 г.: «В развитии науки существуют периоды, когда накопленные новые данные заставляют внимательно взглядываться 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 trivialно сказать, что необходимо всесторонне изучать явление трансвлияния, но не лише это подчеркнуть, потому что до сегодняшнего дня изучение этого 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. Якшин (Москва)*

Я высказую 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.

В самом докладе на разных страницах красной нитью проходит именно такая тенденция. В качестве примера приведу несколько выдержек: стр. 47, строка 18 сверху: «...сделанные допущения были, разумеется, во многих отношениях уязвимы и даже несомненно неправильны»; стр. 49, строка 22 сверху: «...поляризационное объяснение трансвлияния вызвало ряд возражений»; и далее, стр. 49, строка 14 снизу: «Первое из упомянутых возражений справедливо только отчасти»...; строка 8: «...второе возражение бесспорно правильно»...; стр. 49, строка 3 снизу: «Недостаточность поляризационной схемы для объяснения трансвлияния в особенности следует из третьего возражения» (см. также стр. 45, строки 1—2 снизу и стр. 46, строки 7—8 сверху).

Таким образом, нет никакого сомнения, что для А. А. Гринберга совершенно ясна полная неудовлетворительность попыток, сделанных для выяснения механизма трансвлияния, «выяснения сущности этого явления» (стр. 45, строка 14 снизу). Нет надобности доказывать это, так как эта же мысль четко изложена как в напечатанном докладе (стр. 51, строка 18 снизу), так и в первом тезисе выступления А. А. Гринберга. Тем не менее эти попытки и отдельные взгляды и сейчас он считает весьма полезными (стр. 51, строка 14 снизу). На мой прямой вопрос: «Считает ли он полезными представления, противоречащие фактам?» А. А. Гринберг, к моему удивлению, дал такой ответ: «Конечно, электростатические представления в том виде, как они были высказываемы вначале, следовало бы уточнить, но все-таки они полезны».

Является ли у А. А. Гринберга критерием полезности соответствие с действительностью, объяснение этой действительности и, во всяком случае, непротиворечие действительности? Являются ли эти высказывания или представления попытками создать, пусть несовершенную, но хотя бы рабочую гипотезу для объяснения эффекта трансвлияния?

А. А. Гринберг неоднократно и в самом докладе и в своем выступлении ссылался на второе издание своей книги «Введение в химию комплексных соединений»; кроме того, она приведена в списке литературы (ссылка 13). Я, конечно, не собираюсь здесь анализировать эту работу, но все-таки должен сказать, что в ней неоднократно утверждается, что внутри комплексного иона имеется ион центрального атома и, в частности, ион двухвалентной платины, дважды положительно заряженный ион платины. Такое исходное представление положено как краеугольный камень во всех дальнейших построениях — это основа целого класса платиновых комплексных соединений. Однако здесь докладчик говорит, что это неправильно, потому что если бы комплексный ион имел такое строение, то соответствующие платиновые соединения должны бы быть сильно парамагнитными. В действительности же все они диамагнитны. Такое представление, значит, не отражает действительности. Такое представление противоречит опытным данным, но тем не менее с точки зрения А. А. Гринберга оно полезно. Следовательно, для А. А. Гринберга решающим критерием полезности не является соответствие с фактами, объяснение фактов, а, очевидно, большее или меньшее соответствие тем мировоззренческим концепциям, которые имеются у него как естествоиспытателя.

Какие же это концепции? Каково же мировоззрение самого А. А. Гринберга? Из каких позиций он исходит?

Если рассмотреть не только доклад А. А. Гринберга, но внимательно рассмотреть также и его книгу в первом и втором издании, то выходит, что целеустремленного, целостного мировоззрения на химию комплексных соединений у него нет.

Мировоззрение А. А. Гринберга отличается чрезвычайно ярко выраженным эклектизмом: для него приемлемы как электростатические, так и

поляризационные представления; он пользуется теми и другими, а также и квантово-механическими представлениями, не углубляя и не проводя их во всех своих работах. Неважно, если то или иное представление, равно как и вытекающие из этих представлений следствия расходятся с опытом. Этот критерий для А. А. Гринберга не является решающим.

Как представляет себе А. А. Гринберг последовательное изменение теоретических взглядов, последовательность перехода от одной рабочей гипотезы к другой рабочей гипотезе, приближения относительной истины к истине абсолютной?

Этот процесс он представляет себе как процесс эволюционный, идущий по методу последовательного приближения; это количественные изменения, не дающие нового качества.

Согласно его представлениям, мы имеем переход в ковалентность как предел поляризационного взаимодействия (стр. 47, строки 14—15 снизу); ковалентное состояние есть предельное состояние процесса взаимной поляризации ионов, идущего постепенно, последовательно. Отвечает ли это природе явлений? Нет, не отвечает. Мы знаем, что природа диалектична, и, обращаясь к химии комплексных соединений и вообще к химии, надо сказать, что самое возникновение химического явления, самое наступление химической реакции есть тот скачок во взаимодействии атомов, который приводит к новому качеству. И нельзя сводить химическое явление ни к электростатическому, ни к поляризационному представлениям. Мы заранее безнадежно осуждены на неуспех, если химические явления будем выражать в терминах электростатики.

Химические явления по существу являются скачкообразные. С современной точки зрения электроны атомных систем связываются в пары, и это отмечает возможность применения электростатических представлений.

Возьмем прекрасно всем известную теорию строения атома водорода Бора. Она давала не только качественные указания, не только качественные представления, но прекрасное объяснение спектра водорода, поразительное совпадение вычисленного и наблюденного значений для константы Ридберга. Но эта теория отвергнута. Почему? Потому, что она не выдержала простой проверки: она не могла объяснить химический процесс устойчивости молекулы водорода. Как же можно думать, что грубые электростатические схемы смогут объяснить тонкие нюансы химического поведения атомов в сложной молекуле или кристалле.

Вот этот недоучет, отрицание нового качества в химических процессах, и является основной методологической ошибкой доклада А. А. Гринберга. Это отрицание является также одной из причин, почему до сих пор у нас нет настоящей теории трансвлияния.

А. А. Гринберг говорил, что он не согласен с тем, что напечатано в докладе Оргкомитета (стр. 12, строки 4—7 снизу), а именно с тем, что эффект трансвлияния является частным случаем взаимного влияния друг на друга непосредственно и посредственно связанных атомов в молекуле или кристалле. И в качестве доказательства неправильности этой точки зрения он привел сопоставление констант диссоциации, некоторых цис- и транс-изомерных комплексных кислот и фумаровой и малениновой кислот, также находящихся в отношении цис- и транс-изомерии.

Прежде всего обращает на себя внимание полная неожиданность заявления А. А. Гринберга: оно стоит в прямом противоречии с тем, что помещено в его докладе (стр. 54, строки 7—10 снизу). Правда, цитированный абзац, содержащий прямое указание на родство учения о трансвлиянии с идеями А. М. Бутлерова, органически не связан с остальным содержанием доклада А. А. Гринберга; он, возможно, введен им в доклад позже,

при редактировании. Но как бы там ни было, А. А. Гринберг не согласен с тем, что им же за его подписью опубликовано в печати. Перехожу к возражению А. А. Гринберга по существу его замечания. Ведь нельзя так узко рассматривать этот вопрос, нельзя формально сравнивать цис- и транс-изомеры соединений углерода и платины без учета различий в пространственном размещении и валентном состоянии атомов. Трансвлияние есть частный случай направленного течения реакции замещения в комплексных соединениях. Аналогичные процессы хорошо известны и в других разделах химии. Напомню хотя бы правила А. М. Зайцева и В. В. Марковникова. По одному правилу происходит отъем элементов галогеноводорода от галоидопроизводных углеводородов; по другому правилу происходит присоединение галогеноводорода по месту двойной и тройной связей в олефиновых и ацетиленовых производных. Можно привести ряд таких примеров о правилах течения реакций, направленного замещения также из химии ароматических соединений, терпенов и других циклических углеводородов и их производных. Вот где есть аналогия между трансвлиянием в комплексных соединениях и в химии углерода. Теория трансвлияния не должна строиться в изолированной области комплексных соединений, а так, чтобы объяснить не только эффект трансвлияния, но и все те особенности в течении направленных реакций, которые имеют место в других областях химии, потому что явления эти родственные. Причины, вызывающие трансвлияние, вероятно, близки, а возможно и тождественны с причинами, вызывающими отмеченные эффекты в органических соединениях. Поэтому теория химической связи должна с единых позиций объяснить внешне разнородные проявления однотипных внутренних процессов в молекулах и кристаллах соединений, опираясь на твердо установленные опытные факты из химии возможно большего числа элементов.

Если удастся объяснить эффект трансвлияния, то этим самым будут объяснены и эффекты, проявляющиеся на соединениях других элементов, а если удастся объяснить те эффекты, то, вероятно, многие из этих объяснений можно будет перенести на объяснение трансвлияния в комплексных соединениях.

В своем докладе А. А. Гринберг уделил много внимания желательности «вскрытия природы трансвлияния с точки зрения термодинамики и химической кинетики» (стр. 52, строки 18—19 сверху) и отметил, что сделано в этом направлении очень немного. Действительно сделано немногого, но и это немногое не нашло хоть сколько-нибудь полного отражения в докладе А. А. Гринберга. Например, в работе В. М. Езучевской и моей проведено сравнительное изучение кинетики реакции гидратации нескольких изомерных пар диамминовых соединений двухвалентной платины и палладия цис- и транс-конфигурации. Мы вычислили константы скорости и энергии активации для изомерных пар, в частности для цис- и транс-дихлородиамминплатины. Нам удалось показать, что энергия активации реакции гидратации бис-хлороаммионплатины (цис-изомер) равна 17,9 ккал/моль и хорошо согласуется с энергией активации гидратации хлоротриамминплатинона, равной 18,5 ккал/моль, тогда как энергия активации гидратации дихлородиамминплатины (транс-изомер) равна 22,1 ккал/моль. Предэкспоненциальный коэффициент в уравнении температурной зависимости константы скорости для транс-соединения порядка  $10^{12}$ , а для цис-соединения и хлоротриамминплатинона меньше — порядка  $3,10^8$ — $5,10^8$ .

С подобными различиями в физических свойствах цис- и транс-изомеров мы встретились при вычислении атомной поляризации их в кристаллическом состоянии. И тут тоже очень часто наблюдается для транс-со-

динений заметно меньшая величина атомной поляризации, чем для соответствующих цис-соединений. Так, для изомерных дихлородиамминов платины атомная поляризация составляет  $13,23 \text{ см}^3/\text{моль}$  для цис-формы и  $8,66 \text{ см}^3/\text{моль}$  для транс-формы, т. е. для цис-конфигурации в  $1\frac{1}{2}$  раза больше, чем для транс-конфигурации. Сопоставление приведенных данных показывает, что в кристалле цис-соединения имеются колебания такой частоты, каких нет в кристаллах транс-изомера.

Приведенные примеры указывают на то, что подобные исследования могут дать подход к определению характера связи путем вычисления связевых моментов, их направления и величины. Если же из рентгеновских данных мы знаем расстояние связи, то отсюда можно узнать и величину эффективного заряда атома в комплексном соединении и его знак. В настоящее же время и тот и другой не измеряются, а назначаются без достаточных оснований по произволу авторов.

А. А. Гринберг все время представляет дело так, что поляризационное взаимодействие ионов приводит к ковалентной связи, но он или не говорит, или недооценивает того обстоятельства, что при комплексообразовании нередко имеет место обращение связевого момента. Если, например, говорить о ковалентной связи атома Zn или Cd с атомом азота амиака, то можно притти к этому выводу, но если говорить о ковалентной связи атома Pt или Au с тем же атомом азота, то гораздо вероятнее, что в этих соединениях несет положительный заряд атом азота, а не центральный атом.

Если в амиачных комплексных соединениях цинка, кадмия можно ждать еще направления связевого момента от центрального атома к атому азота, то в подобных же соединениях, например платины, момент будет иметь обратное направление. Уже пора перестать гадать, а нужно поставить задачу об измерениях.

Для того чтобы приступить к построению теории трансвлияния, нужно, действительно, перейти к накоплению фактов, к количественной их оценке, но количественной оценке таких показателей и величин, которые в состоянии пролить свет на характер связи и его изменение при изменении состава и строения внутренней сферы комплексных соединений. Должно быть количественно определено возможно большее число свойств одних и тех же соединений, выбранных по определенному плану. Тогда выявятся особенно характерные величины и вовсе нехарактерные. Может оказаться, что величины, характерные для комплексных соединений одних элементов, могут оказаться нехарактерными для комплексов других.

Сейчас работы ведутся в разных направлениях, разными исследователями, но эти работы не координированы ни в смысле направления, ни в смысле выбора объектов. Одна из существенных задач совещания — договориться о различных эффективных методах, об объектах и распределить работу так, чтобы получить максимум эффекта в короткий срок. С другой стороны, не нужно ограничиваться только химическими методами или только теми методами исследования, которые уже наложены. В докладе Оргкомитета (стр. 13, третий абзац) сделана попытка такого перечня: кристаллографические, рентгенографические, оптические и другие исследования. Оргкомитет становится здесь на путь недостаточной четкости. Если согласиться с такой редакцией Оргкомитета, которая, возможно, перейдет и в резолюцию, то будет то, что совершается в течение этой пятилетки, т. е. чрезмерно осторожное и недоброжелательное отношение ко всему новому: к новой аппаратуре, к новым способам измерения, к расширению размаха исследований, и новых методов не будет, по крайней мере, у нас в ИОНХ'е. Нужно добиться такого положения, чтобы в резолюции совещания было четко отмечено, в каких направлениях должна

развертываться работа. Рентгеновские исследования безусловно нужны, но их не нужно переоценивать. Напомню, что рентгеновские расстояния между патрием и хлором и вообще у галогенидов щелочных металлов разные в парах и в кристалле — на 12—15 %. Поэтому не всякое различие в рентгеновском расстоянии может быть сведено к различию в характере связи. Здесь нужно подходить с особенной осторожностью. С другой стороны, нам нужно сейчас вплотную подойти к спектрометрическим исследованиям. Нужны исследования не только в области ультрафиолетового и видимого спектра, но и изучение спектров комбинационного рассеяния, и инфракрасного, и спектра микроволнового. Не зная частотных характеристик для внутренних колебаний комплексных соединений, мы не можем двигаться дальше, мы будем топтаться на месте, мы будем в том же положении, как сейчас. Начинают расчет внутренней сферы комплексных соединений и что же делают? — Берут значение некоторой величины, характерное для валентного состояния в каком-нибудь соединении, и переносят это значение для расчета другого рода соединения. Этот принцип методологически неправильный: при комплексообразовании происходит изменение валентностей всех компонентов, и такой произвольный перенос количественных характеристик одного валентного состояния на другое валентное состояние не закономерен и не дает и не может дать правильных результатов.

### *Б. М. Кедров (Москва)*

Задачей настоящего совещания является распространение основных идей теории химического строения А. М. Бутлерова на область неорганической химии и на одну из ее важнейших областей — химию комплексных соединений.

В середине прошлого века, когда возникло понятие валентности, будущие противники Бутлерова пытались сводить всю проблему строения химических соединений к чисто геометрическим, пространственным, т. е. внешним, или механическим, отношениям между неизменными атомами. Считалось, что атомы могут, подобно кирпичикам, комбинироваться и давать различные архитектуры. Эта тенденция была очень сильно распространена на Западе и стала даже господствующей в 50-х годах прошлого века. С этой точки зрения изомерия сводится только к различию в пространственной группировке одинаковых и тех же неизменных атомов.

Бутлеров выступил не только против агностического утверждения о невозможности познать внутреннее строение вещества, но и против механистических представлений о строении вещества. Теория Бутлерова раскрывает качественную химическую сторону в отношениях между атомами; но и то, что молекула, будучи главной и решающей в их строении, не оторвана от пространственных отношений атомов. Эта сторона является главной, поэтому и свою теорию Бутлеров называет не просто теорией строения, а теорией химического строения; этим подчеркивалось, что качественная, химическая сторона, которую игнорировали механисты, должна быть выдвинута на первое место.

Учет взаимного влияния атомов, т. е. понятие химического влияния, составляет основу бутлеровской теории. В XIX веке, конечно, никаких конкретных химических свойств, позволяющих более или менее количественно охарактеризовать это влияние атомов друг на друга, не было известно. Но все же бутлеровская теория была теорией в подлинном смысле, теорией, которая остается основой современной органической химии, более того,— основой всей современной химии в части учения о химической связи.