

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ*

I

Учение о химическом строении берет свое начало со времени доклада, сделанного А. М. Бутлеровым в Шлейере в 1861 г. Оно возникло на базе обширного материала по синтезу большого числа разнообразных органических соединений. Но ни сам А. М. Бутлеров, ни другие ученые не ограничивали приложимость теории строения только к соединениям углерода.

До появления учения о химическом строении, в первой половине XIX в. высказывались взгляды на способы образования неорганических соединений, в том числе и на те, которые мы в настоящее время называем комплексными.

Берцелиус, утверждавший, что химические соединения строятся из отрицательно и положительно заряженных атомов и радикалов, следовал по этому пути электрохимического дуализма и при трактовке образования сложных соединений. Он считал, что простые соединения или «атомы первого порядка» могут, в силу избытка того или иного заряда, соединяться в «атомы второго порядка», и т. д.

Дюма, Лоран и Жерар противопоставили дуализму Берцелиуса «унитарную теорию» и «теорию типов». «Унитарная теория» предполагала существование молекул химических соединений, образовавшихся из атомов, не несущих определенного заряда.

Согласно «теории типов» Жерара, все химические соединения классифицируются на четыре типа: тип водорода, тип соляной кислоты, тип воды и тип аммиака. Комплексные соединения,—«сложные металлические основания» были отнесены к аммиачному типу. Они, по Жерару, образованы путем замещения водорода в аммиаке окислами или солями металлов.

Аммиачная теория вызвала отпор со стороны К. Клауса (1854), показавшего ряд нелепых следствий этой теории. Клаус при этом пошел дальше взглядов Берцелиуса, последователем которого был: он рассматривал воду и аммиак как пейтральные частицы, не обладающие в комплексном соединении кислыми или щелочными свойствами. Последнее обстоятельство роднит Клауса с современностью.

* Доложено на VI Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 2 декабря 1953 г.

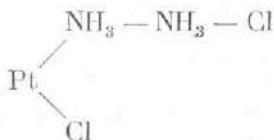
II

В первой половине XIX в. экспериментальный материал неорганической химии был еще незначителен.

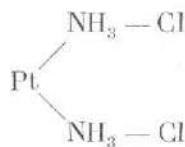
К концу XIX в. число изученных и применяемых на практике неорганических химических соединений сильно возросло. Вполне естественно, что появилась потребность разработать представления об их строении. Высказанные и примененные к органическим соединениям соображения А. М. Бутлерова послужили базисом для теоретических взглядов на строение молекул неорганических соединений. Считаю нужным напомнить формулировку А. М. Бутлерова понятия химического строения:

«Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу», и далее: «...Химическая натура сложной частицы определяется натурай элементарных составных частей, количеством их и химическим строением» (А. М. Бутлеров. Соч. т. 1, изд. АН СССР, 1953, стр. 70).

Авторами новых взглядов на строение неорганических соединений были Бломстранд (1869), Клеве (1871) и Иёргенсен (1886). Шведские последователи чисто механически применили теорию строения органических соединений А. М. Бутлерова к сложным неорганическим, которые мы теперь называем комплексными и, в первую очередь, к аммиачным соединениям кобальта, платины и палладия. Характерной чертой этих взглядов было построение цепеобразных формул. Примером может служить формула соли Пейроне:



Теория Бломстрауда—Иёргенсена удовлетворительно решала многие вопросы и объясняла изомерию ряда соединений. Так, например, изомеру упомянутой соли Пейроне — соли второго основания Рейзе — приписывалось строение:



Однако теория Бломстрауда—Иёргенсена не могла охватить всех известных тогда соединений и их свойств. В частности, теория становилась в тупик перед объяснением результатов измерения электропроводности ряда аммиачных соединений кобальта.

Одновременно с развитием теории строения комплексных соединений шведскими химиками бутлеровские идеи развивались в другом направлении: Вант-Гофф и Ле-Бель в 1874 г. предложили пространственные модели химических соединений.

В органической химии стереохимия быстро завоевала права гражданства, объяснив значительное число известных фактов и предсказав новые. Условные формулы органических соединений А. М. Бутлерова были перенесены на почву пространственных представлений.

Молекула химического соединения перестала быть отвлеченным представлением, а приобрела определенную пространственную форму, в которой атомы расположены определенным образом по отношению друг к другу. Такие представления оказалось возможным применить и к неорганическим молекулам.

На почве стереохимии возникла координационная теория строения комплексных соединений А. Вернера (1893). В основе этой теории лежали следующие представления.

1. О центральном атоме, вокруг которого на плоскости или в пространстве расположены заместители «внутренней сферы», могущие образовать вместе с центральным атомом комплексный ион. Эта идея центрального атома была высказана впервые Д. И. Менделеевым, ранее А. Вернера, в «Основах химии» еще в 1871 г. Она оказалась весьма плодотворной в руках Вернера.

2. Допущение помимо главных валентностей центрального атома добавочных его валентностей. Природа этих добавочных валентностей тогда была совершенно неясной.

Идеи Д. И. Менделеева и А. Вернера шли вразрез с теорией Бломстранда — Иёргенсена, которая казалась непосредственным прямым преемником бутлеровской теории. Несомненно, что координационная теория также является преемником бутлеровских взглядов, но не прямым, а через стереохимию.

Координационная теория охватила большой фактический материал и удовлетворительно объясняла, а главное предсказывала новые явления.

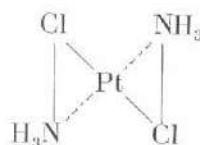
Появление координационной теории вызвало к жизни большое число экспериментальных работ. Одни ученые во главе с А. Вернером стремились подтвердить теорию, другие — во главе с Иёргенсеном — опровергнуть, наконец, третий — выдвигали свои новые теории.

Остановлюсь на некоторых из этих теорий. Большая часть их представляет лишь исторический интерес. Но в свое время они сыграли положительную роль, обращая внимание на ту или иную сторону явлений.

Прежде всего, надо упомянуть теорию Н. С. Курнакова, высказанную им в том же 1893 г., когда А. Вернер опубликовал координационную теорию. Н. С. Курнаков в своей диссертации «О сложных металлических основаниях» подробно разобрал теорию Бломстранда — Иёргенсена и теорию Вернера. В каждой из теорий Н. С. Курнаков находил здоровое ядро и в то же время считал их недостаточными для объяснения всех известных фактов. Он выдвинул свою теорию, основанную на том, что присоединяющиеся к какой-либо соли нейтральные молекулы аммиака, амина, воды или иные группы имеют связь не только с центральным атомом, но и со всей молекулой соли в целом. Н. С. Курнаков писал: «...при образовании сложной аммиачной соли: $MX_m \cdot nNH_3$ наблюдается изменение в функциях не одной какой-либо составной части, например металла, кислотного остатка или аммиака, но всех их одновременно».

Считая названные превращения результатом изменения в типах или способе связи отдельных составных частей, можно определить сложные аммиачно-металлические соединения, как аммонийные соли, в которых аммиак удерживается металлом и кислотными группами одновременно»

(курсив Курнакова). Символически Н. С. Курнаков изображал эту связь таким образом:



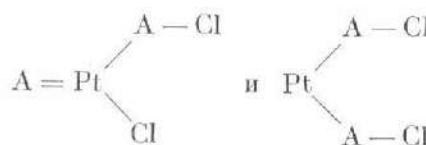
где в соли второго основания Рейзе две молекулы аммиака связаны как с платиной, так и с хлором. Взгляды Н. С. Курнакова на взаимосвязь между внутрисферными заместителями оказались весьма плодотворными и отразились впоследствии в работах И. И. Черняева по трансвлиянию.

В том же 1893 г. появилась работа Ф. Флавицкого о теории «химических форм», в которой он рассматривал и классифицировал гидратные соединения. Он допускал шестивалентность кислорода и семивалентность галоидов для объяснения способа присоединений воды к различным кислородным и галоидным соединениям.

В 1899 г. Абегг и Бодлендер предложили теорию валентностей и контравалентностей химических элементов. Сумма валентностей и контравалентностей всегда должна равняться восемью. Возможности комплексообразования обусловлены контравалентностями.

Одним из ярых противников координационной теории Классоном в 1896 г. было выдвинуто предложение о переменной валентности элементов и о существовании «ангидридной связи».

Упомянутые выше соли второго основания Рейзе и соли Пейроне Классон изобразил так:



где двойное тире означает ангидридную связь. Платина в первом соединении имеет иную валентность, чем во втором. Эта теория не имела успеха, так как не представляла никаких преимуществ перед координационной теорией.

В 1907 г. Н. А. Морозов пытался построить теорию комплексообразования, взяв за основу существование электроположительных и электроотрицательных единиц средства, в сумме дающих число 8.

Во взглядах Н. А. Морозова видно своеобразное преломление старых мнений Берцелиуса и более новых — Абегга и Бодлендера.

В 1908 г. В. Рамзай впервые пытался приложить к химии комплексных соединений электронные представления. При имевшемся тогда состоянии знания о строении атома теория Рамзая не могла развиваться. Но как первая попытка этого рода, она должна быть отмечена.

В 90-х годах между Иёргенсеном и Вернером, их сторонниками и противниками шел упорный научный спор. Основными пунктами спора были:

- объяснение различной электропроводности в рядах аммиачных соединений кобальта и платины;
- вопрос о том, имеются ли ионы в растворах солей типа MeA_3X_3 , (X — кислотный остаток);
- о природе дихросолей $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{X}$, при изучении свойств которых у различных исследователей получались противоречивые данные;
- неравноценность аммиаков в солях типа $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$;

д) отсутствие ряда соединений, существование которых предполагается теорией Вернера.

Ряд вопросов был решен экспериментально в пользу Вернера: это вопросы об электропроводности, вопросы о строении дихросолей; другие вопросы не были решены: не были тогда заполнены ряды аммиачных соединений платиновых металлов, не был ясен вопрос о неравноценности аммиаков в пентамицах. Вернер, его противник Иёргенсен и другие исследователи накопили значительный материал, который в общем дал перевес в пользу координационной теории.

В России горячим сторонником этой теории был Л. А. Чугаев, развернувший с 1908 г. широкие исследования по химии комплексных соединений кобальта и металлов платиновой группы. Благодаря энергичной деятельности Л. А. Чугаева и его учеников русские исследования в этой области заняли одно из ведущих мест.

Среди русских химиков находились и противники координационной теории. В 1907 г. на съезде естествоиспытателей и врачей В. В. Челинцев выступил по докладу Л. А. Чугаева о координационной теории строения комплексных соединений с резкой критикой этой теории. В. В. Челинцев заявил, что эта теория не способна предсказать никаких новых фактов. Жизнь впоследствии опровергла это мнение.

За границей с особенной резкостью выступил против Вернера в своем обзоре успехов неорганической химии (1908—1909) Стюарт.

Если время с 1893 по 1909 г. было временем возникновения новых теорий и ожесточенных научных споров, то следующее десятилетие можно назвать временем успеха и торжества координационной теории.

III

В 1911 г. Вернер впервые получил оптически деятельные изомеры комплексных соединений кобальта. Эти соединения были предсказаны координационной теорией, но не были получены; отсутствие их служило веским аргументом в руках противников координационной теории.

Вслед за этим был заполнен ряд теоретически возможных соединений: Делепин получил нитритные соединения иридия, Л. А. Чугаев дополнил ряд аммиачных соединений четырехвалентной платины, получив недостающие по теории пентамминовые соли. Обширный экспериментальный материал по химии комплексных соединений был опубликован в разных странах: в Германии (Гантч), в США (Хау), в Англии (Дрю) и т. д.

Крупным событием в развитии учения о строении комплексных соединений было появление работ по рентгеноструктурному анализу этих соединений. В 1921 г. Вайков опубликовал результаты исследования структуры хлороплатината аммония, а в 1922 г. Шерер и Столль — хлороплатината калия. Затем были опубликованы результаты изучения и других комплексных соединений. Эти работы подтвердили правильность координационной теории. Вернеровский октаэдр с центральным атомом посередине и шестью заместителями вокруг стал реальностью, фиксируемой объективным рентгеноструктурным методом.

С тех пор этот метод прочно вошел в число главных методов изучения строения комплексных соединений. Определение координационных чисел в кристаллах, определение межатомных расстояний и, главное, выделение пространственных группировок атомов, составляющих комплекс, вошло в научный обиход при изучении кристаллов комплексных соединений.

Успехи координационной теории, подтверждение ее многочисленным фактическим материалом привели к тому, что она стала единственной общепринятой теорией. Дальнейшее движение научной мысли в значительной степени пошло не по направлению поиска других теорий строения, а по пути решения вопроса о природе сил комплексообразования. Начиная с 1916 г., этому вопросу посвящалось все больше и больше работ.

В 1916 г. появились крупные работы Косселя и Льюиса; в последующие четыре года — работы Лэнгмюра, Бэри и Томсона, применивших выводы теории строения атома Бора к объяснению химических свойств атомов.

Модели молекул Косселя были чисто электростатическими, но они довольно хорошо описывали механизм образования простых и комплексных соединений.

Модели Льюиса исходили не только из электростатических, но и из химических соображений. Они объясняли не только полярные, но и неполярные связи.

Забегая несколько вперед, можно сказать, что в течение ряда последующих лет с развитием теории Бора развивалось приложение ее к пониманию химической связи. Можно назвать работы Сиджвика, Магнуса, Штарка, Фаянса и др. С появлением волновой механики были попытки перенести ее представления в химию.

Работы по теории химической связи и о природе сил комплексообразования не изменили основных положений координационной теории строения комплексных соединений. Наоборот, многие из этих работ при построении схем исходили из этой теории.

IV

Великая Октябрьская социалистическая революция существенным образом изменила форму организации научной работы в Советской республике. Научно-исследовательская работа была направлена на благо народа, на поддержку социалистической промышленности.

Платиновая промышленность России перешла в руки народа и требовала помощи от науки. Был организован Институт по изучению платины и других благородных металлов при Академии наук, которому дали задание разрабатывать методы аффинажа и анализа платиновых металлов. Это практическое направление вызвало к жизни ряд теоретических исследований, необходимых для понимания химических явлений, происходящих на заводах, или для изыскания новых методов аффинажа.

Поэтому Институт платины оказался главным центром работы по химии комплексных соединений и их практического применения.

Аналогичные события происходили и в других организованных советской властью научно-исследовательских институтах. Задачи практики вызывали к жизни подъем научно-теоретических работ, в том числе работ по комплексным соединениям различных элементов. Можно назвать работы Института им. Л. Я. Карпова, Института общей и неорганической химии Украинской Академии наук, многих вузов и лабораторий заводов.

В области теории строения комплексных соединений школой Л. А. Чугаева были проведены работы, которые в основном были направлены на укрепление позиций координационной теории и на распространение ее на более широкий круг соединений. Я могу только перечислить некоторые из этих работ.

Прежде всего, надо отметить работы по синтезу новых соединений, которые должны быть получены, если теория верна. Был заполнен ряд аммиачных соединений родия: к известным ранее пентамминовым, тетрамминовым и гексамминовым соединениям В. В. Лебединский прибавил все остальные члены этого ряда (моноаммины, диаммины и триаммины). Некоторые из полученных соединений немедленно были применены на практике.

А. А. Гринберг осуществил синтез второго изомера двухаммиачного соединения палладия (палладозамина).

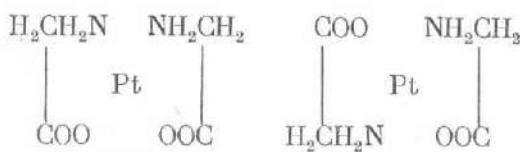
И. И. Черняев осуществил синтез цис-изомера платиновой соли Гро $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Соединение $[\text{PtEnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]X$ (где En — этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) может существовать по теории в четырех изомерных формах, причем две из них должны давать левые и правые оптически-действительные антиподы. И. И. Черняев в 1928 г. синтезировал три из возможных форм и две из них расщепил на оптически-действительные антиподы.

Впоследствии И. И. Черняев, а затем и другие исследователи синтезировали огромное число соединений с различными аддендами: пиридином, гидроксиламином и т. п. Были проведены специальные серии синтезов для получения оптически-действительных форм.

Число примеров работ, проведенных для получения новых соединений, подтверждающих наличие октаэдрического расположения заместителей в комплексных соединениях платины, можно было бы еще значительно увеличить.

В 1933 г. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын открыли своеобразную геометрическую изомерию циклических соединений двухвалентной платины с гликолем:



По Вернеру комплексные соединения двухвалентной платины с ее внутрисферными заместителями имеют плоскостное расположение. Это подтверждают и рентгеновские исследования. Однако существование плоскостной модели в 1931 г. оспаривал Рейлен. Он утверждал, что эти соединения должны иметь тетраэдрическую конфигурацию, а изомерные формы этих соединений представляют собой полимеры. А. А. Гринберг доказал, что цис- и транс-изомеры диаминов двухвалентной платины являются мономерами. Плоскостная модель была подтверждена также на соединениях диаминов платины со щавелевой кислотой и гликоколем.

Важно также отметить значительное расширение числа изучаемых атомов-комплексообразователей, причем не только металлов, но и ряда неметаллических элементов. В этом отношении особые заслуги имеет Киевская школа химиков-неоргаников.

Как было уже сказано, одним из доводов Иёргенсена против координационной теории была неравнозначность аммиаков в нитропентаминовых соединениях кобальта. Это возражение было снято лишь после того, как И. И. Черняев в 1926 г. открыл закономерность трансвсплияния, т. е. влияние заместителей внутренней сферы комплексных соединений друг на друга. На многочисленных примерах И. И. Черняев показал, что реакция замещения во внутренней сфере комплексных соединений двухвалентной платины происходит всегда в транс-положении к активной группе. Наи-

более трансактивным заместителем была нитро-группа. Другие заместители можно расположить в следующий ряд по их транс-активности:



Впоследствии этот ряд был дополнен весьма сильно трансвлияющими заместителями: этиленом, пропиленом, окисью азота, окисью углерода (А. Д. Гельман), фосфорсодержащими группами (А. А. Гринберг), тиосульфатом (Д. И. Рябчиков) и др.

После состоявшегося в 1951 г. специального совещания по закономерности трансвлияния и появления в 1953 г. статей, посвященных данному вопросу, нет необходимости долго останавливаться на этом. Скажу лишь, что закономерность трансвлияния стала руководящей идеей в деле синтеза многочисленных соединений двухвалентной платины. Закономерность трансвлияния была распространена на соединения четырехвалентной платины, что позволило направить синтетическую работу на получение многочисленных новых соединений, получить неизвестные до того изомеры различного рода соединений.

В последнее десятилетие закономерность трансвлияния И. И. Черняева распространена и на соединения других элементов: родия, палладия, рения.

Нет сомнения, что трансвлияние по своей природе сходно с влиянием друг на друга различных групп в органических молекулах. Это же явления, которые наблюдали А. М. Бутлеров и В. В. Марковников, приложенные к молекулам неорганических соединений. Закономерность трансвлияния не противопоставляется координационной теории, а развивает ее. Она служит руководящей идеей в синтетической работе.

Однако эта закономерность остается лишь качественной. Нахождение ее количественного выражения и объяснения ее причины являются задачами настоящего и будущего.

Причины эффекта трансвлияния не могут быть выяснены без разрешения более общего вопроса полного раскрытия природы химической связи атомов в комплексных соединениях. Выше уже было сказано о многих работах в этом направлении, начиная с 1916 г. В результате этих работ установлено, по крайней мере, три вида химической связи: ионная, атомная и металлическая. В комплексных соединениях проявляются две первые (хотя в вольфрамовых бризах возможна и третья). Но истинная природа сил комплексообразования, зависящая от свойств атомов, образующих комплексы, еще не раскрыта полностью. Нет сомнения, что для решения этого вопроса необходимо учитывать все свойства как электронных оболочек, так и ядер атомов. Для этой цели желательно привлечение волновой механики и квантово-механических представителей. Однако это очень сложная задача.

В 1934 г. Б. Ф. Ормонт сравнил волновую механику с «дальнобойными орудиями, расчищающими дорогу где-то сравнительно далеко впереди...». Сравнение это остается в значительной степени верным и теперь. Надо сказать, что дальнобойная артиллерия обладает крупным недостатком: малым процентом попадания. Одним из промахов некоторых артиллеристов, неверно применявших орудия, была теория «резонанса», несостоятельность которой установлена.

Сказанное не значит, конечно, что я не рекомендую обращаться к представлениям волновой механики и квантово-механическим расчетам

* Этилендиамин.

для выяснения природы химической связи. Я хочу только указать на трудности и на малую эффективность работ, предпринятых до сих пор в этом направлении.

За последние десятилетия значительно выросла и стала более разносторонней методика изучения строения комплексных соединений. Помимо химического анализа, рентгеноструктурного исследования, измерения коэффициентов преломления и электропроводности, теперь изучаются спектры поглощения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях как растворов, так и кристаллов комплексных соединений, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость, привлекается термография и другие методы. Особого упоминания заслуживает применение метода меченых атомов. Многие методы впервые применены советскими исследователями. Так, диэлектрическая постоянная порошков измерена М. М. Якшиным в 1945 г., термографический анализ применен мною для изучения соли Вильма в 1925 г., а А. В. Николаевым и А. М. Рубинштейном к ряду других соединений в 1948 г., меченные атомы применены А. А. Гринбергом.

Введение новых методов уже приносит и будет приносить плоды в исследование строения комплексных соединений, в особенности тогда, когда они будут применяться не порознь, а совместно друг с другом.

V

Начиная с 20-х гг. XX в. внимание исследователей привлекали соединения, строение которых было трудно или невозможно объяснить с позиций координационной теории. К таким соединениям относились: многоядерные комплексные соединения, высокополимерные соединения молибдена, хрома и других элементов, гетерополисоединения, вольфрамовые бронзы, некоторые внутрикомплексные соединения, сверхкомплексные соединения, гидраты, кристаллоалкоголяты, кристаллоэфираты и другие соединения.

В огромном большинстве случаев оказалось все же возможно вложить их строение в рамки координационной теории. Иногда эти рамки пришлось раздвинуть — например, допустить существование двух центральных атомов в двуядерных соединениях. В случае соединений типа соли Вильма $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]\text{NH}_4\text{NO}_3$ пришлось допустить возможность входления во внутреннюю сферу целых солеобразных молекул.

Строение гетерополисоединений Е. А. Никитина и другие исследователи также пытаются уложить в раздвинутые рамки координационной теории, хотя вопрос об этом является спорным.

Однако таких примеров соединений, неудовлетворяющих вернеровской теории, немного, и здание координационной теории нельзя считать ими поколебленным. Кроме того, иногда под случаи нарушения теории подводятся соединения, которые нельзя назвать комплексными. Следовательно, возражения бьют мимо цели.

После дискуссии по вопросу, что называть комплексными соединениями, большинство советских химиков пришло к единому мнению, что характерным признаком комплексных соединений является наличие центрального атома и более или менее прочной сферы аддендов вокруг него в твердом состоянии или в водном или неводном растворе. Если признать этот признак за решающий, то вопрос о двойных солях, силикатах и многих гидратах отпадает, так как их нельзя считать комплексными соединениями.

Всякий исторический обзор не может считаться законченным, если он не направлен в будущее. Существует мнение, что в настоящее время

накопилось очень много фактического материала, несовместимого с координационной теорией строения комплексных соединений, что эта теория зашла в тупик, что пора пересмотреть ее основы и создать новую теорию. Не боясь прослыть консерватором, я считаю, что такая точка зрения неверна. Координационная теория с надстройками, которые она приобрела в настоящее время, верно служит для понимания строения и реагирования комплексных соединений и будет служить в ближайшем будущем. Ее нельзя только безоговорочно применять к соединениям, не имеющим предложенного Д. И. Менделеевым признака комплексного соединения — центрального атома.

Я считаю, что мы еще далеко можем уйти вперед, если будем придерживаться прямого пути, проложенного А. М. Бутлеровым, Д. И. Менделеевым, Вант-Гоффом, А. Вернером, Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым.

Поступило в редакцию

4 июня 1954 г.