

Органики пойдут своими путями, мы, комплексники, ждать не будем и пойдём своими путями, потому что у нас есть своя специфичность, но не исключена возможность, что где-нибудь эти пути встретятся.

Понятие о двойных ковалентных связях и двойных координационных связях между центральным атомом и заместителем, введенное нами в химию комплексных соединений, расширяет применение теории химического строения Бутлерова в области химии комплексных соединений.

Кстати сказать, это понятие впервые введено нами в 1939 г., и неправы те авторы (кстати, русских работ), которые пишут, что впервые понятие о двойных связях между центральным атомом и аддендом введено Паулингом. Паулинг впервые написал об этом только в 1941 г.

Несколько слов о резонансе. На совещании по теории строения органических веществ так называемая «теория резонанса» получила должную оценку. Как это отразилось на химии комплексных соединений? Как химики-комплексники отнеслись к теории резонанса? Все мы слушали лекции по «теории резонанса», которые читал Я. К. Сыркин, и ни я, ни другие не рассмотрели и не вскрыли реакционной сущности этой «теории». В порядке самокритики нужно сказать, что в своей монографии «Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами» (1945) я даже уделила одну страницу рассмотрению резонансных структур бензола, о чем теперь сожалею. Мы, неорганики, должны быть очень признательны ученым, вскрывшим идеалистическую реакционную сущность теории резонанса.

Практически мы не пользовались теорией резонанса для объяснения тех или иных особенностей реагирования комплексных соединений потому, что она была в научном отношении бесплодной, схоластичной, ничего, в сущности, не объясняла и ничего не предсказывала.

Распространение идей Бутлерова на область комплексных соединений, несомненно, обогатит нас и укажет верный путь разработки теоретических представлений.

И. А. Федоров (Москва)

Закономерность трансвлияния была открыта при изучении химических свойств и поведения некоторых комплексных соединений платины. При дальнейших исследованиях она нашла себе блестящее подтверждение на огромном количестве фактов, и ныне ею широко пользуются при синтезе новых платиновых комплексных соединений.

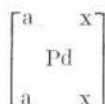
Возникает вопрос, каковы пределы применения этой закономерности: ограничивается ли она только соединениями платины, или является общей закономерностью, охватывающей в той или иной мере всю область комплексных соединений?

В ответ на это надо сказать, что реакции образования комплексных соединений даже ближайших спутников платины с точки зрения закономерности трансвлияния гораздо менее изучены, чем платины. Кроме того, соединения эти структурно менее определены и менее устойчивы, легче подвергаются изомеризации, что затемняет изучаемые процессы образования того или иного комплексного соединения.

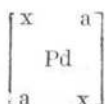
Тем не менее, в литературе имеется ряд примеров, указывающих на наличие трансвлияния в комплексных соединениях спутников платины и даже кобальта.

В своем кратком выступлении я хочу отметить некоторые из этих примеров. Начну с палладия. В 1935 г. А. А. Гринберг вместе с В. М. Шульманом и С. И. Хорууженковым, изучая электропроводность изомерных диамминов палладия $Pd_2NH_3_2Cl$ и $Pd_2NH_3_2Br$, нашли, что указанные

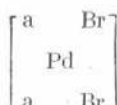
диаммины, которые должны были вести себя как неэлектролиты, показывают значительную электропроводность, растущую со временем, что объясняется прогрессирующим гидролизом. Кроме того, отмечено резкое различие электропроводности цис- и транс-изомеров. Именно цис-изомеры показывают значительно большую электропроводность, чем транс-изомеры при тех же условиях. Для объяснения этих явлений авторы пользуются закономерностью трансвращения, согласно которой цис-палладозаммины, общей формулы



должны отличаться от транс-изомеров

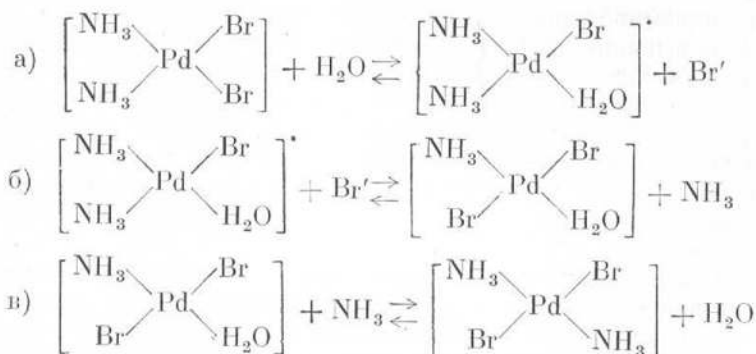


гораздо большей лабильностью групп «а». Далее, согласно закономерности трансвращения, в цис-бромиде

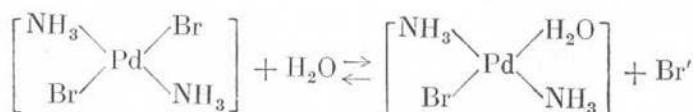


аммины должны быть связаны менее прочно, чем в цис-хлоридах, что и находится в согласии с большей величиной электропроводности бромидов сравнительно с хлоридами.

Кроме того, было отмечено, что величина электропроводности у цис-бромидов со временем падает, что является следствием изомеризации их в транс-изомеры, а это, в свою очередь, объясняется закономерностью трансвращения. Авторы предлагают следующий механизм изомеризации:

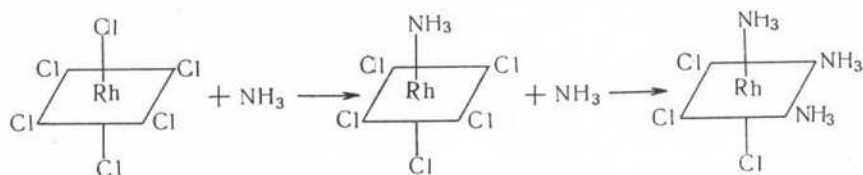


Этой же закономерностью объясняется появление в растворе Br'



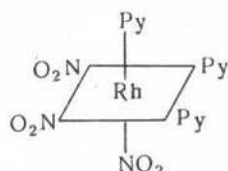
В. В. Лебединский, которому принадлежит заслуга изучения многочисленных соединений родия, неоднократно ссылается в своих исследова-

ниях на закономерность трансвлияния. Так, например, отмечая малую устойчивость диаминов родия, он объяснял это явление согласно следующей схеме:

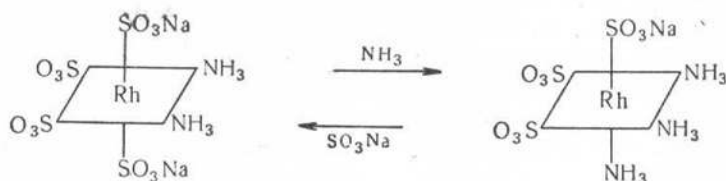


В гексахлоридах все хлоры находятся в одинаковом положении и любой из них может быть замещен на молекулу аммиака. В моноамминах, согласно закономерности трансвлияния, имеются два одинаково лабильных хлора, почему реакция при действии аммиака в дальнейшем и приводит к образованию устойчивого триаммина.

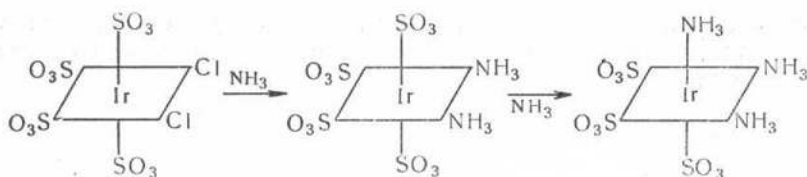
В. В. Лебединским и С. Ф. Силиным, изучавшими действие пиридина на гексанитриты родия, было отмечено, что реакция останавливается на трипиридиновом замещенном и дальше не идет даже при нагревании в запаянных трубках с избытком пиридина. Это явление В. В. Лебединский и С. Ф. Силин также объясняют с точки зрения закономерности трансвлияния образованием граневого трипиридина родия: при таком строении его Rh, обладая малым трансвлиянием, делает устойчивыми NO₂-группы и поэтому не происходит и дальнейшего превращения



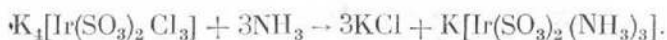
В. В. Лебединский и Е. В. Шендеревская с успехом применяли закономерность трансвлияния для объяснения реакций, происходящих при получении из триамминхлорида сульфитоаммиачных соединений родия состава: Na₃[Rh(NH₃)₂(SO₃)₂(SO₃Na)₂], причем авторы принимали повышенное трансвлияние SO₃ и особенно SO₃Na-группы, что доказывали реакцией воздействия NH₃ на вышеприведенное соединение. В результате этой реакции был выделен триамминсульфит, полученный ранее В. В. Лебединским и Н. Н. Мясоедовым.



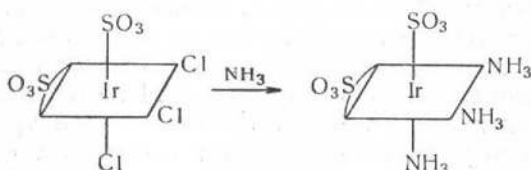
Для комплексных соединений иридия приведу ряд реакций, объяснимых с точки зрения закономерности трансвлияния. В. В. Лебединский и М. М. Гурии, изучая сульфитные соединения иридия, наблюдали образование триамминотрисульфита при действии избытка аммиака на дихлоротетрасульфитоиридит натрия: Na₇[Ir(SO₃)₄Cl₂]·5H₂O. Принимая дис-расположение атомов хлора и повышенное трансвлияние SO₃" сравнительно с хлором, легко можно понять, что реакция идет согласно закономерности трансвлияния:



Далее, этими же авторами была получена соль дисульфитотриамминового ряда: $\text{Zn}[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3]$ действием на него аммиака, а затем соли цинка:

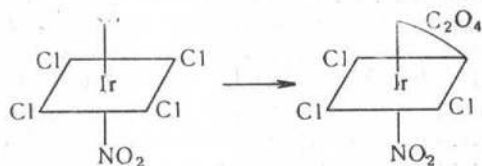


В. В. Лебединский и М. М. Гурин дают такую схему протекания реакции:

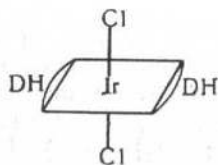


Таким образом, авторы предполагают повышенное трансвлияние SO_3 -группы, в силу чего находящийся против SO_3 -группы Cl оказывается лабильным и легко заменяется на аммиак.

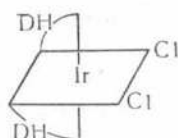
В 1933 г. Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков при изучении комплексных хлорнитритов иридия получили при нагревании с оксалатом калия мононитрита иридия монооксалат состава $\text{K}_3[\text{IrC}_2\text{O}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Руководствуясь закономерностью трансвлияния и предполагая повышенное трансвлияние группы NO_2 , они предложили следующую схему реакции:



Наконец, при изучении свойств полученных нами дихлордиметилглиоксиминов иридия В. В. Лебединский и я наблюдали большую прочность этих соединений и потерпели полную неудачу при попытках заменить атом хлора на какие-либо другие адденды. Такая прочность атомов хлора была бы непонятна с точки зрения закономерности трансвлияния, если предположить, что атомы хлора находятся в транс-положении друг к другу:

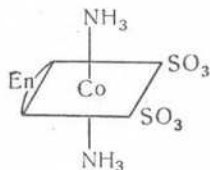


Руководясь закономерностью трансвлияния, мы приняли дис-расположение атомов хлора, т. е. такую структуру комплексного иона:

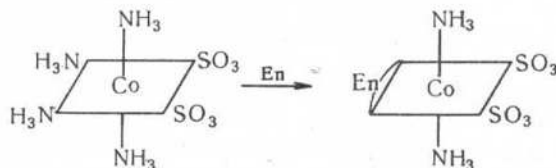


Интересно, что подобное строение было предложено независимо от нас японскими авторами Тзушида и Накамура для диметилглиоксимамина кобальта, причем они исходили из того обстоятельства, что им удалось получить оптические изомеры для этого соединения. Впоследствии, правда, были получены некоторые факты, которые, как будто, противоречат *цис*-строению, и вопрос до сего времени остался спорным.

Переходя к металлам неплатиновой группы, укажу, что для кобальта известны реакции, явно подчиняющиеся закономерности *транс*влияния. Так, в 1925 г. Клемент, изучая сульфиты кобальта, действовал этилендиамином на *цис*-соединение $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ожидая получить соединение с 2 молекулами этилендиамина, которое он хотел разложить на оптические антиподы. Но оказалось, что только две молекулы NH_3 заместились на этилендиамин и получилось соединение: $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2\text{En}(\text{NH}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с *транс*-расположением молекул NH_3 :

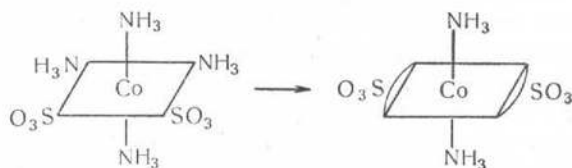


Полученные Клементом результаты объяснимы при помощи закономерности *транс*влияния, если принять большое *транс*влияние SO_3 -групп. Реакция протекала следующим образом:



Можно привести еще один пример. Ризенфельд и Петрих описали превращение *цис*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ в *транс*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$.

Реакция, очевидно, проходит по схеме:



и в этой реакции наименее прочными оказались молекулы NH_3 , находящиеся в *транс*-положении к сульфитогруппе. *Транс*-положение аммиаков в $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ доказано путем перевода этого соединения в стрихниную соль, которая не дала оптических антиподов.

Если обратиться теперь к комплексным соединениям элементов, далеко отстоящих от платины в периодической системе, то вопрос о наличии здесь *транс*влияния, насколько мне известно, не затрагивался. Я лично

в течение нескольких лет работал с комплексными соединениями кадмия. Изучены тиомочевинные, фенилендиаминовые и гликоколевые соединения кадмия, оказавшиеся мало устойчивыми. Это обстоятельство делает весьма затруднительным установление каких-либо правил и закономерностей, действующих при образовании их. Кроме того, на состав комплексного катиона и количество аддендов в нем оказывают влияние и анионы. Так, например, оказалось, что оксалат и роданид кадмия образуют комплекс, содержащий только две молекулы тиомочевины, а сульфат присоединяет две, три и даже четыре молекулы тиомочевины.

Хотя приведенные мною факты далеко не исчерпывают всех примеров приложимости закономерности трансвлияния в области неплатиновых комплексов, все же они показывают, что закономерность трансвлияния безусловно не ограничивается соединениями одной платины. Но надо признать, что в области неплатиновых комплексных соединений закономерность эта не изучена еще с такой четкостью, ясностью и бесспорностью, как в области комплексных соединений платины, и наша задача в дальнейшем заключается в ликвидации этого пробела.

Е. А. Максимова (Ленинград)

Мы заслушали обширный доклад И. И. Черняева о явлении трансвлияния и доклад А. А. Гринберга о попытках ряда советских ученых объяснить это явление.

Очень хорошо, что в прениях, начавшихся после докладов, были выступления методологического характера. Я хочу остановиться на выступлении М. М. Якшина.

М. М. Якшин говорил, что поскольку ни одна из теорий, приведенных А. А. Гринбергом в его докладе, не дала полного объяснения явления трансвлияния, то, следовательно, ни одна из них не отразила полностью объективной реальности. Это правильно. Но отсюда М. М. Якшин делает неверный вывод, что если та или иная теория полностью не отражает объективной реальности, то, следовательно, такая теория является идеалистической или, в лучшем случае, метафизической. Особенно достается электростатическому объяснению явления трансвлияния, которое М. М. Якшин считает явно идеалистическим. Позвольте же спросить М. М. Якшина, какая химическая теория полностью отразила объективную реальность, полностью ее исчерпала?

Исчерпал ли полностью объективную реальность самый замечательный из химических законов — периодический закон Д. И. Менделеева? Конечно, нет. Но если рассуждать по М. М. Якшину, то и периодический закон следует считать идеалистическим.

Наше познание явлений природы происходит по законам диалектики. Непознанное сегодня, может стать познанным завтра. Электростатика, на которую обрушивается М. М. Якшин, сама по себе отражает объективную реальность. В ней есть свои количественные изменения, приводящие к новому качеству. Дело только в том, как применить закономерности электростатики к объяснению того или иного явления. К сожалению, М. М. Якшин квалифицировал попытки объяснения явления трансвлияния, приведенные в докладе А. А. Гринберга, как идеалистические, и приписывает их самому А. А. Гринбергу. Здесь М. М. Якшин допускает явное передергивание.

Ни в своем докладе, ни в книге «Введение в химию комплексных соединений» А. А. Гринберг не выдает все эти теории за свои, а приводит их как попытку советских ученых объяснить теми или иными средствами теоретически непознанное явление трансвлияния.