

В. Г. ТРОНЕВ и В. Н. ЧУЛКОВ

## К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ТРАНСВЛИЯНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 20 X 1948.)

Открытая И. И. Черняевым (1) закономерность трансвлияния, существенно дополняющая теорию строения комплексных соединений, обобщающая многие ранее известные эмпирические правила внутрисферных превращений (правила Пейроне, Иергенсена и Н. С. Курнакова), является в настоящее время общепризнанным теоретическим достижением, позволяющим объяснить и предвидеть многообразные явления, имеющие место при синтезе новых комплексных молекул.

По определению автора принципа трансвлияния, эта закономерность заключается в том, что „реакционная способность центрального атома увеличивается на стороне, противоположной заместителю, и уменьшается на стороне, обращенной к этому заместителю“.

Экспериментальное подтверждение указанной закономерности дано в многочисленных работах И. И. Черняева и его школы, в трудах В. В. Лебединского (2), Н. К. Пшеницына (3), А. А. Гринберга (4) и др.

Теоретические обоснования принципа трансвлияния, кроме И. И. Черняева, пытались давать А. А. Гринберг и Б. В. Некрасов с точки зрения электростатической и поляризационной природы связи координированных заместителей с центральным атомом в комплексных соединениях, а также, в последнее время, Я. К. Сыркин (5) с точки зрения теории резонанса ковалентной и электростатической связи, причем он сводит принцип трансвлияния к кинетическому эффекту, связанному с энергией активации и не связанному с термодинамикой.

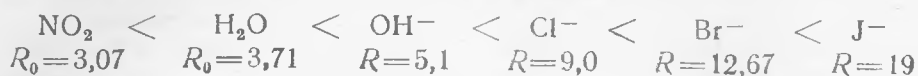
С качественной стороны каждое из приводимых указанными авторами объяснений принципа трансвлияния является, несомненно, шагом вперед в понимании природы и механизма внутрисферных превращений. Но количественной теоретической основы принципа трансвлияния пока не найдено.

И. И. Черняев, сопоставляя многочисленные опытные наблюдения над „трансвливающей силой“ различных заместителей в смысле лабильности связи противоположного заместителя с центральным атомом, установил следующий экспериментальный „ряд трансвливающих групп“:



т. е. трансвливание молекул воды в комплексных соединениях будет всегда меньше трансвлияния  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ , а наиболее сильно трансвливающим заместителем является прочно связанная с центральным атомом нитрогруппа. Попытка А. А. Гринберга и Б. В. Некрасова найти количественную основу силы трансвлияния в электростатической

природе связи и в поляризационных явлениях приводит к известному „ряду рефракции“, а именно:



Как видно, ряд величин рефракции отдельных „заместителей“ не вполне соответствует экспериментально установленным фактам, выраженным в ряде трансвлияния И. И. Черняева, и не может служить количественной теоретической основой принципа трансвлияния, так же как и приводимый Я. К. Сыркиным ряд, выведенный из теории резонанса.

В последнее время А. А. Гринберг (\*) и Б. В. Птицын склонны искать связь между рядом окислительно-восстановительных потенциалов и трансвлиянием заместителей. Это предположение, повидимому, является правильным по следующим соображениям, высказанным одним из авторов (В. Г. Троневым) на Всесоюзной конференции по химии комплексных соединений в 1948 г.

Все химические превращения, в том числе и внутрисферные превращения, происходящие в комплексных соединениях, должны подчиняться законам термодинамики. С термодинамической точки зрения направление всякого процесса, в том числе и подчиняющегося закономерности трансвлияния, определяется знаком и величиной свободной энергии процесса. Хотя термодинамика без дополнительных допущений, например без допущения переходного состояния, не дает указаний о скорости и механизме процессов, определяемых термодинамически не обусловленным энергетическим барьером, характеризуемым величиной „энергии активации“ процесса, все же знание величины свободной энергии дает возможность не только предвидеть направление процессов, но и рассчитать степень превращения, „выход“ того или иного вещества.

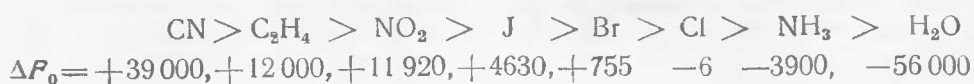
Величины изменения свободной энергии внутрисферных реакций можно определить из электрохимических потенциалов, констант равновесия и термохимических данных, характеризующих данный процесс. С этой точки зрения понятно, что между величинами окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений и направлением их превращений, определяемых изменением свободной энергии процессов, происходящих в соответствии с принципом трансвлияния или независимо от него, существует какая-то связь. Но количественной связи между свободной энергией и принципом трансвлияния пока не найдено, и главным образом потому, что недостаточны данные для расчета величин свободной энергии внутриккомплексных превращений. Как правило, не имеется ни термохимических, ни электрохимических данных для большей части комплексных соединений. Несомненно, что до получения экспериментальных термодинамических данных нельзя найти и количественную основу принципа трансвлияния. Но существование термодинамической основы трансвлияния можно уже в настоящее время подтвердить, кроме высказанных общих соображений, некоторыми экспериментальными фактами.

Первым фактом, указывающим на термодинамическую основу трансвлияния, является симбатность эмпирически установленного ряда трансвлияющих заместителей с рядом величин свободной энергии образования этих заместителей в стандартных условиях температуры, давления и концентрации, а именно:

1. Эмпирический ряд „трансвлияющих“ заместителей:



2. Ряд величин свободной энергии образования в малых калориях:



Совпадение приведенных эмпирического и термодинамического рядов трансвлияющих атомов и групп, играющих наиболее существенную роль во внутрисферных превращениях распространенных комплексных соединений, не является, повидимому, случайностью.

Это совпадение указывает на подчинение внутрисферных химических превращений общим законам термодинамики.

Если это справедливо, то на основании термодинамических данных можно предвидеть „силу трансвлияния“ заместителей, более редко встречающихся во внутренней сфере или совершенно не способных находиться во внутренней сфере.

Так например, гидроксил, входящий иногда во внутреннюю сферу комплексных соединений (так называемых гидроксосоединений), должен обладать очень незначительной „силой трансвлияния“, меньшей по сравнению со всеми приведенными заместителями, за исключением воды, так как величина  $\Delta F_{\text{ОН}}^0$  равна  $-37\,000$  кал., т. е.  $\text{ОН}^-$  должен находиться в ряду „трансвлияния“ между аммиаком и водой, что действительно имеет место. Таким же путем можно предвидеть, что соединения, содержащие серу, будут обладать „сильным трансвлиянием“, а наиболее энергичным из всех трансвлияющих заместителей, с термодинамической точки зрения, должен быть атомарный водород, имеющий величину  $\Delta F^0 = +56\,500$  калорий, наибольшую с положительным знаком из всех известных величин свободной энергии атомов и групп, входящих во внутреннюю сферу комплексных соединений. Именно этим объясняется, повидимому, большая восстановительная способность атомарного водорода, вытесняющего из внутренней сферы все остальные заместители с выделением свободных центральных атомов, особенно платиновых металлов.

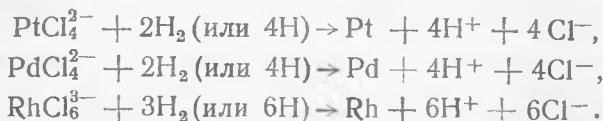
Вторым фактом, указывающим на термодинамическую основу внутрисферных превращений, а следовательно, и трансвлияния, является хорошее соответствие экспериментальных данных по восстановлению комплексных соединений атомарным и молекулярным водородом с вычисленными величинами свободной энергии этих процессов, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Свободная энергия образования ( $\Delta F^0$ ) и свободная энергия реакций с водородом ( $\Delta F$ ) комплексных ионов в больших калориях

И о н	$\Delta F$ вычисленные			Результат опыта
	$\Delta F_0$ из потенциа- лов	$\Delta F$ реакции иона с $\text{H}_2$	$\Delta F$ реакции с $\text{H}$	
$\text{PtCl}_4^{2-}$ . . . . .	-91	-33	-224	Восстанавливается $\text{H}_2$ и $\text{H}$
$\text{PdCl}_4^{2-}$ . . . . .	-96	-28	-220	То же
$\text{RhCl}_6^{3-}$ . . . . .	-156	-30	-332	То же
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . . . . .	+72	+ 6	+ 50	Не восстанавливается $\text{H}_2$ и $\text{H}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . . . . .	-55	+79	-122	Восстанавливается $\text{H}$ , не восстанавливается $\text{H}_2$

Как видно из табл. 1, знак величин  $\Delta F$  реакций с водородом комплексных ионов указывает на термодинамическую осуществимость в стандартных условиях реакций 1, 2 и 3 ионов в направлении слева направо:



В соответствии с отрицательным знаком свободной энергии, эти реакции действительно протекают в стандартных условиях как с молекулярным ( $\text{H}_2$ ), так и с атомарным водородом, правда, с различной скоростью, не зависящей от термодинамики.

Реакция водорода с ионом цианида серебра



в соответствии с положительным знаком величины свободной энергии, неосуществима в направлении слева направо, и, действительно, ни молекулярный, ни атомарный водород в стандартных условиях и при повышенном давлении не осаждают серебра из растворов его цианида. Наоборот, как хорошо известно, эта реакция легко идет в обратную сторону растворения серебра в растворах цианидов, особенно в присутствии деполаризатора, чем и пользуются в практике цианирования.

Наконец, реакция иона 5 с водородом



в полном соответствии с термодинамической ее характеристикой, происходит только с атомарным водородом, но не осуществима в стандартных условиях с молекулярным водородом.

Число примеров определяющей роли термодинамических факторов при взаимодействии комплексных соединений с водородом можно было бы значительно увеличить на основании данных лаборатории высоких давлений ИОНХ АН СССР.

Все приведенные данные свидетельствуют о термодинамической основе реакций во внутренней сфере комплексных соединений, так как водород, прежде чем вступить в реакцию, как правильно указывал ранее И. И. Черняев, должен как-то проникнуть во внутреннюю сферу, после чего, в результате его сильного трансвлияния, происходит быстрое замещение им всех заместителей с образованием свободных центральных атомов.

Лаборатория высоких давлений  
Института общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
22 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Черняев, Изв. Сектора платины и др. благородн. металлов (1926—1947); Усп. химии, № 4, 385 (1947). <sup>2</sup> В. В. Лебединский, Изв. Сектора платины и др. благородн. металлов (1926—1947). <sup>3</sup> Н. К. Пшеницын, там же (1926—1940). <sup>4</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945. <sup>5</sup> Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 67 (1948).