

АКАДЕМИЯ НАУК СССР





Ю. С. ВАРШАВСКИЙ  
М. И. ГЕЛЬФМАН

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ  
ГРИНБЕРГ

---

1898 — 1966

---



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ЛЕНИНГРАД • 1974

Редколлегия серии «Научно-биографическая литература» и Историко-методологическая комиссия по разработке научных биографий деятелей естествознания и техники Института истории естествознания и техники Академии наук СССР:

Л. Я. Бляхер, А. Т. Григорьян, Я. Г. Дорфман, Б. М. Кед-  
ров, Б. Г. Кузнецов, В. И. Кузнецов, А. И. Купцов,  
Б. В. Левшин, С. Р. Микулинский, Д. В. Ознобишин,  
З. К. Соколовская (*ученый секретарь*), В. Н. Сокольский,  
Ю. И. Соловьев, А. С. Федоров (*зам. председателя*),  
И. А. Федосеев, Н. А. Фигуровский (*зам. председателя*),  
А. А. Чеканов, С. В. Шухардин, А. П. Юшкевич, А. Л. Ян-  
шин (*председатель*), М. Г. Ярошевский.

## От авторов

«Возможно, не случайным было и то, что единственная страна, которая посвятила значительную часть своих усилий в области химических исследований в 20-х и 30-х годах разработке координационной химии, была и первой страной, пославшей ракету на Луну», — писал видный английский химик Дж. Чатт. Достижения советской координационной химии связаны с именами Льва Александровича Чугаева и ряда выдающихся питомцев созданной им научной школы, в первую очередь — Ильи Ильича Черняева и Александра Абрамовича Гринберга.

Одним из традиционных направлений чугаевской школы была химия металлов платиновой группы. Посвятив жизнь развитию этого направления, А. А. Гринберг стал основателем физической химии соединений платиновых металлов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства комплексов, кинетика и механизм реакций замещения, изотопный обмен и термодинамика комплексообразования — систематические исследования во всех этих областях, начатые А. А. Гринбергом в разные годы, до конца жизни составляли содержание его научного творчества. Используя богатый арсенал физико-химических методов для изучения взаимного влияния координированных групп, А. А. Гринберг не только дал основу для количественной оценки *транс*-влияния, но и обнаружил новый эффект — *цис*-влияние лигандов. Взгляды А. А. Гринберга на природу *транс*-эффекта Черняева вошли в систему современных представлений о взаимном влиянии лигандов.

Откликаясь на требования времени, А. А. Гринберг с энтузиазмом брался за решение новых актуальных задач. Он внес существенный вклад в развитие химии и технологии урана и трансурановых элементов. В последние годы жизни он был увлечен проблемами использования комплексных соединений в качестве катализаторов и биологически активных веществ.

Заслуги А. А. Гринберга определяются не только его личным вкладом в науку. Многие поколения студентов — будущих инженеров, исследователей, врачей — впервые приобщались к химии на его лекциях. А. А. Гринбергом создана крупная научная школа; его ученики плодотворно работают в разных областях координационной химии.

Предлагая вниманию читателя краткое описание жизни и трудов А. А. Гринберга, мы хотели бы высказать несколько предварительных замечаний.

Жизнь Александра Абрамовича — это прежде всего жизнь в науке; направления его исследований были основными сюжетами его биографии. Мы сочли поэтому правильным отступить от обычного построения научных жизнеописаний: в нашем очерке биографические сведения не выделены в особую главу.

Характерная особенность творчества А. А. Гринберга — постоянство его научных привязанностей. Начав работы в новой области, он развивал их затем в течение всей жизни. В связи с этим нам пришлось выбирать между хронологией и логикой. Стремясь представить каждый цикл работ в его логической цельности, мы были вынуждены во многих случаях нарушать хронологическую последовательность событий.

Александр Абрамович был добрым, душевным человеком. Он интересовался людьми, понимал их, умел видеть и ценить лучшее в каждом. Его отличала необыкновенная живость ума, быстрота эмоциональных реакций. Ученики и коллеги постоянно ощущали обаяние его незаурядной личности.

Нам хотелось бы, чтобы читатель, не знавший Александра Абрамовича, почувствовал это. Мы сознаем, что рассказ учеников об учителе мог бы быть более эмоциональным. Мы старались, однако, быть беспристрастными и считали проявление собственных чувств неуместным.

В работе над биографией А. А. Гринберга нам охотно помогали его родные и близкие, сотрудники, коллеги, друзья: В. Б. Гринберг, Г. А. Гринберг, Н. Б. Фраткина, Л. Е. Никольская, Г. И. Петржак, А. И. Стеценко, А. Д. Троицкая, Г. А. Шагисултанова, А. И. Доброборская, В. Ф. Буданова, А. Д. Гельман, Л. М. Волштейн, З. Е. Гольбрайх, Е. А. Максимюк, Ф. Я. Кульба, К. П. Мищенко, В. И. Пармонова, Б. П. Никольский, Т. Э. Птицына, Г. П. Фаерман, К. Б. Яцимирский, Х. Х. Хакимов, Я. Бьеррум, М. М. Зикмунд, С. Е. Расмуссен, Дж. Чатт.

Мы глубоко признательны за эту неоценимую помощь.

## Глава I

Александр Абрамович Гринберг родился в Петербурге 20 апреля (2 мая) 1898 г.

Атмосфера интеллигентности, уважения к знанию, господствовавшая в доме и окружавшая детей с первых дней жизни, давала направление развитию их природных способностей и душевных качеств. Шкала ценностей, в которой главное место принадлежало знанию, была установлена дедом — основателем семьи и ее патриархом. Михаил Игнатьевич Мыш, выросший сиротой в среде провинциальной еврейской бедноты, героически преодолел имущественные и национальные преграды, стоявшие тогда на пути к университетскому диплому, и стал одним из виднейших петербургских юристов. Михаил Игнатьевич охотно беседовал с внуками — Александром и Георгием.<sup>1</sup> История, литература, право, вопросы нравственности — обо всем он говорил с ними серьезно, как со взрослыми. Влиянию этих бесед без сомнения следует приписать определенное предпочтение гуманитарным областям знания, ярко проявившееся у Александра в гимназические годы. Александр Абрамович любил вспоминать деда, часто цитировал его. «Мой дед учил меня...», — в устах шестидесятилетнего человека эти слова звучали необычно и значительно.

У Михаила Игнатьевича было трое детей, и все они стали высокообразованными людьми. Старший сын, Владимир Михайлович, стал впоследствии известным хирур-

---

<sup>1</sup> Г. А. Гринберг (род. 1900 г.) — выдающийся ученый-физик, член-корреспондент Академии наук СССР, лауреат Государственной премии, заведующий отделом Физико-технического института АН СССР.

гом. Младший, Александр Михайлович, получил юридическое образование. Екатерина Михайловна, мать Александра Абрамовича, окончила одну из лучших петербургских гимназий. Она превосходно знала языки и была настолько просвещенным человеком, что, не имея специального образования, могла выступать в качестве квалифицированного переводчика научной литературы. В 30-х годах она (в соавторстве с Е. П. Матисен) перевела монографию А. Вернера «Новые воззрения в области неорганической химии» [1]. Екатерина Михайловна была наделена редкими музыкальными способностями. Услышав какую-нибудь вещь в граммофонной записи, она тотчас могла безошибочно и со всеми нюансами воспроизвести мелодию на фортепьяно. В тихой большой квартире звучала музыка. Этот аккомпанемент, сопровождавший неторопливую жизнь семьи, навсегда привил сыновьям Екатерины Михайловны любовь к музыке, тонкий музыкальный вкус.

Отец Александра Абрамовича, по образованию горный инженер, обладал широким кругозором, был признанным авторитетом в ряде областей техники. Занятый с утра до вечера, Абрам Львович все же находил время для сыновей. Он приходил со службы завтракать одновременно с детьми, прибежавшими домой в большую перемену. Сидя за столом, он расспрашивал Александра и Георгия об их школьных делах, разбирал с ними трудные задачи, рисуя геометрические фигуры карандашом по накрахмаленной скатерти. Профессия отца, склад его ума и направление интересов дополняли умственную атмосферу семьи еще одним необходимым компонентом — духом точной науки, технического творчества.

Братья рано научились читать и целые дни проводили над книгами, переживая беды и радости Оливера Твиста, Николаса Никльби, участвуя в подвигах героев Купера и Майн Рида. Едва овладев грамотой, Александр и сам увлекся сочинением приключенческих повестей. Индейцы и ковбои были, однако, вскоре забыты. Что же касается Диккенса, то любовь к нему Александр Абрамович сохранил на всю жизнь, читал в оригинале, страницами знал наизусть.

В 1908 г. Александр поступил в гимназию. Здесь он встретился с замечательными педагогами — Б. Д. Грековым, будущим академиком, одним из ведущих советских

историков, и Б. М. Эйхенбаумом — ярким, талантливым человеком, выдающимся исследователем русской литературы. Высокий уровень преподавания словесности и истории, так же как личное обаяние этих людей, несомненно благоприятствовали дальнейшему развитию гуманитарных интересов и литературных способностей, рано пробудившихся у Александра. Его сочинения неизменно получали высшую оценку. Много лет спустя, услышав об успехах своего бывшего ученика, проф. Б. М. Эйхенбаум сказал: «Ну что ж, он и тогда уже был незауряден».

Преподавание физики было поставлено намного хуже. Учитель (по прозвищу «Михрей»), как говорил позже Александр Абрамович, «сделал все, чтобы отбить у своих учеников вкус к физике». Уроки химии (она преподавалась как часть курса физики) тоже были, по-видимому, невыразительны. Во всяком случае Александр Абрамович никогда о них не вспоминал.

В 1916 г. Александр Гринберг окончил гимназию с золотой медалью. Учителя и родные единодушно прочили ему блестящую карьеру на гуманитарном поприще, но он, к общему удивлению, стал студентом созданной в том же году медицинской группы физико-математического факультета Петроградского университета. О мотивах, руководивших его выбором, судить с определенностью трудно. Не забудем, однако, что шел третий год тяжелой войны, что в Петроград один за другим приходили с фронтов эшелоны, переполненные ранеными. Студенты участвовали в разгрузке санитарных поездов, помогали работе эвакуационных пунктов, дежурили в госпиталиях. В обстановке военного Петрограда мысли патриотически и гуманистически настроенной молодежи, естественно, обращались к медицине. Литература, история — все это могло быть оставлено «для души», но жизнь требовала другого. Не случайно вместе с Александром в медицинскую группу поступило несколько его гимназических товарищей...

Императорский Петроградский университет состоял в то время из четырех факультетов: историко-филологического, физико-математического, юридического и факультета восточных языков. Специалистов-химиков готовило естественное отделение физико-математического факультета. Состав факультета по сегодняшним понятиям кажется странным — в ведении одного декана, биолога

В. М. Шимкевича, находились кафедры ботаники, зоологии, сравнительной анатомии и физиологии животных, чистой математики, физики и физической географии, химии, минералогии и геологии, теоретической и практической механики, астрономии и геодезии, географии и этнографии, агрономии. Наука дифференцировалась — традиционная структура университета оставалась неизменной.

В апреле 1915 г. Русское физико-химическое общество обратилось к коллегиям университетов с призывом создать на физико-математических факультетах химические отделения [2]: «Отделение химии Русского физико-химического общества при императорском Петроградском университете... не могло не обратить внимания на то безусловно ненормальное состояние, в котором находится постановка химического образования в нашем отечестве... студенты естественного отделения, избирающие своей основной специальностью химию, обязаны изучать во всей полноте ряд предметов, по существу не имеющих к химии прямого отношения, как-то: зоологию (систематику животных), гистологию, анатомию, ботанику, метеорологию, геологию и пр. С другой стороны, преподавание физики поставлено слишком слабо, а такие предметы, как физическая химия, термодинамика, основы высшей математики, знакомство с которыми безусловно необходимо для полноты химического образования, вовсе отсутствуют в числе обязательных предметов... При таких условиях спешная реорганизация физико-математического факультета на основах большей специализации является настоятельно необходимой. Не прибегая к коренной ломке существующего университетского строя, целесообразнее всего осуществить такую специализацию путем учреждения на физико-математическом факультете особого химического отделения параллельно с существующими математическим и естественным».

В Петроградском университете реформа была проведена в 1916 г. В университете в это время преподавали такие выдающиеся химики, как А. Е. Фаворский, Л. А. Чугаев, В. Н. Ипатьев, М. С. Вревский, В. Е. Тищенко, Ю. С. Залькинд, С. В. Лебедев. Создание отделения открывало для них новые возможности. На химическом отделении было введено обязательное преподавание высшей математики, физической химии, термодинамики,

расширены курсы общей, органической, аналитической химии.

В течение первого года обучения студенты-химики слушали большой курс неорганической химии — проф. Л. А. Чугаев читал им по пять часов еженедельно. Важное значение придавалось и практическим занятиям; их проводил (3 часа в неделю) сам профессор. Солидными были и последующие курсы — органической химии (проф. А. Е. Фаворский; пять лекционных и шесть лабораторных часов в неделю в течение двух семестров), аналитической химии (проф. В. Е. Тищенко; два часа лекционных и шесть лабораторных), физической химии (прив.-доц. М. С. Вревский; четыре часа лекционных и два лабораторных).

А. А. Гринберг пришел студентом-медиком на физико-математический факультет как раз в то время, когда в развитии университетской химии начинался новый этап, и это определенным образом сказалось на формировании его интересов. Когда в следующем году медицинская группа была переведена из университета в Петроградский медицинский институт,<sup>2</sup> А. А. Гринберг сразу же приступил к систематическим индивидуальным занятиям в лаборатории аналитической химии. В своем очерке о кафедре неорганической химии 1-го Ленинградского медицинского института ([3], стр. 154) он писал: «Я стал студентом женского медицинского института в 1917 г. в связи с ликвидацией основанной в предыдущем году на физико-математическом факультете университета медицинской группы. До этого момента институт был „женским“, с момента же внедрения из университета значительной группы студентов-медиков он приобрел характер „смешанного“ учебного заведения. Это было осенью 1917 г., как раз накануне Великой Октябрьской социалистической революции».

Кафедрой неорганической химии заведовал тогда проф. Иван Адамович Залеский (1868—1932), ученик Ненцкого, автор ряда важных исследований по химии гемоглобина. «По окончании работ по качественному анализу, — вспоминал А. А. Гринберг, — я, заинтересовавшись химией, обратился к И. А. Залескому с просьбой

---

<sup>2</sup> Ныне 1-й Ленинградский медицинский институт им. академика И. П. Павлова.

разрешить мне пройти при кафедре практикум по количественному анализу. Этим практикумом, так же как и моими последующими опытами по органическому синтезу, руководил непосредственно И. А. Залеский» [3].

После того как осенью 1918 г. И. А. Залеский уехал в Варшаву, А. А. Гринберг продолжал экспериментальную работу на кафедре физиологической химии, которую возглавлял проф. Борис Иванович Словоц (1874—1924), ученый с необыкновенно широким кругозором, человек неиссякаемой энергии, активный участник мероприятий Советской власти по борьбе с продовольственными трудностями в годы гражданской войны. Это был образцовый научный руководитель («...чуток, деликатен, но тверд», — вспоминали о Б. И. Словоце его ученики ([4], стр. 163). Здесь А. А. Гринберг получил тему своего первого самостоятельного исследования, посвященного хемилюминесценции, возникающей при окислении пирогаллола перекисью водорода в присутствии перманганата.

Досконально изучив работы своих предшественников, выполненные визуальным методом, А. А. Гринберг, по его словам, убедился в чрезвычайной субъективности оценки как интенсивности, так и продолжительности свечения. «Там, где один наблюдатель еще ясно различал видимый свет, — писал А. А. Гринберг, — другой уже не видел абсолютно ничего... Таким путем, конечно, возможно для каждого данного лица приблизительно установить большую или меньшую величину эффекта, но о количественном измерении говорить не приходится. Мы стремились поэтому по возможности восполнить этот пробел путем применения более объективного и точного метода» ([5], стр. 161). В качестве такого метода А. А. Гринберг избрал фотографическую регистрацию люминесцентного излучения с последующим измерением плотности почернения пластинок на поляризационном фотометре (денситометр Мартенса—Максимовича). Уже здесь, в первом студенческом исследовании А. А. Гринберга, обнаружилась одна из характерных особенностей его методологии — стремление к количественному (т. е. в конечном счете наиболее объективному) описанию изучаемых явлений.

Результаты работы были доложены двадцатилетним ученым в декабре 1919 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества, проходившем

под председательством академика Н. С. Курнакова. Много времени спустя Александр Абрамович, со студенческих лет регулярно посещавший заседания общества, вспоминал: «Впервые я увидел его (Н. С. Курнакова, — *Авт.*) в хорошо запомнившийся мне день моего первого научного доклада в Химическом обществе в декабре 1919 года... Мне на всю жизнь запомнилась манера Николая Семеновича проводить научные заседания... Когда доклад кончался, Николай Семенович поднимался со своего председательского кресла и обращался к собранию с предложением задавать вопросы или делать замечания. При этом уже само построение фразы явно отображало его собственное отношение к только что прослушанному докладу. Если доклад производил на него сильное впечатление, то обращение к членам общества звучало так: „Не имеет ли кто-нибудь вопросов или замечаний по только что прослушанному нами в высшей степени интересному сообщению?“. Если оценка доклада была менее высокой, то слова „в высшей степени“ не произносились. Если доклад, не будучи очень ярким, содержал большое количество экспериментального материала, то перед словом „сообщению“ ставилось прилагательное „содержательному“. Индифферентное отношение председателя проявлялось в отсутствии каких-либо прилагательных перед словом „сообщению“. Наконец, если доклад содержал какие-либо малообоснованные соображения, не подкрепленные экспериментальным материалом, то Николай Семенович, в зависимости от степени легковесности доклада, говорил о „теоретическом“ или „спекулятивном“ сообщении... О моем докладе Николай Семенович отозвался хорошо».<sup>3</sup>

Через несколько месяцев в «Журнале русского физико-химического общества» была опубликована большая статья «К вопросу о хемилюминесценции. I» — первая научная публикация А. А. Гринберга [5].<sup>4</sup> Как следует из заголовка статьи, она мыслилась автором и его руководителем как первая часть более обширного исследования.

---

<sup>3</sup> Цит. по незаглавленному отрывку, найденному среди бумаг А. А. Гринберга.

<sup>4</sup> Любопытное совпадение: Л. А. Чугаев, основатель русской школы координационной химии и будущий учитель А. А. Гринберга, тоже начал свою научную деятельность с изучения люминесценции.

Однако, если оно и было продолжено, то уже без участия А. А. Гринберга. Несмотря на увлеченность успешно начатой работой, на глубокое уважение и привязанность к своему первому научному наставнику, в 1918 г. А. А. Гринберг расстался с медицинским институтом и перешел в университет — на химическое отделение физико-математического факультета. Стремительная эволюция интересов привела А. А. Гринберга к химии, ставшей навсегда основным содержанием его творческой жизни. Без преувеличения можно сказать, что этот выбор не только определил личную судьбу Александра Абрамовича, но и оказал в дальнейшем существенное влияние на ход развития и современный облик ряда областей химии.

Люди, близко знавшие Александра Абрамовича, помнят, впрочем, что интерес к биологическим и медицинским аспектам химии не угасал в нем никогда. Любые данные, касающиеся биохимических или фармакологических свойств координационных соединений, неизменно привлекали его внимание. На протяжении многих лет он курировал исследования в области комплексных соединений кобальта и других переходных металлов с биологически активными лигандами, проводящиеся в Ташкенте проф. М. А. Азизовым и его сотрудниками. В последние годы жизни А. А. Гринберг потратил немало сил на организацию новой научной ячейки — лаборатории каталитических и биологических свойств комплексных соединений при ИОНХ им. Н. С. Курнакова. Знаменательны в этом смысле слова, произнесенные Александром Абрамовичем с кафедры Менделеевского чтения 1961 г. и воспроизводимые здесь по памяти (опубликованный текст [6] основан на рукописи подготовленного доклада, а слова эти были сказаны, по-видимому, экспромтом): «Если бы я сейчас избирал профессию, я вновь стал бы химиком, но основное направление моих занятий было бы ближе к биологии, медицине».

Поворот интересов А. А. Гринберга в сторону химии произошел несомненно под влиянием блестящих лекций Льва Александровича Чугаева, читавшего в университете общий курс химии. По воспоминаниям В. Н. Ипатьева, «лекции Льва Александровича по неорганической химии привлекали массу слушателей и пользовались большой популярностью. Они обставлялись очень интересными

опытами, а что касается теоретических объяснений, то они не оставляли желать ничего лучшего. Лев Александрович обладал прекрасным даром слова, громким грудным голосом, замечательно ясным и простым изложением, без всяких ненужных прикрас... Эту страстную любовь к науке, эту святую веру в нее чувствовала молодежь; его вдохновенное и живое слово западало ей глубоко в душу» ([7], стр. 10).

На мемориальном заседании, посвященном памяти Л. А. Чугаева, Александр Абрамович говорил: «Мы собрались здесь<sup>5</sup> сегодня для того, чтобы почтить память одного из величайших русских химиков — Льва Александровича Чугаева. Это особенно уместно сделать в здании, в котором Лев Александрович работал столько лет и выковал свою школу, и в аудитории, в которой он читал свои лекции и делал свои интереснейшие научные доклады. В частности, я сам в этом помещении впервые увидел Льва Александровича и из его уст услышал, что такое химия и чем она замечательна... Мне хотелось бы на мгновение вызвать из мрака его живой, яркий, жизнерадостный и в то же время величественный образ. Замечательный ученый, блестящий лектор и докладчик, обладавший в совершенно редкой степени даром чрезвычайно яркого изложения своих мыслей как устно, так и письменно, он самим своим существованием звал к науке, к научному исследованию» ([8], стр. 1).

Л. А. Чугаев, интересы которого уже многие годы были сосредоточены на изучении строения и свойств комплексных соединений, выступал в своих лекциях как неутомимый пропагандист координационной теории Вернера. А. А. Гринберг был покорен логической стройностью координационного учения, захвачен новизной и необычностью молодой науки — химии комплексных соединений. «Комплексником я стал благодаря Чугаеву», — говорил он ([6], стр. 397).

Александр Абрамовичу пришлось проходить университетский курс в нелегкое время. Трудности, связанные с кровопролитной империалистической войной, интервенцией, блокадой, развалом промышленности, голодом, особенно остро ощущались в Петрограде. Несмотря на

---

<sup>5</sup> В большой химической аудитории НИХИ при Ленинградском государственном университете.

энергичные усилия Советской власти, стремившейся обеспечить нормальную деятельность высших учебных заведений, условия работы преподавателей и студентов университета оставались тяжелыми: нетопленные аудитории, нехватка электроэнергии, отсутствие газа, плохое снабжение реактивами, аппаратурой... Выпуски физико-математического факультета неуклонно сокращались. Если в 1917 г. факультет окончило 275 человек, то в 1918 г. — 124, в 1919 г. — 27, а в 1920 г. — всего 5 человек. Однако передовые ученые и преподаватели университета продолжали выполнять свой высокий долг перед родиной и наукой. Душой университетской химии был в те годы Л. А. Чугаев.

Крушение царского режима Л. А. Чугаев встретил восторженно. «„Действуйте, действуйте, действуйте, под лежащий камень вода не течет!“ — неустанно повторял он своим ученикам, своим поведением доказывая, что это не пустые слова, а девиз», — вспоминал И. И. Черняев. «Эта кипучая действенность Чугаева была далека от предприимчивого делячества. Она была прежде всего глубоко принципиальной и всегда направленной на пользу науки и просвещения» ([9], стр. 330). По инициативе Л. А. Чугаева в первые годы Советской власти был создан ряд новых научных учреждений, и в том числе Институт для изучения платины и других благородных металлов, основанный в 1918 г. Одна из лабораторий Института платины находилась в помещении кафедры неорганической химии университета.<sup>6</sup>

Химия платиновых металлов занимала видное место и в университетском преподавании. Согласно учебному плану, утвержденному в 1924 г., цикл минеральной химии делился на три «уклона» — силикатов, платиновых металлов и утилизации атмосферного азота. На специальный курс химии платиновых металлов, рассчитанный на целый год, было отведено 8 часов в неделю (2 часа — семинар и 6 часов — практические занятия). Л. А. Чугаев охотно привлекал наиболее способных из своих учеников к работе в Платиновом институте. В 1920 г. в число сотрудников института вошел студент А. А. Гринберг. Спустя тридцать лет член-корреспондент АН СССР А. А. Гринберг рассказывал: «При жизни Чугаева неко-

---

<sup>6</sup> В нынешнем здании НИХИ ЛГУ.

торые химики высказывали мнение, что у него много эпизодических учеников, но нет школы. Я помню, что... когда я выбрал его кафедру для специализации, то один из сотрудников Чугаева советовал мне идти на кафедру Вревского, а не Чугаева, „ибо там школа есть, а у Чугаева нет“. Я не послушался этого совета и никогда не жалел об этом».<sup>7</sup>

В качестве первой темы новому сотруднику было предложено изучение спектров поглощения комплексов платины (IV), образующих переходный ряд Вернера—Миолати от  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  до  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . По своему физико-химическому характеру эта задача вполне отвечала склонностям Александра Абрамовича, и он с воодушевлением приступил к работе. Вскоре, однако, А. А. Гринберг уклонился от первоначального плана. «Я не вполне выполнил поставленную задачу, — рассказывал он позже ([6], стр. 397), — так как столкнулся с очень интересным явлением обратимого изменения ультрафиолетового спектра поглощения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  под действием кислот и щелочей». Исследование было завершено уже после смерти Л. А. Чугаева<sup>8</sup> и увидело свет в 1924 г. [10]. В том же году А. А. Гринберг получил университетский диплом. Работа, выполненная под руководством Л. А. Чугаева, стала отправной точкой одного из наиболее плодотворных направлений научного творчества А. А. Гринберга.

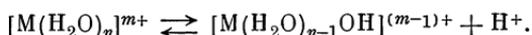
---

<sup>7</sup> В опубликованный текст [8] этот отрывок, цитируемый здесь по рукописи, не вошел.

<sup>8</sup> Л. А. Чугаев умер от брюшного тифа в сентябре 1922 г.

## Глава II

В многообразной научной деятельности А. А. Гринберга явственно выделяются несколько ведущих тем, которые занимали его на протяжении десятилетий, хотя по временам надолго отходили на второй план и могли казаться забытыми. К числу таких «вечных тем» принадлежат, в частности, кислотнo-основные свойства комплексных соединений. История изучения кислотнo-основных свойств комплексных соединений началась в 1906 г., когда П. Пфейффер [11] обнаружил способность аквакомплексов к обратимому отщеплению протонов в водных растворах:

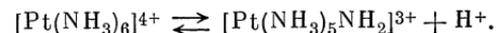


Открытие П. Пфейффера привлекло внимание основателя координационной теории А. Вернера, который «сразу оценил огромное значение этой реакции и положил ее в основу предложенной им теории кислот и оснований» ([1], стр. 437). Спустя десять лет два других выдающихся ученых в странах, разделенных фронтами мировой войны, опубликовали работы, между которыми, как выяснилось позднее, существовала тесная идейная связь.

Первая из них — теоретическая статья В. Косселя [12], в которой был развит электростатический подход к объяснению строения и свойств неорганических (в частности, комплексных) соединений. Согласно теории Косселя, кислотная диссоциация аквакомплексов объясняется электростатическим отталкиванием протонов, содержащихся в координированных молекулах воды, именно заряженным центральным ионом.<sup>1</sup> Здесь же

<sup>1</sup> Применительно к аквакатионам идеи Косселя были развиты и экспериментально подкреплены исследованиями Н. Бьерума [13] и И. Бренстеда [14].

В. Коссель указал на принципиальную возможность аналогичного поведения молекул аммиака, проиллюстрировав свою мысль гипотетическим уравнением



Вторая работа — экспериментальное исследование Л. А. Чугаева [15], впервые обнаружившего амидореакцию на примере пентаминовых производных платины (IV):



(X здесь и далее — однозарядный ацидолиганд). Реакция Чугаева означала, что не только молекулы воды, но и молекулы аммиака при координации действительно могут приобретать способность к отщеплению ионов водорода. Должно было пройти, однако, еще немало времени, прежде чем выявилось глубокое внутреннее родство между открытием Л. А. Чугаева и теоретическими воззрениями В. Косселя. Уловить это родство предстояло А. А. Гринбергу.

Первым шагом в этом направлении было упоминавшееся выше спектральное исследование [10] реакции Чугаева. А. А. Гринберг подтвердил, что продуктом действия щелочи на хлоропентаммин платины (IV) является амидотетраммин, и установил, что это превращение протекает обратимо. Подобным образом ведут себя гексаммин и гидроксопентаммин платины (IV). Способность к обратимому отщеплению и присоединению ионов водорода с одновременным изменением окраски раствора позволила А. А. Гринбергу считать эти соединения неорганическими моделями индикаторов. Работа «К вопросу о функции индикаторов» была доложена Русскому физико-химическому обществу в мае 1924 г., а в 1925 г. отмечена Малой Бутлеровской премией.<sup>2</sup> Высокая оценка, которую дала химическая общественность исследованию молодого ученого, была связана, конечно, не только с важностью полученных результатов. Физический при-

<sup>2</sup> Две премии им. А. М. Бутлерова — Большая и Малая — были учреждены Русским физико-химическим обществом в 1887 г. на средства, полученные от продажи нового издания книги А. М. Бутлерова «Введение к научному изучению органической химии». Малая премия присуждалась за первые экспериментальные работы молодых химиков.

бор, в особенности спектральный, был в то время в лаборатории химика большой редкостью. Современному химику-комплекснику, вооруженному разнообразной и сложной аппаратурой, необходимо некоторое усилие воображения, чтобы представить себе степень необычности такой работы в обстановке тогдашних химических лабораторий. Приверженность к физическим методам сохранялась у А. А. Гринберга на протяжении всей его жизни и превратилась в одну из традиций его научной школы. Считая эти методы важнейшим подспорьем в руках химика, Александр Абрамович в то же время не раз предостерегал против их фетишизации, распространившейся среди химиков последующих поколений.

Основополагающей работой А. А. Гринберга в области изучения кислотно-основных свойств комплексных соединений следует считать более позднее исследование — «Аммиакаты и амиды четырехвалентной платины как кислоты и основания» [16], выполненное им совместно с Г. П. Фаерманом и опубликованное в 1930—1931 гг.

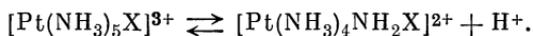
Окончив университет, А. А. Гринберг продолжал оставаться научным сотрудником Института платины, директором которого после смерти Л. А. Чугаева был академик Н. С. Курнаков. Воспоминания проф. К. П. Мищенко, акад. Б. П. Никольского, проф. Г. П. Фаермана помогают ощутить атмосферу тех лет.

Вместе с Александром Абрамовичем в лаборатории, занимавшей большую комнату в первом этаже университетского химического института, работали В. В. Лебединский, Н. К. Пшеницын, С. Е. Красилов, Э. Х. Фрицман. В лабораторию часто заходили И. И. Черняев, рабочее место которого находилось этажом выше, и О. Е. Звягинцев — в то время сотрудник Института физико-химического анализа. Тут же, в первом этаже, в лаборатории физической химии, которой заведовал М. С. Вревский, работали аспиранты и молодые сотрудники Б. П. Никольский, К. П. Мищенко, Я. В. Дурдин, Г. П. Фаерман, А. В. Фрост, С. И. Чербов, Л. Л. Шмидт. Административные рамки не ощущались: это был единый коллектив — молодой, проникнутый духом научного энтузиазма, взаимного дружелюбия. Дверь, соединявшая лаборатории, была всегда открыта. Ходили друг к другу за титрованными растворами, посудой, обменивались впечатлениями, новостями. «Чугаевцы» заставляли склонных к абстрактной

термодинамике коллег помнить, что они химики; с «Вревской стороны» на комплексоновиков веяло математической строгостью. Особенно чутким к этому веянию был молодой А. А. Гринберг.

Работали с утра до вечера, иногда и ночами. Дружно набрасывались на кастрюлю с дымящейся гречневой кашей, которую приносила сторожиха, уборщица и общая кормилица Варвара Константиновна. Досуги часто проводили вместе. В подвальном помещении проходили шумные заседания мужского «Пикадилли-клуба». Большой стол в библиотеке использовали для пинг-понга; здесь Александру Абрамовичу, несмотря на яростное сопротивление, приходилось испытывать горечь поражения в схватках с Ильей Ильичом Черняевым. Зато он был признанным мастером и неизменным победителем викторины. Лаборатория Вревского порой превращалась в тир: все общество с азартом палило из принесенного кем-то «Монте-Кристо» по бутылкам с водой.

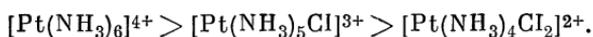
В первые годы после окончания университета А. А. Гринберг занимался вопросами, не связанными с кислотно-основными свойствами комплексов, однако он ясно сознавал, что эта проблема отнюдь не исчерпана содержанием его первой статьи. Ему представлялось важным зафиксировать кислотную диссоциацию аммиачных комплексов в водном растворе, не прибегая к действию щелочи, т. е. ответить на оставшийся открытым вопрос, происходит ли отщепление ионов водорода координированными молекулами аммиака под действием гидроксильных ионов, или последние лишь смещают вправо естественные равновесия типа



Не менее существенной задачей он считал получение количественной характеристики кислотных свойств комплексных соединений, иными словами — определение констант их диссоциации. Обе задачи требовали измерения концентрации ионов водорода. Попытка ее измерения с помощью водородного электрода, предпринятая А. А. Гринбергом еще при изучении амидореакции, оказалась безуспешной: платина восстанавливалась до металла. Детальная количественная информация о протолитических равновесиях в растворах аммиачных комплексов была получена А. А. Гринбергом и Г. П. Фаерманом

на основе другой методики — колориметрической. «После смерти М. С. Вревского, — рассказал Г. П. Фаерман, — я перешел в Оптический институт. Как-то раз Александр Абрамович пришел ко мне в лабораторию, чтобы измерить рН раствора пентамина. После измерения он нагрел пробирку на спиртовке. Окраска индикатора изменилась. Это сразу навело на мысль о протолитическом равновесии. Тут же началась энергичная работа, которая продолжалась несколько месяцев». Много лет спустя, выступая на чествовании А. А. Гринберга в день его шестидесятилетия, академик И. И. Черняев рассказывал, что в то время Александр Абрамович приходил в университет с восходом солнца и работал до позднего вечера.

Это исследование составило важный этап в развитии представлений о кислотно-основных свойствах комплексных соединений. А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман определили константы кислотной диссоциации ряда аммиакатов и показали, что их кислотные свойства убывают в последовательности



Гексаммин и пентаммин представляют собой кислоты, по силе близкие к борной; амидокомплексы платины (IV) являются слабыми основаниями; гидроксоаммиакаты платины (IV) обладают амфотерными свойствами.

Некоторые из выводов, сделанных А. А. Гринбергом и Г. П. Фаерманом, выходят за пределы собственно координационной химии. Константы диссоциации аммиакатов оказались в  $10^4$ — $10^5$  раз меньше, чем константы соответствующих аквакомплексов. Это позволило дать приближенную оценку такой недоступной непосредственному измерению величины, как константа кислотной диссоциации свободного аммиака в водном растворе:  $K_a \approx 10^{-21}$ . Были высказаны также интересные соображения, касающиеся природы своеобразного соединения — осмиамовой кислоты  $\text{H}[\text{OsO}_3\text{N}]$ : ее можно рассматривать как продукт полной депротонизации трех молекул воды и молекулы аммиака в координационной сфере осмия (VIII).

В работе [16] уже четко установлены основные факторы, определяющие кислотные свойства комплексных соединений. Это заряд центрального атома, кислотные свойства протонсодержащей молекулы  $\text{RH}$  в свободном состоянии (совокупность этих двух фак-

торов А. А. Гринберг называет эффектом Косселя) и заряд комплекса в целом (эффект Бьеррума—Бренстеда). Отмечая, что все известные экспериментальные факты находят удовлетворительное объяснение в рамках столь простых электростатических представлений, А. А. Гринберг пишет ([16], стр. 164): «Этот факт даже возбуждает удивление, если принять во внимание сложность явления и примитивность схемы. В процессе работы мы полагали, что влияние природы субституентов внутренней сферы комплекса скажется более резко и сможет по величине конкурировать с влиянием эффекта Бренстеда, а иногда и перекрывать его... Дальнейшие исследования покажут, в какой мере влияние состава и строения комплексного катиона сказываются на его кислотных или основных свойствах, иными словами — окажется ли влияние заряда центрального атома и координационного типа первенствующим, или же влияние природы и типа связи внутрисферных заместителей сможет с ним успешно конкурировать».

Здесь А. А. Гринберг высказывает мысль о значении химической индивидуальности партнеров лиганда  $RH$  по координационной сфере и их пространственного расположения — мысль, определившую главное направление дальнейших работ по изучению кислотно-основных свойств координационных соединений. Начало этим исследованиям А. А. Гринберг положил совместной работой с аспирантом ИОНХ Д. И. Рябчиковым<sup>3</sup> («О силе изомерных оснований состава  $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ » [17]). Переход к соединениям платины (II) не был случайным: именно на этих соединениях изучалось в то время взаимное влияние лигандов, именно их химия дала материал, позволивший И. И. Черняеву сформулировать закономерность *транс*-влияния. Изучение изомерных аквакатионов  $[Pt \cdot (NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$  представляло едва ли не единственную тогда возможность отчетливо выявить влияние взаимного расположения двух способных к кислотной диссоциации лигандов на кислотно-основные свойства комплексов. Исследование показало, что основные свойства сильнее выражены у *цис*-дигидроксикомплекса, а кислотные —

---

<sup>3</sup> Дмитрий Иванович Рябчиков (1904—1965) — член-корреспондент АН СССР, профессор, лауреат Государственной премии, заслуженный деятель науки и техники РСФСР.

у *транс*-диаквакатиона. Объяснение этого различия было дано на основе поляризационной модели *транс*-влияния (см. стр. 59), предложенной незадолго до того А. А. Гринбергом [18] и Б. В. Некрасовым [19].

Оказалось, таким образом, что кислотные свойства могут служить мерой взаимного влияния координированных групп в его термодинамическом аспекте. Если раньше кислотные свойства комплексов служили только объектом исследования, то теперь они становятся также и его инструментом. Некоторые примеры использования кислотных свойств для характеристики взаимного влияния лигандов будут приведены ниже (стр. 28).

Уже в этой работе А. А. Гринберг для измерения концентрации водородных ионов использовал стеклянный электрод. Возможность применения стеклянного электрода, позволяющего получать более детальную и точную информацию о протолитических равновесиях в растворах комплексов, побудила А. А. Гринберга вернуться к изучению кислотных свойств соединений платины (IV). Эту работу он поручил аспиранту Ленинградского технологического института им. Ленсовета М. И. Гильденгершелю.<sup>4</sup> Вскоре были получены первые интересные результаты. В частности, оказалось, что координированный при платине (IV) этилендиамин способен к кислотной диссоциации, причем является более сильной кислотой, чем координированный аммиак. Работа была прервана войной и опубликована лишь в 1948 г. [20]. А. А. Гринбергу и М. И. Гильденгершелю удалось не только уточнить значения констант кислотной диссоциации аммиакатов платины (IV), но и охарактеризовать гексаммин и пентаммины как двухосновные кислоты. Для катиона  $[PtEn_3]^{4+}$  (где En — этилендиамин) были найдены величины трех последовательных констант. Различия в кислотных свойствах некоторых соединений были обсуждены в духе поляризационных представлений о взаимном влиянии лигандов.

Дальнейшее развитие работ этого направления требовало синтеза новых комплексных соединений, и в частности расширения круга протонсодержащих лигандов.

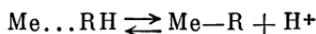
---

<sup>4</sup> Михаил [Хаим] Иосифович Гильденгершельд (1910—1969) — впоследствии доктор химических наук, профессор Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

Были синтезированы новые комплексы платины (IV) с метиламином, этиламином, пропилендиамином (Pn). Данные о кислотных свойствах новых соединений, полученные совместно с М. И. Гильденгершелем, А. И. Стеценко<sup>5</sup> и Л. В. Врублевской, были доложены А. А. Гринбергом на VII Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений, проходившем в Ленинграде в октябре 1956 г. Содержание доклада было опубликовано [21] в «Журнале неорганической химии» в 1959 г.

Среди изомерных тетраминов состава  $[PtPn_2Cl_2]Cl_2$  и  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  *цис*-изомеры оказались более сильными кислотами. Поскольку это различие не могло быть объяснено с позиций *транс*-влияния, А. А. Гринберг впервые ввел здесь понятие о *цис*-эффekte и предложил его объяснение: причинами *цис*-эффекта являются полярность комплексного иона *цис*-конфигурации и взаимное расталкивание протонов.

В этом докладе А. А. Гринберг сделал еще одно важное обобщение: «...если молекула RN в свободном состоянии ведет себя как основание (например,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $EtN$  и т. п.), то соответствующий комплекс в водном растворе действительно будет вести себя как кислота в том случае, если кислотно-основное равновесие типа



будет выражено сильнее, чем сольватационное равновесие типа



или если кислотные свойства  $Me...OH_2$  будут с избытком компенсировать основные свойства RN. Иными словами, реальная кислотность водного раствора на опыте будет наблюдаться не для любого иона типа  $Me...RN$ » ([21], стр. 1018). 50-е годы были периодом быстрого развития работ по термодинамике комплексообразования в растворах, и Александр Абрамович со свойственной ему ассоциативностью мышления уловил связь между явлениями, казалось бы далекими друг от друга.

---

<sup>5</sup> Анастасия Ивановна Стеценко — ныне доктор химических наук, заведует кафедрой аналитической химии Ленинградского химико-фармацевтического института.

Приблизительно в то же время А. А. Гринберг в совместной работе с М. И. Гильденгершелем и В. В. Сибирской [22] получил окончательное подтверждение интересного наблюдения, сделанного им и М. И. Гильденгершелем в работе 1949 г. [23]: метиламиновые комплексы платины (IV) обладают более сильными кислотными свойствами, чем их аммиачные аналоги, в то время как в свободном состоянии метиламин является более сильным основанием, чем аммиак. Этот факт А. А. Гринберг рассматривал как первый пример влияния поляризуемости протонсодержащего лиганда на его кислотные свойства — эффекта, предсказанного еще в 30-е годы. В дополнительной главе к русскому переводу книги Вернера [1], вышедшему в 1936 г., А. А. Гринберг писал: «Несомненно, что лабилизация протона молекулы  $RH$  определяется не только зарядом центрального иона, но и структурой его электронной оболочки, иначе говоря, его поляризационными свойствами, равно как и таковыми же свойствами молекулы  $RH$ ... Теоретически можно представить себе такое положение, когда при очень большой степени поляризуемости координированной группы  $R_1H$  она может в результате комплексообразования с сильно поляризующим центральным ионом показать большую кислотность, чем другая координированная группа  $R_2H$ , хотя бы последняя в свободном состоянии характеризовалась большей величиной  $\alpha^6$ , нежели молекула  $R_1H$ ».

Начало 60-х годов принесло много новых результатов, обогативших учение А. А. Гринберга о кислотно-основных свойствах комплексных соединений. Совместно с А. И. Стеценко и ее сотрудниками (С. Г. Стрелин, Н. Д. Миткина, Г. П. Гурьянова) А. А. Гринберг исследовал широкий круг соединений платины (II) с гидросиламином, его производными и некоторыми оксимами [24]. Отсутствие кислотных свойств у комплексов, содержащих *O*-метилгидросиламин, позволило сделать вывод, что кислотность координированного гидросиламина обусловлена отщеплением протона от гидроксильной (а не амино-) группы. Исследование изомерных соединений  $[Pt(NH_3)_2 \cdot (NH_2OH)_2]^{2+}$  показало, что *цис*-изомер является более сильной кислотой по сравнению с комплексом *транс*-конфигурации. В этом отношении гидросиламиновые

---

<sup>6</sup>  $\alpha$  — характеристика кислотных свойств молекулы  $RH$ .

комплексы платины (II) ведут себя подобно аммиакатам и аминатам платины (IV) и отличаются от диаквадиамминов. Такое же соотношение характерно для изомерных дикарбоновых кислот олефинового ряда (например, фумаровой и малеиновой). А. А. Гринберг и А. И. Стеценко пришли к заключению, что более высокая кислотность *цис*-изомеров обусловлена электростатическим эффектом взаимного отталкивания протонов [25].

Интересные данные были получены также при исследовании кислотных свойств комплексов платины, содержащих пиридин (А. А. Гринберг, М. И. Гильденгершель, Е. П. Пантелеева, В. Ф. Буданова, А. И. Стеценко, Н. Д. Миткина). Присутствие пиридина в координационной сфере комплексов платины (II) и платины (IV) вызывает усиление кислотной диссоциации протонсодержащих лигандов, находящихся как в *цис*-, так и в *транс*-положении к молекуле пиридина. Пентамин состава  $[Pt \cdot Ru_4NH_3Cl](NO_3)_3$ , синтезированный М. И. Гильденгершелем и В. Ф. Будановой, оказался самой сильной кислотой среди известных пентаминов [26], хотя он содержит всего один лиганд, способный к отщеплению протона. В работе [27] полученные данные были привлечены к обсуждению *транс*- и *цис*-влияния пиридина; в работе [28] высказано предположение, что «подкисляющее» действие пиридина обусловлено его способностью к  $\pi$ -дативному взаимодействию с центральным атомом.

В 1962 г. Ю. Н. Кукушкину [29] удалось показать, что при взаимодействии соединений серебра с амидопентамином и амидотетраамином платины (IV) в растворе образуются соединения, которые можно рассматривать как соли аммиакатов платины (IV). Роль кислотных остатков в этих солях играют амидопроизводные платины (IV). Существование таких солей является логическим следствием кислотных свойств аммино-комплексов и было предсказано А. А. Гринбергом еще в 1932 г. [30].

В 1964 г. А. А. Гринберг и Ю. С. Варшавский [31] обнаружили корреляцию между кислотными свойствами аммиачных и этилендиаминовых комплексов и значениями некоторых частот в их колебательных спектрах. Существование такой корреляции позволяет оценивать кислотные свойства комплексных соединений даже в тех случаях, когда они по тем или иным причинам не могут быть измерены непосредственно.

В кратком обзоре невозможно отразить содержание всех работ А. А. Гринберга и его школы по кислотно-основным свойствам комплексных соединений, но уже одна только хронология публикаций показывает, какую роль играло это направление в его научном творчестве. Выступая на Менделеевском чтении, Александр Абрамович охарактеризовал кислотно-основные свойства комплексных соединений как «частный случай кардинальной проблемы координационной химии — вопроса о закономерностях изменения реакционной способности лигандов в результате комплексообразования» ([6], стр. 402).

## Глава III

«Анализ достижений координационной теории привел меня к выводу, что в ряду наиболее важных теоретических построений общей химии координационная теория вполне может быть поставлена на следующее место после периодической системы», — говорил Александр Абрамович в своем докладе ([32], стр. 312) на III Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в ноябре 1944 г. Сейчас трудно себе представить, что координационная теория — общепризнанная ныне основа химии комплексных соединений — еще сравнительно недавно была предметом острых дискуссий, нуждалась в экспериментальных подтверждениях.

В 1910 г. Л. А. Чугаев писал ([33], стр. 152): «Около десяти лет тому назад Иергенсен в одной из своих критических статей говорил о теории Вернера, что она встретила сочувственный прием главным образом не со стороны тех химиков, которые специально занимаются изучением металлоаммиачных соединений. В настоящее время мы можем утверждать как раз обратное: большинство химиков, работающих в области металлоаммиачных и близких к ним соединений, не только признают значение теории Вернера, но часто и практически пользуются ею, наподобие того как представители органической химии пользуются на каждом шагу теорией строения... С течением времени число остающихся в силе сомнений и возражений, относящихся до приложения теории Вернера к области комплексных соединений, все более и более уменьшается. В настоящее время я бы не назвал ни одного такого, которое имело бы решающее значение и было бы неустранимо». Все же возражения оставались, и еще много лет спустя время от времени продолжали по-

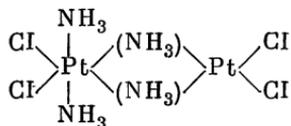
являться работы, ставившие под сомнение те или иные, подчас и принципиальные, положения вернеровского учения.

Координационная теория, сформулированная А. Вернером в 1893 г., резко изменила облик неорганической химии, внося в нее пространственные представления. Именно здесь, в области стереохимии комплексных соединений, теория Вернера одержала наиболее впечатляющие победы, и именно здесь ей приходилось еще в течение длительного времени выдерживать критические атаки. Главную роль в отстаивании и развитии координационного учения сыграла русская школа химиков-комплексников во главе с Л. А. Чугаевым. «Платиновый институт, — писал А. А. Гринберг ([34], стр. 909), — посвятил огромное количество работ проверке, дальнейшему обоснованию и углублению пространственных моделей, впервые предложенных Вернером». Пространственная интерпретация координационного числа 6 стала бесспорной благодаря главным образом работам Л. А. Чугаева и И. И. Черняева, которые доказали октаэдрическую конфигурацию комплексов платины (IV). Плоская квадратная конфигурация производных платины (II) оставалась, однако, не вполне аргументированной.

Тот факт, что большая часть известных химических соединений с координационным числом 4 обладает тетраэдрической структурой, долго порождал сомнения в правильности плоскостной модели Вернера. Скептическое отношение к ней усугублялось в связи с выводами электростатической теории химической связи, переживавшей тогда свою золотую пору. Согласно электростатике, тетраэдрическая конфигурация обеспечивает наиболее глубокий минимум потенциальной энергии системы из четырех одноименных зарядов, окружающих заряд противоположного знака. Наконец, и самые общие соображения симметрии говорили в пользу правильного многогранника. Тетраэдр, казалось, должен был соответствовать координационному числу 4, подобно тому как координационному числу 6 соответствует октаэдр — другое платоново тело. В конце концов все «сомнения и возражения» сконцентрировались вокруг вопроса о стереохимии четырехкоординационных комплексов, по преимуществу — вокруг природы изомерии платодиаминов  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ .

Существование двух изомерных соединений такого состава является естественным следствием плоскостной конфигурации соединений платины (II) и исключено в случае их тетраэдрического строения. Отсутствие ясности в отношении геометрии комплексов платины (II), представлявшихся непонятным исключением из общих стереохимических закономерностей, стимулировало новые исследования. «При этом, — как писал А. А. Гринберг в дополнении к русскому переводу книги Вернера ([1], стр. 404), — целевая установка этих исследований была различна. Исследователи Советского Союза, воспитанные на вернеровской теории, испытавшие на собственном опыте многолетней работы ее огромное эвристическое значение, искали ее дальнейшего обоснования. Между тем целый ряд зарубежных химиков, основываясь часто на малоубедительных данных, пытался доказать несостоятельность теории Вернера и заменить ее новыми довольно искусственными и часто не выдерживающими скольконибудь серьезной критики теоретическими построениями».

Г. Рейлен и К. Т. Нестле [35] в 1926 г. на основании измерения молекулярных весов (в жидком аммиаке) пришли к заключению, что хлорид второго основания Рейзе (*транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] по Вернеру) является не изомером хлорида Пейроне (*цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] по Вернеру), а его димером. Этот вывод (как выяснилось впоследствии, ошибочный) показался авторам достаточным основанием для того, чтобы отвергнуть представление Вернера о плоскостной конфигурации комплексов платины (II). Строение хлорида второго основания Рейзе, согласно Рейлену и Нестле, описывается формулой с двумя мостиковыми молекулами аммиака и неравноценными атомами платины:



В пространственном отношении молекула представляет собой сочетание октаэдра и тетраэдра, имеющих одно общее ребро. Развивая свои взгляды, Рейлен и Нестле предложили новые формулы и для ряда других комплексов. Так, тетрааммин Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O они также считали двудерным соединением, в котором оба атома



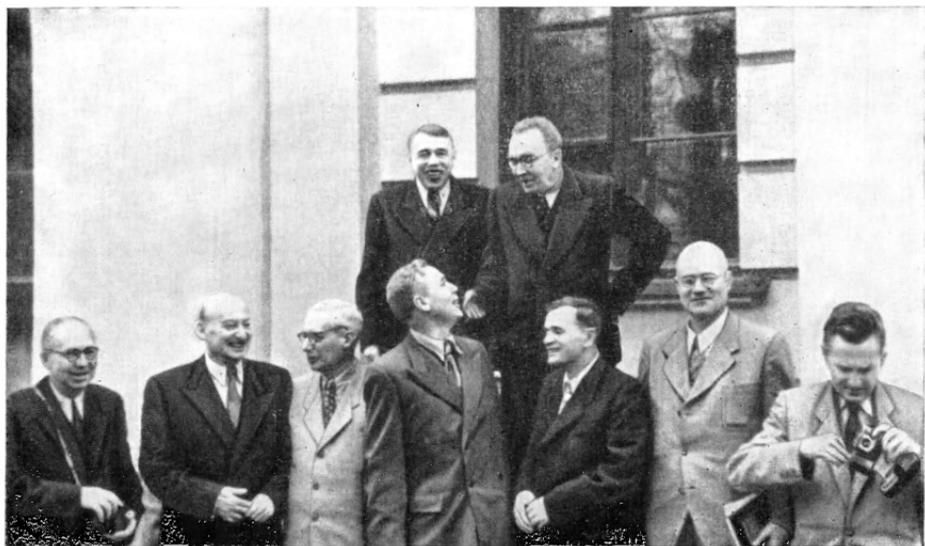
В ленинградской лаборатории ИОНХ (1931 г.).



А. А. Гринберг и В. Б. Гринберг (1929 г.).



На пароходе во время Уральско-Алтайской  
экспедиции (1931 г.).  
Справа от А. А. Гринберга — О. Е. Звягинцев.



А. А. Гринберг среди участников VIII Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений (Киев, 1960).

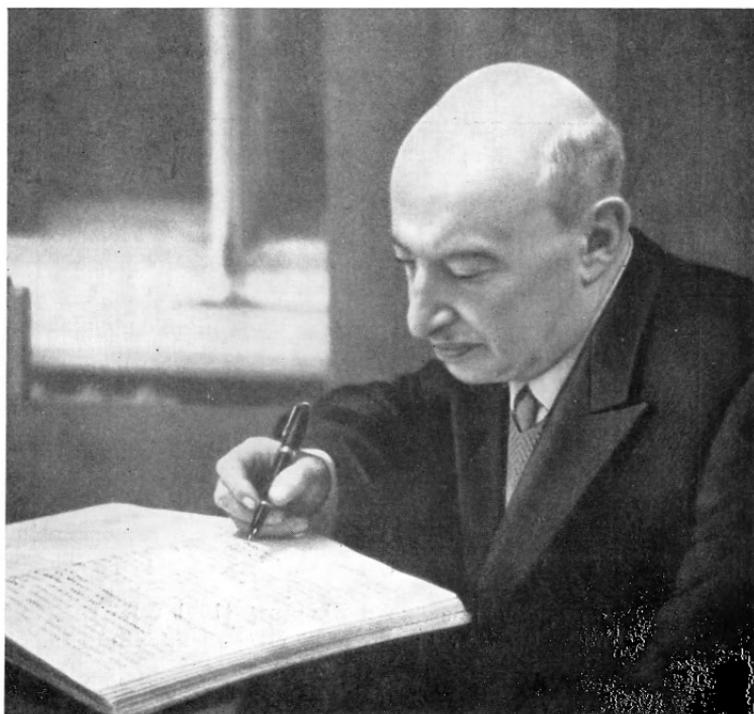


Группа участников Всесоюзного совещания по химии кобальта и никеля (Кишинев, 1960).

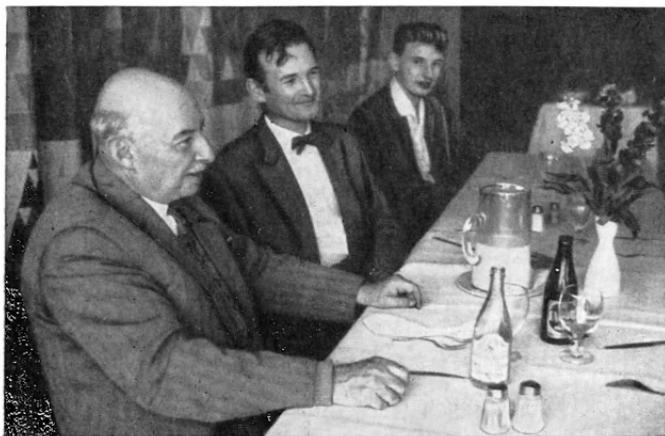
*Слева направо:* Ф. Я. Кульба, М. И. Гильденгершель, А. А. Гринберг, Х. Х. Хакимов, И. И. Черняев, А. В. Аблов.



А. А. Гринберг в 1960 г.

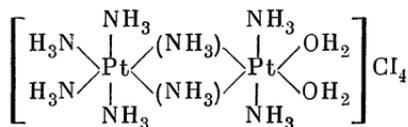


А. А. Гринберг делает запись в книге почетных посетителей  
Музея Д. И. Менделеева в день XV Менделеевского чтения  
9 февраля 1961 г.



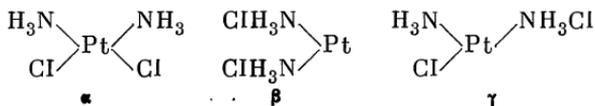
Во время поездки в Швецию (1961 г.).  
Рядом с А. А. Гринбергом Л. Г. Силлен.

платины достигают максимального координационного числа 6:

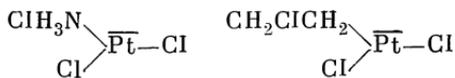


Такой диакваоктаминдиплатина (II) тетрахлорид должен, очевидно, обнаруживать явление геометрической изомерии. Рейлен и Нестле полагали, что розовая и зеленая модификации соли Магнуса<sup>1</sup> как раз и представляют собой тетрахлороплатиниты изомерных двуядерных катионов.

Другая попытка пересмотра теории Вернера (Г. Д. К. Дрю с сотр. [36], 1932) также была основана на изучении изомеров  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Авторы утверждали, что им удалось синтезировать третье мономерное соединение такого состава помимо двух известных. Структурные взгляды, высказанные в этой работе, могут быть проиллюстрированы следующими формулами:



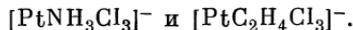
Новый « $\gamma$ -изомер» был получен путем действия щелочи или влажной окиси серебра на « $\alpha$ -изомер» и последующей нейтрализации образовавшегося основания соляной кислотой. Авторы распространили свои взгляды на широкий круг производных платины (II). Так, для анионов солей Косса и Цейзе<sup>2</sup> они предложили соответственно формулы



Подводя итог содержанию первой статьи ([36], стр. 1004). Дрю и сотр. писали: «Мы полагаем, что только  $\alpha$ -изомер содержит четыре группы, размещенные вокруг

<sup>1</sup> Являющиеся в действительности различными кристаллическими модификациями  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .

<sup>2</sup> Современные формулы, совпадающие с формулами Вернера:



атома платины, и что в настоящее время отсутствуют положительные данные, которые позволили бы сделать выбор между тетраэдрическим и плоским их расположением». Аналогичные утверждения содержатся и в резюме второй одновременно опубликованной статьи ([37], стр. 1016), посвященной комплексам тетраминового типа: «Показано, что изомерные смешанные тетрамины  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Pu}_2\text{Cl}_2$  не обязательно представляют собой плоские *цис*- и *транс*-изомеры, как предполагал Вернер... До сих пор не имеется определенных химических подтверждений плоскостного или тетраэдрического расположения аминов в тетраминах».<sup>3</sup>

С недоверием относился к плоскостной модели Вернера и такой авторитетный химик, как А. Гантч. Признавая плоскую конфигурацию соединений диаминового типа, он отрицал ее общность, считал аномалией, связанной с нарушением естественного взаимодействия зарядов координированных групп. Нормальное взаимодействие должно иметь место в комплексах с однородной координационной сферой  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , обладающих, по мнению Гантча, тетраэдрическим строением [39].

Говоря о советских исследователях, воспитанных на теории Вернера и активно ее отстаивавших, А. А. Гринберг имел в виду, в частности, и себя. Ознакомившись со статьей Гантча, он немедленно откликнулся на нее [40], приведя ряд убедительных аргументов в пользу общности плоскостного строения комплексов платины (II). Одно из первых больших экспериментальных исследований, выполненных А. А. Гринбергом вскоре по окончании университета, было посвящено вопросу о природе изомерии соединений типа  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ . Синтезировав роданидные комплексы — структурные аналоги дихлородиамминов, он измерил их молекулярный вес (в ацетоне). Равенство молекулярных весов двух форм  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{SCN})_2]$  позволило сделать однозначный вывод о том, что они (а следовательно, и их прототипы — хлориды Пейроне и второго основания Рейзе) стоят друг к другу в отношении геометрической изомерии. Упомянутая выше работа Рейлена и Нестле была опубликована в то

<sup>3</sup> Эти далеко идущие выводы лишились почвы уже в следующем году, когда было установлено [38], что «третий изомер»  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  представляет собой твердый раствор *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  в *транс*-изомере.

время, когда А. А. Гринберг занимался этими измерениями, так что при публикации своих результатов он имел возможность подвергнуть выводы немецких химиков детальному критическому разбору. Подводя итог исследованию, А. А. Гринберг писал: «...самая причина данной изомерии должна быть связана с какими-то различиями в деталях внутреннего строения молекулы, но никоим образом не может быть сведена к явлению полимерии» ([41], стр. 168).

Логическим продолжением этой работы было исследование взаимодействия изомерных диаминов со щавелевой кислотой и гликоколем. Идея применения циклообразующих групп для определения геометрической конфигурации была заимствована Вернером и Пфейффером из органической химии. (Известно, например, что одним из главных доводов в пользу *цис*-конфигурации малеиновой кислоты послужила легкость ее дегидратации). Основываясь на том, что остатки щавелевой и угольной кислот способны занимать в координационной сфере два соседних места, Вернер и Пфейффер сумели определить геометрическое строение широкого ряда октаэдрических комплексов кобальта и хрома. А. А. Гринберг, используя в качестве циклообразующих лигандов анионы щавелевой и аминокусусной кислот, доказал *цис*-конфигурацию хлорида Пейроне ([42], 1931 г.). Строение изомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , установленное Вернером, получило окончательное подтверждение.

Спустя год была опубликована работа «О геометрической изомерии циклически построенных соединений двухвалентной платины» [43], выполненная А. А. Гринбергом совместно с Б. В. Птицыным.<sup>4</sup> (Сделав под руководством А. А. Гринберга дипломную работу в Ленинградском университете, Б. В. Птицын стал затем на долгие годы одним из ближайших сотрудников А. А. Гринберга — вначале в Платиновом институте, затем в ИОНХе, 1-м Ленинградском медицинском институте, Ленинградском технологическом институте, РИАНе). Безуспешность многократных попыток получить изомеры  $[\text{PtGl}_2]$  (где Gl — остаток гликоколя,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) была исполь-

<sup>4</sup> Борис Владимирович Птицын (1903—1964) — впоследствии член-корреспондент АН СССР, профессор. В последние годы жизни заведовал лабораторией в Институте неорганической химии СО АН СССР (Новосибирск).

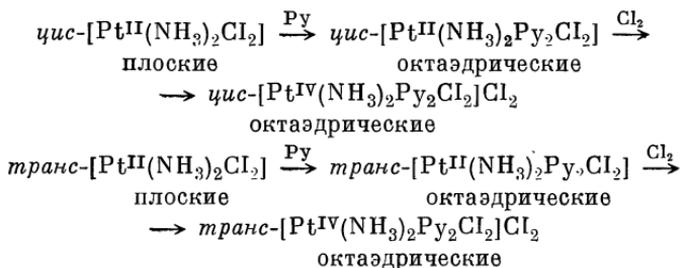
зована Рейленом и Нестле в качестве одного из аргументов против плоскостной конфигурации комплексов платины (II). Синтез изомерных платодиглицинов, осуществленный А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным, имел поэтому принципиальное значение. После этой работы тетраэдрическая модель, предлагавшаяся рядом авторов для производных платины (II), была практически исключена из рассмотрения. Теперь следовало показать, что плоская структура четырехкоординационных соединений платины не является уникальным случаем; естественно было ожидать, что комплексы той же конфигурации образует ближайший аналог платины — палладий.

Вопрос о существовании геометрически изомерных палладодиаминов оживленно обсуждался в литературе. Первоначальное сообщение Краусса и Бродкорба ([44], 1927 г.) о синтезе изомеров типа  $[PdA_2X_2]$ , где А — аммиак или амин, было опровергнуто одновременно А. А. Гринбергом [45] и Дрю с сотр. [46], показавшими в 1932 г., что различие в свойствах известных тогда соединений такого эмпирического состава обусловлено явлением координационной полимерии. Интересно заметить, что, в то время как Дрю на этом основании вообще отрицал возможность геометрической изомерии у комплексов палладия, А. А. Гринберг, убежденный в существовании изомерии, направил усилия к тому, чтобы ее обнаружить. Вся совокупность свойств мономерных палладодиаминов, описанных к тому времени, явно указывала на то, что они имеют *транс*-конфигурацию. А. А. Гринберг поставил перед собой задачу синтезировать недостающие *цис*-изомеры. С помощью методики, применяемой для синтеза *цис*-платодиаминов, ему удалось получить ряд комплексов типа *цис*- $[PdA_2X_2]$ . Плоскостную конфигурацию комплексов палладия (II) можно было считать доказанной. Это исследование А. А. Гринберг выполнил совместно со своим молодым сотрудником В. М. Шульманом,<sup>5</sup> поступившим в Платиновый институт в 1932 г. в качестве лаборанта.

В 1930 г. А. Гантч и Ф. Розенблатт [47] взамен не согласующейся с опытом (в частности, с фактом существования изомеров  $[Pt(NH_3)_2Pu_2]^{2+}$  тетраэдрической мо-

<sup>5</sup> Валентин Михайлович Шульман (1908—1970) — впоследствии доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института неорганической химии СО АН СССР.

дели тетраминовых комплексов платины (II) предложили октаэдрическую. Признавая плоскостное строение плато-диамминов (см. выше), они изображали генетическую связь между изомерами  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и соответствующими смешанными тетраминами платины (IV) с помощью следующих уравнений:



«Тетраминовые соли двухвалентной платины имеют, следовательно, такую же конфигурацию, как и соли четырехвалентной платины», — писали они ([47], стр. 244). Обосновывая свою точку зрения, Гантч и Розенблатт ссылались на ряд описанных в литературе соединений, в которых платина (II) якобы проявляет координационное число 6, в частности на основании Александра, которому приписывали тогда формулу  $[\text{Pt}(\text{NN}_2\text{OH})_4(\text{OH})_2]$ , и на синтезированные Чугаевым и Лебединским «аномальные аммиачно-нитрильные комплексы» типа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ . Мнение об октаэдрическом строении основания Александра и аммиачно-нитрильных комплексов разделял, между прочим, и Пфейффер [1]. В работе «Новейшее развитие стереохимии», опубликованной в качестве дополнительной главы к русскому изданию книги Вернера [1], А. А. Гринберг писал: «Все указываемые авторами случаи, где двухвалентная платина проявляет координационное число шесть, отнюдь не являются бесспорными. Это относится как к тетрагидроксиламиновому основанию, так и к ацетонитрильным комплексам Чугаева и Лебединского». Впоследствии А. А. Гринберг не раз возвращался к обсуждению этих случаев. В 1956 г. он (совместно с А. И. Стеценко [48]) предложил объяснение слабых основных свойств основания Александра, согласующееся с нормальной координационной формулой  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$ . Казавшийся необычным состав аммиачно-нитрильных комплексов был

объяснен А. А. Гринбергом и М. И. Гильденгершелем в 1951 г. [49] на основе «амидиновой гипотезы»: аммиак, взаимодействуя с координированным нитрилом, образует амидин  $R-C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH \end{matrix}$ . В соответствии с этой гипотезой

комплексы Чугаева и Лебединского описываются формулами типа  $[Pt(NH_3)_2(\text{амидин})_2]$ , в которых амидин монодентатен, и центральный атом проявляет координационное число 4. Спустя десять лет предположение о внутрисферном образовании амидинов получило экспериментальное подтверждение в спектроскопических работах Ю. Я. Харитоновой, Ни Цзя-цзяня и А. В. Бабаевой [50].

Полемизуя с Гантчем и Розенблаттом по вопросу о строении тетраамминплатохлорида, А. А. Гринберг высказывает соображения, важные для характеристики его научной методологии: «Основания изложенной теории безусловно шатки. Если теперь обратиться к ее следствиям, то надо отметить, что прежде всего нарушается *строительность систематики комплексных соединений двухвалентной платины* (курсив наш, — Авт.) Тетраамминам приписывается совершенно изолированное положение, ибо ни триаммины, ни диаммины, ни моноаммины, ни платиниты не могут быть сформулированы на основе изложенной концепции» ([1], стр. 414). Эти слова показывают, что стройная систематика Вернера была для А. А. Гринберга не просто удобным средством классификации, но отражением объективной закономерности природы. В то время как некоторые исследователи были готовы на основании результатов одного какого-нибудь опыта отвергнуть теорию в целом, А. А. Гринберг склонен был скорее поставить под сомнение единичный факт, чем систему, обобщающую огромное число фактов. «Можно не сомневаться в том, что координационное число, присущее тому или иному химическому элементу в определенном состоянии, не в меньшей степени характеризует его химическое поведение, нежели цифра валентности», — говорил А. А. Гринберг в цитированном выше докладе ([32], стр. 216).

Последующее развитие координационной химии позволяет еще полнее оценить значение работ А. А. Гринберга, направленных на обоснование плоскостной структуры соединений платины (II) и палладия (II). Химия плоских квадратных комплексов с  $d^8$  формальной кон-

фигурацией центрального атома относится к числу наиболее бурно развивающихся областей современной координационной химии. К этому типу соединений принадлежат комплексы родия (I), иридия (I), палладия (II), платины (II), содержащие в качестве лигандов алкены и алкины, карбонильную группу, третичные фосфины, гидрид-ион, алкильные, арильные и  $\pi$ -аллильные группы. Интерес к этим соединениям обусловлен их высокой реакционной способностью, многообразными и в перспективе практически важными каталитическими свойствами. Исследования А. А. Гринберга несомненно представляют собой важный этап на пути к новейшим успехам химии плоских четырехкоординационных комплексов металлов VIII группы. Можно заметить, что наиболее характерные черты химического поведения этих комплексов связаны с их координационной ненасыщенностью, обеспечивающей их склонность к реакциям присоединения, окислительного присоединения, бимолекулярного замещения лигандов. Здесь, как это часто бывает в химии, «несовершенство» конфигурации влечет за собой способность к превращениям. Таким образом, самые интересные и многообещающие аспекты химии этих соединений оказались следствием именно тех особенностей их строения, которые получили окончательное подтверждение в трудах А. А. Гринберга.

Занимаясь стереохимией платодиаминов, А. А. Гринберг столкнулся с новыми интересными свойствами малоизученного тогда лиганда — гликоколя. Исследование комплексов платины с гликоколем и другими аминокислотами превратилось в дальнейшем в самостоятельное и плодотворное научное направление. Выдающийся вклад в развитие этого направления внес Л. М. Волштейн.<sup>6</sup> Первые работы были начаты им в 1933 г. в 1-м Ленинградском медицинском институте, на кафедре неорганической и аналитической химии, которую А. А. Гринберг принял от Ю. С. Залькинды. «Я сохранил почти весь штат кафедры. . . — рассказывал А. А. Гринберг ([3], стр. 156), — лишь дополнил его несколькими новыми лицами. Здесь должны быть упомянуты имена Ф. М. Филинова, В. Н. Лаврентьева и Н. Н. Кац (с 1935 г.)». Далее Александр Абрамович называет Б. В. Птицына и Л. М. Вол-

<sup>6</sup> Лев Моисеевич Волштейн (род. 1904 г.) — доктор химических наук, профессор, ныне заведующий кафедрой неорганической химии Новосибирского государственного университета.

штейна. Таким было, по его выражению, «основное ядро химиков-комплексников, работавших в 1-м ЛМИ». Профессор Л. М. Волштейн вспоминает: «Летом 1924 года в Алуште я познакомился с Ильей Ильичом Черняевым. Однажды, уже осенью, когда я пришел к нему в университетскую лабораторию, он познакомил меня с Александром Абрамовичем. Помню первое впечатление: худощавый, подвижный, выше среднего роста, с живыми хитрыми глазами. В последующие годы мы изредка встречались, иногда разговаривали по телефону. Меня очень привлекали работы Александра Абрамовича, и когда в июне 1933 года он, впервые пригласив меня домой, предложил мне тему, я с удовольствием принял его предложение. Я работал тогда в Политехническом институте, а в свободное время приезжал на кафедру Александра Абрамовича в Медицинский институт. Кабинет заведующего состоял из двух комнат; в одной из них мы с Борисом Владимировичем Птицыным занимали по полстола. Часто ставили опыты вместе с Александром Абрамовичем. Иногда вместе титровали и, случалось, вместе декламировали „титровали — веселились, рассчитали — прослезились“. Работа шла хорошо, атмосфера в лаборатории была и деловой, и веселой. Все работали с подъемом, засиживались до позднего вечера. Часов до девяти работали, потом долго сидели за чаем.

Оборудования было мало; когда возникала необходимость в измерении рН, мы с Александром Абрамовичем брали растворы и вместе отправлялись в Механобр, где в то время работал В. М. Шульман. Очень хорошо помню один эпизод. Это было в мае 1934 г.; я пришел в лабораторию вечером. Подкислив раствор, полученный действием нейтрализованного щелочью гликоколя на платинит, я неожиданно выделил некое белое вещество, анализ которого меня озадачил: содержание платины оказалось необычайно низким. Я повторил анализ, потом заново получил вещество и проанализировал его. Результаты повторились. Тем временем наступило утро. Вернувшись домой, я едва дождался девяти часов (это было воскресенье) и позвонил Александру Абрамовичу. Он с интересом выслушал меня, задал несколько вопросов и велел немедленно идти спать. Однако спустя полчаса, когда я уже заснул, зазвонил телефон. Александр Абрамович радостно сказал мне, что он понял, в чем дело».

Соединение, полученное Л. М. Волштейном, имело состав  $[\text{Pt}(\text{Gln})_2\text{Gl}_2]$ . Этот комплекс, содержащий обе возможные формы монодентатно связанного гликокола, представлял интерес в целом ряде отношений. Во-первых, он принадлежал к тогда еще новому для координационной химии классу тетраминов-неэлектролитов, первый представитель которого  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Gl}_2]$  был описан незадолго до того А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным. Во-вторых,  $[\text{Pt}(\text{Gln})_2\text{Gl}_2]$  является членом своеобразного переходного ряда, все взаимные превращения внутри которого сводятся к протолитическим процессам. Крайние члены этого ряда  $[\text{Pt}(\text{Gln})_4]^{2+}$  и  $[\text{PtGl}_4]^{2-}$  в виде соответствующих солей были выделены и охарактеризованы А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном. В-третьих, в связи со своеобразным составом соединения возник вопрос о локализации в его молекуле кислотных атомов водорода и, следовательно, о возможности его существования в виде двух геометрически изомерных форм.<sup>7</sup>

Результаты изучения комплексов платины (II) с гликоколом и аланином были опубликованы в 1935—1937 гг. В послевоенные годы исследование было распространено и на другие аминокислоты — двухосновные (глутаминовая), серусодержащие (цистин, цистеин), ароматические (изомерные аминокислоты). Эти работы под руководством А. А. Гринберга выполняла Н. Н. Кац — сотрудник ленинградской группы ИОНХа. В 50-х годах исследования по химии комплексов платины (II) с разнообразными аминокислотами продолжались Л. М. Волштейном и его учениками в Днепропетровском политехническом институте. В настоящее время они успешно развиваются на кафедре неорганической химии Новосибирского университета.

На протяжении многих лет А. А. Гринберга увлекала также задача получения геометрически изомерных комплексов платины (IV) с аминокислотами. Первые синтезы были осуществлены им в 1941 г. [52, 53]. Эти исследования в сочетании с результатами 60-х годов (см. стр. 51,

---

<sup>7</sup> Значительно позднее (в 1963 г.) на основе данных ИК-спектроскопии было показано [51], что в твердом  $[\text{Pt}(\text{Gln})_2\text{Gl}_2]$  каждый из атомов водорода симметрично связан с двумя карбоксилатными группами, так же как в «кислых ацетатах» щелочных металлов.

53) позволили получить четыре изомера  $[PtCl_2Cl_2]$  из пяти, предсказываемых координационной теорией.

\* \* \*

Новую главу в химии изомерных соединений платины открыли исследования А. А. Гринберга, посвященные комплексам с фосфорсодержащими лигандами. В последние 10—15 лет замещенные фосфины и эфиры фосфористой кислоты стали едва ли не самыми популярными лигандами. В начале 40-х годов, когда А. А. Гринберг приступил к систематической разработке этой области, она была еще почти нетронутой.<sup>8</sup> Соединения фосфора уже и раньше привлекали его внимание: из работ Йенсена как будто следовало, что триэтилфосфиновые комплексы не подчиняются некоторым закономерностям, казавшимся общими для производных платины (II).

Экспериментальное изучение комплексов с фосфорсодержащими лигандами А. А. Гринберг начал в 1942 г. в Казани. В начале Великой Отечественной войны Ленинградский технологический институт был эвакуирован в Казань и вошел в состав Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова. «Казанцы тепло и радушно встретили своих коллег. По единодушному мнению эвакуированных, казанцы проявили максимум внимательности, организованности и порядка» ([54], стр. 45). Родственные кафедры обоих институтов объединились, преподаватели ЛТИ с семьями разместились тут же, в помещениях кафедр. Вскоре А. А. Гринберг занял должность заведующего кафедрой неорганической химии. Почти сразу по приезде Александр Абрамович включился в работу по оборонной тематике, которую вел совместно с проф. Николаем Николаевичем Качаловым, ставшим с тех пор одним из его ближайших друзей. К работе были привлечены ассистент кафедры А. Д. Троицкая<sup>9</sup> и лекционный ассистент З. Ф. Орлова. «Александр Абрамович и Николай Николаевич, — вспоминает А. Д. Троицкая, —

<sup>8</sup> В качестве своих предшественников А. А. Гринберг мог назвать лишь Шютценбергера (1872 г.), Розенгейма (1903—1905 гг.) и Йенсена, опубликовавшего несколько статей в 1935—1936 гг.

<sup>9</sup> Августа Дмитриевна Троицкая — ныне доктор химических наук, профессор Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.

буквально горели на работе, увлекая и нас. Из лаборатории мы все уходили очень поздно, хотя условия были очень трудные, самое страшное — холод. Сотрудников часто направляли на разные работы: уборку урожая, разгрузку барж на Волге, дежурство в госпиталях. Но благодаря энтузиазму, неутомимости, вере в успех, неиссякаемому юмору своих руководителей мы меньше ощущали тяготы второго военного года. Александр Абрамович не имел отдельного кабинета. С утра и до позднего вечера он находился в общей лаборатории — просторной комнате с двумя окнами, но без вытяжного шкафа. Посреди комнаты стоял огромный стол ( $2 \times 4$  метра), за которым часто сидел Александр Абрамович, находясь, таким образом, в центре всего происходившего. Он почему-то предпочитал этот стол, а не письменный, стоявший у окна. Мы стали замечать между тем, что Александр Абрамович еще над чем-то работает — как мы говорили, „ворожит“. Позднее узнали, что он начал исследовать взаимодействие водного раствора хлороплатинита калия с триэтилфосфитом. Сейчас, оглядываясь на те дни, я понимаю, что при любых условиях главным в жизни Александра Абрамовича была исследовательская работа, изучение химии комплексных соединений.

На выбор нового направления повлияло общение с академиком А. Е. Арбузовым, изучавшим органические соединения фосфора, в том числе производные фосфористой кислоты. Соединения, которые Александр Абрамович получил при взаимодействии платинита с триэтилфосфитом, он дал мне проанализировать. Позднее, когда я была уже в аспирантуре у Александра Абрамовича, исследование таких соединений стало темой моей кандидатской диссертации.

В 1943 г., кроме Химико-технологического института, Александр Абрамович работал еще и в Казанском университете, и в Радиевом институте, который был также эвакуирован в Казань. В нашей лаборатории он стал бывать реже. Обычно заходил утром, спрашивал, что мы намерены делать, а вечером интересовался результатами дня.

Александр Абрамович решил привлечь к исследованию наших комплексов измерения дипольных моментов. Вместе со мной он ходил учиться новому делу в институт имени Буглéroва, в лабораторию проф. Б. А. Арбузова. Измерения мы могли проводить только ночью, после 23

часов, когда прекращались резкие колебания напряжений в сети. Мы с Зоей Алексеевной Разумовой (поступившей в аспирантуру в 1943 г.) боялись ходить ночью по затемненному городу. Александр Абрамович всегда нас сопровождал. После измерений Александр Абрамович тут же производил расчеты — откладывать на завтра у него не хватало терпения. Когда дипольный момент подтверждал выводы из химических данных, он радовался, как ребенок, получивший новую игрушку».

Несмотря на невероятную занятость Александра Абрамовича и на тяжелые условия жизни, исследование комплексных соединений платины с триэтилфосфитом и диэтилфосфористой кислотой (совместно с А. Д. Троицкой), а также с триэтилфосфином (с З. А. Разумовой) развивалось успешно. Основные результаты этих работ были доложены А. А. Гринбергом на III Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений [55], собравшемся в Москве еще до окончания войны. А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая показали применимость к изомерным соединениям  $[PtL_2X_2]$ , где L — фосфорсодержащий лиганд, обычных химических методов определения конфигурации и подтвердили выводы, сделанные Иенсеном на основании величин дипольных моментов. Выяснилось, что триэтилфосфиновые комплексы, которым Иенсен [56] приписал *цис*-строение, легко растворяются в водном этилендиаmine, в то время как на изомерные им соединения этилендиамин не действует. Попытка использовать тиомочевинную реакцию Курнакова, напротив, привела к неожиданным результатам: *цис*- $[Pt(PEt_3)_2X_2]$  взамен тетра тиомочевинных производных дали смешанные комплексы  $[Pt(PEt_3)_2(Thio)_2]X_2$ . В реакции с водным аммиаком изомеры  $[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$  ведут себя так же, как при взаимодействии с этилендиамином: *цис*-изомер легко растворяется, образуя смешанный комплекс тетраминового типа; *транс*-изомер в реакцию практически не вступает. Его удалось перевести в тетрамин лишь при пропускании газообразного аммиака через спиртовой раствор комплекса. Действие соляной кислоты на смешанные тетрамины, содержащие триэтилфосфин, во всех случаях приводит к образованию *цис*- $[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$  — необычное для химии платины (II) превращение комплексов *транс*-строения в *цис*-изомеры.

Совокупность экспериментальных результатов А. А. Гринберга в сочетании с данными Иенсена, обнаружившего аномальное расщепление  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]\text{Cl}_2$  соляной кислотой, свидетельствовала о том, что, по словам А. А. Гринберга, «на производных триэтилфосфина наблюдается инверсия всех закономерностей, установленных на соединениях двухвалентной платины с аммиаком и аминами, а именно: а) закономерности Пейроне; б) закономерности Иергенсена; в) закономерности Курнакова. К тому же вместо привычной изомеризации *цис*-соединений в *транс*-формы мы имеем обратное явление» ([55], стр. 258).

Обсуждая возможные причины особого поведения комплексов, содержащих тиоэферы и третичные фосфины, Иенсен [56] выдвинул предположение, что закономерности Пейроне и Иергенсена соблюдаются лишь для комплексов с незамещенными или однозамещенными молекулами (аммиак, первичные амины), тогда как в случае полностью замещенных лигандов (вторичные сульфиды, третичные фосфины) эти закономерности должны нарушаться. Неудовлетворительность такого объяснения была для А. А. Гринберга очевидна. В своем докладе ([55], стр. 254) он говорил: «Уже в 1940 г. при составлении монографии „Введение в химию комплексных соединений“, опубликование которой задержалось из-за войны, один из нас глубже проанализировал следствия, вытекающие из теории *транс*-влияния, и пришел к выводу, что закономерности образования и реагирования платосолей, установленные на примере аммиаков и аминатов, не имеют абсолютного характера, но что применимость или неприменимость их к каждому частному случаю зависит от соотношения величин *транс*-влияния групп, находящихся в исходном комплексе, и групп, вновь вступающих в комплекс». Для объяснения всех «аномалий», наблюдающихся в химии комплексов платины с лигандами, содержащими серу и фосфор, оказалось достаточным одно допущение: эти лиганды характеризуются сильным *транс*-влиянием. Вывод А. А. Гринберга о высоком *транс*-влиянии фосфорсодержащих лигандов был чрезвычайно существенным для дальнейшего развития представлений о взаимном влиянии координированных групп.

После отъезда А. А. Гринберга из Казани работы по химии комплексов платиновых металлов в Казань

ском химико-технологическом институте продолжались А. Д. Троицкой и ее учениками. А. А. Гринберг не терял связь с казанскими комплексниками и живо интересовался ходом их исследований. Богатый экспериментальный материал, накопленный за последние годы, был обобщен А. Д. Троицкой в ее докладе на одном из мемориальных Гринберговских чтений в Ленинграде.

О роли А. А. Гринберга в развитии одной из старейших химических школ России пишет Г. С. Воздвиженский в книге «Страницы из истории Казанской химической школы» [57].

\* \* \*

Возможность получения и исследования изомерных соединений платины обусловлена их относительной инертностью, препятствующей самопроизвольному превращению термодинамически менее устойчивых форм в более устойчивые. Все же в некоторых случаях А. А. Гринбергу удалось осуществить частичную изомеризацию хлорида Пейроне в хлорид второго основания Рейзе в присутствии катализаторов — платиновой черни [58] и активированного угля [59]. При изучении различных явлений, связанных с геометрической изомерией комплексных соединений, А. А. Гринберг применял богатый арсенал методов определения конфигурации. Многие из этих методов были разработаны им самим. Помимо упомянутого метода, основанного на использовании циклообразующих лигандов, здесь должны быть названы:

1) реакция с иодидом калия в присутствии фенолфталеина, позволяющая обнаруживать *цис*-диамины платины (II) [60];

2) использование различной растворимости *цис*- и *транс*-диаминов платины в растворах электролитов — «новый физико-химический подход к определению конфигурации платосолей» ([61], стр. 99);

3) разделение продуктов взаимодействия изомерных диаминов платины (II) с тиомочевинной, основанное на различной растворимости сульфатов  $[Pt(\text{Thio})_4]\text{SO}_4$  и  $[Pt(\text{Thio})_2(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$  [62]; этот метод позволяет количественно определять изомерные диамины в их смесях;

4) бромирование продуктов взаимодействия изомерных диаминов платины (II) с тиомочевинной [62], даю-

ще возможность количественно определять *транс*-диамин в смеси изомеров.

Важным видом изомерии комплексных соединений является координационная полимерия. Вопрос о полимерной или мономерной природе некоторых соединений платины и палладия не раз оказывался в центре принципиальных стереохимических дискуссий, упоминавшихся в начале этой главы, А. А. Гринберг, который был активным участником этих дискуссий, ясно видел необходимость разработки методов определения строения координационных полимеров. Наряду с окислительно-восстановительным титрованием (см. стр. 55) он совместно с Г. А. Шагисултановой и Л. Е. Никольской предложил еще один оригинальный физико-химический метод изучения полимерии, основанный на применении ионитов [63].

## Глава IV

К началу 30-х годов в жизни А. А. Гринберга наступил новый этап. Его научные взгляды приобрели определенность и широту, выработался оригинальный исследовательский стиль. Пришло признание, появились ученики, составившие ядро будущей школы. Успешными оказались первые шаги на педагогическом поприще. Настала пора зрелости. Это были счастливые годы: неутомимый труд, творческое дерзание, действенность человека, верящего в свои силы. Жизнь награждала его удачами, удачи умножали энергию. Работа спорилась и приносила радость. Ширился круг друзей. В 1928 г. Александр Абрамович женился. Брак был счастливым. Варвара Борисовна на всю жизнь стала верным и заботливым другом, первым советчиком.

А. А. Гринберг, продолжавший работать в Платиновом институте, был уже в это время одним из наиболее авторитетных его сотрудников. В сферу его интересов органически входило все, чем жил институт, в частности и задачи прикладного характера. Разворачивавшаяся индустриализация выдвигала первоочередную задачу: разведать, учесть и использовать богатства недр огромной страны. Начиная с 1925 г. Платиновый институт ежегодно направлял своих сотрудников на Урал, а с 1928 г. были введены более разносторонние по своим задачам «химические экспедиции» на различные предприятия, добывающие и перерабатывающие драгоценные металлы и их руды. Летом 1931 г. в такой экспедиции принял участие А. А. Гринберг (вместе с О. Е. Звягинцевым и В. В. Лебединским). В отчете об экспедиции ([64], стр. 35) говорится: «Экспедиция 1931 г. имела своим объектом изучения три промышленных предприятия: Государственный

аффинажный завод в Свердловске, Риддерский свинцово-цинковый комбинат (Алтай) и Кыштымский меднолитейный завод. В экспедиции принимали участие три старших химика института. Средства экспедиции составляли суммы, ассигнованные Академией наук и Цветметзолотом». На Свердловском заводе участники экспедиции детально изучили ряд технологических процессов и внесли в них важные усовершенствования. «12 и 17 августа, — сообщается в отчете ([64], стр. 37), — на заводе состоялись технические совещания... на которых член экспедиции проф. А. А. Гринберг в кратких чертах обрисовал главные работы Платинового института в области химии платиновых металлов за последние годы и их значение и место среди работ по неорганической химии вообще».

Чрезвычайно плодотворной оказалась поездка в Риддер (так до 1939 г. назывался город Лениногорск). Риддерские месторождения сульфидных полиметаллических руд до революции принадлежали английскому концессионеру Уркварту. В 1922 г. Совет Народных Комиссаров отклонил предложение англичан о продлении срока концессии, и рудники стали безраздельной собственностью Советского государства. Предпринимая изучение риддерского и других подобных месторождений, Платиновый институт ставил перед собой задачу выявления и учета запасов платины и ее спутников, содержащихся в сернистых рудах цветных металлов. Участники экспедиции 1931 г. вернулись в Ленинград с увесистыми пробами руд, концентратов, основных продуктов и отходов производства. После ряда химических операций, приводивших к отделению цинка, свинца, железа, пробы подвергались спектрографическому анализу на большом кварцевом спектрографе Государственного оптического института (ныне им. С. И. Вавилова). Результаты этой большой работы описаны в статье ([65], стр. 196): «На примере риддерской руды, — писали авторы, — установлено присутствие платины и палладия в сульфидных полиметаллических образованиях гидротермального происхождения. Последующие работы над рудами Закавказья, Северного Кавказа и других подтвердили наш вывод». Исследование, однако, принесло и другие, выходящие за пределы первоначальных задач, но не менее ценные результаты. «Основываясь на аналогии риддерских руд с американскими галлийсодержащими рудами, А. А. Гринберг пред-

ложил исследовать риддерские руды на галлий. С целью выяснить картину нахождения галлия и его распределения в промышленной обработке руд были взяты пробы следующих материалов: цинкового и свинцового концентратов, флотационных хвостов, электролитического шлама, электролитического цинка (металла), раймовки и др.» ([65], стр. 199). Детальное изучение этих проб, проведенное в Ленинграде, показало, что риддерская руда действительно содержит галлий. «Химическая экспедиция» Платиногового института внесла существенный вклад в практическую геохимию и металлургию рассеянных элементов.

\* \* \*

Наиболее ярким и впечатляющим проявлением творческой активности А. А. Гринберга в начале 30-х годов была серия работ, посвященных окислительно-восстановительным свойствам комплексных соединений.

Попытка проследить предысторию этих исследований приводит к классической работе Л. А. Чугаева «О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины» [15], которая, как уже указывалось, положила начало также и изучению кислотно-основных свойств аммиачных комплексов. Для получения гидроксопентамина Л. А. Чугаев использовал реакцию окисления хлорида Пейроне озонем в присутствии аммиака и карбоната аммония. В ряде последующих работ Л. А. Чугаев и его ученики (В. Г. Хлопин, И. И. Черняев) продолжали интенсивное изучение взаимодействия соединений платины (II) с различными окислителями: перекисью водорода, персульфатом, кислородом, азотной кислотой. В частности, Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин [66] установили, что соединения платины (II) при окислении перекисью водорода превращаются в дигидроксопроизводные платины (IV).

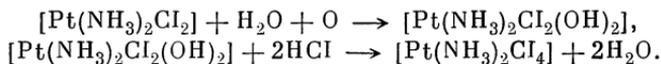
Авторы проводили параллель между этой реакцией и образованием гликолей при окислении олефинов перманганатом калия (реакция Вагнера). Заинтересовавшись этими работами, А. А. Гринберг первоначально поставил перед собой скромную задачу: «...мы решили поставить опыты с целью убедиться, нельзя ли, не ограничиваясь аналогией, действительно попробовать применимость реакции Вагнера к соединениям двухвалентной платины» ([67], стр. 77). К этой работе А. А. Гринберг привлек

Б. В. Птицына. Руководитель и ученик, равно захваченные работой, проводили ежедневно по 10—12 часов у лабораторного стола в тесном помещении Платинового института в Волховском переулке. Результаты множества титрований, огромной синтетической и аналитической работы послужили материалом для статьи, опубликованной в 1933 г. Под непритязательным заголовком «О титровании соединений двухвалентной платины перманганатом калия» [67] скрывается поразительное богатство фактов, обобщений, идей. Здесь следует дать хотя бы краткое изложение основных моментов этой замечательной работы, поскольку с ее содержанием генетически связано едва ли не все, что было впоследствии сделано в этой области А. А. Гринбергом и его учениками.

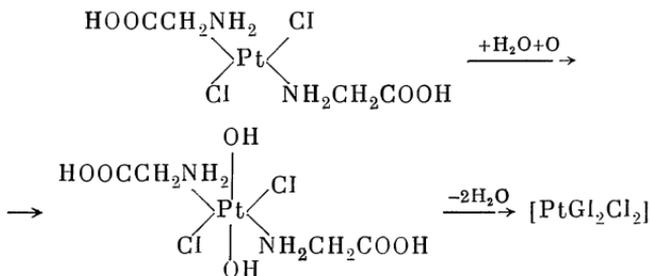
1. Реакция Вагнера действительно приложима к соединениям платины (II). При действии перманганата многие соединения платины (II) — тетрахлороплатинит, изомерные диаммины, гликоколяты — превращаются в соответствующие дигидроксопроизводные платины (IV).

2. Титрование перманганатом может быть использовано для количественного определения платины (II) и иридия (III). Объемный метод удобен, точен, применим в присутствии палладия (II) и родия (III).

3. Окисление перманганатом открывает удобный путь получения различных комплексов платины (IV) из соединений платины (II). Так, из хлорида Пейроне легко может быть получена соль Клеве:



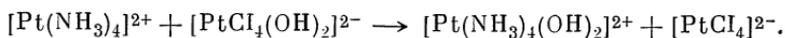
Другой пример — окисление гликоколевых производных, полученных А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным раньше [43]:



4. Способность комплексов платины (II) к окислению перманганатом зависит от природы групп, связанных с атомом платины. Окисление комплексных ионов затрудняется в последовательности



5. Соединения платины (IV) могут выступать в качестве окислителей по отношению к соединениям платины (II). Этот неожиданный по тем временам вывод был сделан на основании следующего опыта. К окисленному перманганатом (в сернокислом растворе) хлороплатиниту калия был добавлен хлорид тетрааммина платины (II). При этом вместо продукта сочетания ионов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{-}$ , содержащихся в исходных веществах, т. е. соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ , в осадок выпала зеленая соль Магнуса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ . Это свидетельствовало о присутствии в растворе тетрахлороплатинит-иона, который мог образоваться только за счет восстановления аниона  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ . А. А. Гринберг и Б. В. Птицын описали эту окислительно-восстановительную реакцию между соединениями платины (II) и платины (IV) как «миграционный» процесс, связанный с переносом двух гидроксильных групп:



6. В некоторых случаях при действии перманганата на комплексы платины (II) наряду с центральным атомом окисляются также и лиганды. Связанный с этим повышенный расход окислителя был обнаружен при окислении соединений с гликолем и пиридином.

Интересно и поучительно, что многие мысли, высказанные в этой статье, оказались впоследствии активными точками роста, породили серии важных исследований.

**Аналитические работы.** «...найденная нами реакция может сыграть значительную роль в дальнейшей разработке методики анализа платиновых металлов», «...предлагаемый метод вполне допускает потенциометрическое видоизменение титрования».

Возможности использования окислительно-восстановительного титрования для анализа платиновых металлов

значительно расширились с внедрением потенциометрического метода. Вскоре А. А. Гринберг и Б. В. Птицын нашли условия анализа смеси, содержащей соединения платины (II) и иридия (III) [68, 69]. Успешными оказались также попытки определения иридия (IV) с помощью восстановителей: ферроцианида (А. А. Гринберг, Ю. Л. Михелис [70], 1936 г.), соли Мора (А. А. Гринберг, Н. Н. Кац [71], 1938 г.). А. А. Гринберг, Б. В. Птицын и Е. А. Максимюк предложили метод определения платины (IV) и иридия (IV) при совместном присутствии путем купрометрического титрования ([72, 73], 1946 г.). Позднее были разработаны также методики определения платины и иридия в присутствии железа (А. А. Гринберг, Е. А. Максимюк, Н. Б. Карпенко, А. И. Доброборская [74, 75]). Объемные методы определения платины и ее спутников прочно вошли в аналитическую практику промышленных предприятий и исследовательских лабораторий.

**Синтез новых соединений.** *«В препаративном отношении описываемая реакция заслуживает большого внимания. Она дает возможность легко и гладко готовить различные соединения четырехвалентной платины...».*

Наиболее интересным примером использования реакций окисления соединений платины (II) в препаративных целях является синтез многочисленных комплексов платины (IV) с гликоколом, выполненный Юань Кан (аспиранткой из Китайской Народной Республики) под руководством А. А. Гринберга [76, 77]. К числу впервые синтезированных соединений относятся не описанные до того времени изомеры  $[PtGl_2Cl_2]$ , своеобразный комплекс-неэлектролит  $[PtGl_4] \cdot 2H_2O$ , катионный комплекс  $[PtGl_3]Cl$ . В качестве окислителя при этих синтезах применялась перекись водорода.

В 1943 г. А. А. Гринберг и Ю. Л. Михелис [78] опубликовали изящный метод синтеза моногидроксопроизводных платины (IV), например *цис*- и *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_3OH]$ , основанный на окислении комплексов платины (II) хлорноватистой кислотой.

**Окислительно-восстановительные потенциалы** *«...следует отметить обнаруженный нами любопытный факт, а именно, что атом двухвалентной платины окисляется более или менее легко в зависимости от природы групп*

или радикалов, с ним связанных»; «...мы получаем следующую ряд комплексных платиновых ионов в порядке уменьшающейся легкости их окисления:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} > > [\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ . Мы надеемся, что в дальнейшем нам удастся конкретизировать этот ряд с помощью определения соответствующих окислительных потенциалов».

В 1937 г. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын и В. Н. Лаврентьев [79] опубликовали результаты определения окислительно-восстановительных потенциалов систем  $[\text{PtX}_4]^{2-} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{PtX}_6]^{2-} + 2e$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{I}$ ). В последующие годы были измерены потенциалы комплексных аммиакатов платины (совместно с В. Н. Лаврентьевым и Б. В. Птицыным [80], 1940 г.), соединений платины с алифатическими аминами и гликоколем (совместно с В. Н. Лаврентьевым [81], 1942 г.), а также галогенидных комплексов палладия и иридия (совместно с А. Ш. Шамсиевым [82], 1942 г.). Суммируя основные результаты этих исследований, А. А. Гринберг ([83], стр. 399) отмечал, что окислительно-восстановительные потенциалы систем уменьшаются: 1) для галогенидных комплексов — при переходе от хлоридов к бромидам и затем к иодидам; 2) для аммиачно-галогенидных комплексов — по мере накопления в координационной сфере молекул аммиака; 3) для структурноподобных комплексов с различными аминами — с увеличением прочности связи металл—амин. Все эти различия допускают единую формулировку, вытекающую из требований термодинамики: чем сильнее различаются константы устойчивости комплекса платины (IV) и его восстановленной формы — комплекса платины (II), тем ниже нормальный окислительно-восстановительный потенциал соответствующей пары.

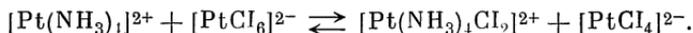
Обсуждая возможный механизм установления окислительно-восстановительных равновесий, А. А. Гринберг рассматривал три возможные пути: 1) при участии свободных ионов металла (концепция Михаэлиса); 2) при участии свободных галогенов, образующихся в результате внутрисферного окислительно-восстановительного процесса  $[\text{PtX}_6]^{2-} \rightleftharpoons [\text{PtX}_4]^{2-} + \text{X}_2$ ; 3) при непосредственном участии комплексных ионов. Первый путь для комплексов платины, отличающихся высокой прочностью и

инертностью, практически невероятен. Возможность второго пути А. А. Гринберг допускал лишь для иодокомплексов, в растворах которых свободный иод присутствует в заметных количествах. Наиболее вероятным в общем случае является возникновение потенциала с участием комплексных ионов как таковых. А. А. Гринберг предложил конкретную модель электронного обмена между поверхностью электрода и октаэдрическим комплексом  $[MX_6]^{2-}$ , основанную на представлении о пульсации электронной плотности. Позднее (1954 г.) такая пульсация была обнаружена экспериментально [84] на примере иона  $[IrCl_6]^{2-}$  ([83], стр. 411).

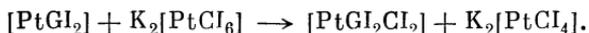
Открытый А. А. Гринбергом факт зависимости окислительно-восстановительных потенциалов комплексов от состава координационной сферы лег в основу принципиально нового метода определения строения комплексных соединений. Анализ кривых потенциометрического титрования координационных полимеров состава  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  позволил А. А. Гринбергу и Н. Н. Кац [85] получить однозначное физико-химическое подтверждение формул, предложенных для этих соединений еще Вернером.

**Окисление комплексов платины (II) комплексами платины (IV)** «... факт миграции гидроксидов от иона дигидроксоплатината к иону  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  можно считать доказанным».

Изучение окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся миграцией лигандов, А. А. Гринберг продолжал в совместных работах с Ф. М. Филиновым. В работе [86], опубликованной в 1937 г., они с помощью ряда тонких экспериментов убедились в реальности окислительно-восстановительных взаимодействий между соединениями платины (II) и платины (IV). Такое взаимодействие было четко установлено на примере обратимой реакции с миграцией ионов хлора:

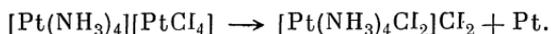


Вскоре выяснилось, что окислительно-восстановительные реакции, связанные с миграцией лигандов, распространены в химии платины чрезвычайно широко. В частности, можно упомянуть о реакции окисления глицолятов платины (II) гексахлороплатинатом калия [87]:

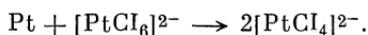


Изучение таких реакций развивалось параллельно с измерением окислительно-восстановительных потенциалов. Физико-химические и препаративно-синтетические исследования дополняли и стимулировали друг друга.

**Окислительно-восстановительное взаимодействие между комплексами платины (II).** Возможность таких реакций не вытекает непосредственно из содержания статьи 1933 г. Их исследование было выполнено А. А. Гринбергом (совместно с М. И. Гельфманом [88]) в начале 60-х годов, после того как были накоплены потенциометрические данные, относящиеся к системам  $[\text{PtX}_4]^{2-}/\text{Pt}(0)$ . Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов этих систем с потенциалами систем  $\text{Pt}(\text{IV})/\text{Pt}(\text{II})$  позволило авторам предсказать возможность взаимодействия между комплексами платины (II), различающимися только природой лигандов. Как и ожидалось, нагревание соли Магнуса в кислом растворе привело к ее превращению в соль Гро и металлическую платину:



В связи с этим результатом должна быть упомянута более ранняя (1953 г.) работа «К вопросу о механизме получения хлороплатинита калия из хлороплатината» [89], в которой А. А. Гринберг показал, что хлороплатинат окисляет платиновую чернь:



Сопоставление этих двух реакций, которые могут быть описаны общей схемой  $\text{Pt}(0) + \text{Pt}(\text{IV}) \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{II}) + \text{Pt}(\text{II})$ , ярко иллюстрирует влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные свойства комплексов.

В 60-х годах под руководством А. А. Гринберга аспирант из Индии С. Ч. Дхара измерил окислительно-восстановительные потенциалы ряда систем, состоящих из комплексов платины с различными аминами, и на основе полученных данных осуществил окислительно-восстановительные реакции типа  $\text{Pt}(\text{II}) + \text{Pt}(\text{IV})$ , а также  $\text{Pt}(\text{II}) + \text{Pt}(\text{II})$  [90].

Заканчивая эту главу, следует упомянуть также о работах, в которых были обнаружены интересные примеры внутрисферного окислительно-восстановительного взаимо-

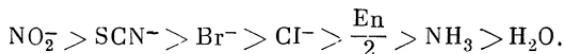
действия между центральным атомом платины (IV) и лигандами. Такое взаимодействие описано в статьях, посвященных механизму синтеза гексаммина (совместно с Е. Н. Иньковой [91]), щелочному гидролизу *транс*-[Pt·Et<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (совместно с Ю. Н. Кукушкиным [92]), получению гликоколятов платины (IV) (совместно с Юань Кан [77]). Своеобразные реакции окисления координированных молекул аммиака и аминов галогенами были охарактеризованы Ю. Н. Кукушкиным,<sup>1</sup> исследования которого в этой области ценил и часто цитировал А. А. Гринберг.

---

<sup>1</sup> Юрий Николаевич Кукушкин (род. 1931 г.) — ныне доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

## Глава V

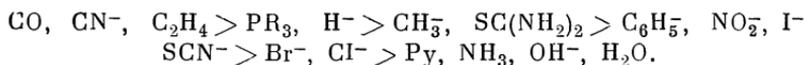
В 1926 г. И. И. Черняев сформулировал закономерность *транс*-влияния, на основе которой ему удалось рационально объяснить обширный экспериментальный материал по реакциям замещения в плоских квадратных комплексах платины (II). Под *транс*-влиянием лиганда L И. И. Черняев понимал его способность направлять реакцию замещения таким образом, чтобы вновь вступающий лиганд оказывался в *транс*-положении к L. Закономерность *транс*-влияния, по выражению И. И. Черняева ([93], стр. 18), позволила «подытожить практически все стереохимические факты, известные в то время из эмпирических данных». Эмпирические закономерности Иергенсена, Пейроне, Курнакова, с помощью которых химики предсказывали направление отдельных типов реакций замещения в комплексах платины (II), получили единое объяснение. И. И. Черняев расположил лиганды по их направляющему действию в ряд



Последующая почти полувековая история координационной химии тесно связана с закономерностью *транс*-влияния, ее использованием, расширением круга лигандов, поисками теоретического обоснования.

Как показали количественные кинетические исследования, причина направляющего действия состоит в ускорении реакций замещения *транс*-лигандов. «Среди всех случаев специфического влияния лигандов на скорости реакций замещения в комплексах металлов этот определенно наиболее драматический», — так оценивается зна-

чение *транс*-влияния в одной из последних монографий по химии комплексных соединений ([94], стр. 309). Ряд *транс*-влияния, расширенный работами многочисленных авторов, в новых руководствах обычно приводится в следующем виде ([94], стр. 309):



Он продолжает оставаться руководящим началом в выборе путей синтеза новых комплексов платины (II), дает ценный материал для обсуждения природы химической связи в комплексных соединениях.

А. А. Гринберг, работавший в то время бок о бок с И. И. Черняевым, узнал об открытии своего коллеги из первых рук и сразу понял, что речь идет о «чрезвычайно ценном дополнении к координационной теории Вернера» ([95], стр. 350). Спустя четверть века он говорил: «... нас, современников открытия закономерности *транс*-влияния, не так много, и мы помним, как оно возникало. Я был одним из первых химиков, которые его сразу же восприняли и пользовались им в экспериментальных работах начиная с 1927 г. — при исследовании роданидов платины, гликолятов платины, при изучении окислительно-восстановительных свойств и т. д. ... Я очень счастлив, что являюсь современником этого крупного открытия в химии, и мне хотелось бы надеяться, что беспристрастные историки упомянут также и меня в числе тех лиц, которые своими работами способствовали развитию основанного И. И. Черняевым учения о *транс*-влиянии» ([96], стр. 125).

Особое внимание А. А. Гринберг уделял выяснению внутреннего механизма *транс*-влияния. Уже в 1932 г. он выдвинул первую физическую модель, в принципе способную объяснить основные черты явления. «*Транс*-влияние может быть сделано до известной степени понятным, — писал он ([30], стр. 58), — если учесть неодинаковую поляризуемость координированных групп, влекущую за собой смещение центра тяжести положительных и отрицательных зарядов в комплексном ионе». Если заменить один из четырех ионов хлора в квадратном комплексе  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  более поляризуемым ионом брома или иода, то большая поляризуемость вновь введенного иона приведет к смещению центра тяжести отрицатель-

ных зарядов в направлении лиганда, находящегося в *транс*-положении, и при этом возникнут условия, благоприятные для его лабильзации. Эта поляризационная модель уже в своем первоначальном виде открывала возможность количественной оценки способности лигандов оказывать *транс*-лабильзующее действие. В качестве мерил *транс*-активности А. А. Гринберг предложил использовать поляризуемость или пропорциональную ей величину рефракции атома (иона), непосредственно связанного с центральным атомом [97].

Когда в 1935 г. Б. В. Некрасов опубликовал основанную на аналогичных представлениях, но более детально разработанную поляризационную схему, в которой *транс*-влияние рассматривалось как результат наведения диполя в центральном атоме, А. А. Гринберг произвел ориентировочный расчет и показал, что «дипольный эффект (во всяком случае по порядку величины) является достаточным, чтобы оправдать применение вышеописанной схемы Некрасова для качественного объяснения *транс*-влияния. *Транс*-влияние можно рассматривать, таким образом, как поляризационное явление» ([98], стр. 151).

Поляризационная модель не только дала объяснение различному лабильзующему действию лигандов при реакциях замещения (кинетический аспект *транс*-влияния); из нее логически следовало, что под влиянием *транс*-активного лиганда  $L$  в той или иной мере меняется вся совокупность свойств лиганда  $L'$ , занимающего противоположную вершину координационного квадрата. С увеличением *транс*-влияния лиганда  $L$  свойства лиганда  $L'$  должны приближаться к его свойствам в некоординированном состоянии. Эта идея «контраполяризующего действия» *транс*-активных лигандов явилась основой для исследования *транс*-влияния в «покоящейся» молекуле (термодинамический аспект *транс*-влияния). В частности, если  $L'$  представляет собой молекулу  $RH$ , способную к кислотной диссоциации, то с ростом *транс*-влияния  $L$  ее кислотные свойства должны ослабевать, приближаясь к кислотным свойствам свободной молекулы  $RH$ . В цитированной выше работе А. А. Гринберга и Д. И. Рябчикова [17] этот принцип был использован для объяснения различий в кислотных свойствах изомерных диакваддамминнов. Кислотно-основные свойства комплексных соединений привлекались А. А. Гринбергом в ка-

честве характеристики *транс*-влияния и в ряде более поздних работ.

Много лет спустя, когда появилась новая теория, объяснившая высокое *транс*-влияние ненасыщенных лигандов, А. А. Гринберг выдвинул смелое предположение, шедшее вразрез с его собственным представлением о контраполяризующем действии *транс*-активных лигандов. «Было бы очень интересно, — писал он, готовя к третьему изданию свою монографию ([83], стр. 391), — изучить кислотную диссоциацию координированных молекул воды, стоящих в *транс*-положении к лигандам, особенно склонным к образованию дативных связей. В этом случае можно было бы ожидать, что *транс*-активная группа не ослабляет кислотную диссоциацию, а, наоборот, усиливает ее за счет повышения эффективного положительного заряда на Pt (II)». Это предвидение А. А. Гринберга было вскоре подтверждено экспериментально [99].

Через несколько лет после того, как А. А. Гринберг обнаружил корреляцию между *транс*-влиянием и рефракцией, появились экспериментальные факты, побудившие его привлечь к объяснению *транс*-влияния новые представления. Оказалось, что цианид-ион, а также серусодержащие лиганды, обладающие высокой *транс*-активностью, характеризуются сравнительно низкими значениями рефракции. С другой стороны, некоторые лиганды, связанные с платиной через атомы с низкой рефракцией (олефины, CO, NO), как показали исследования А. Д. Гельман [100], обладают очень высоким *транс*-влиянием. В 1943 г. А. А. Гринберг, сопоставив лиганды, характеризующиеся особенно высокой *транс*-активностью, нашел, что общим признаком их является наличие восстановительных свойств. Все эти лиганды содержат «резервные» электроны, которые могут смещаться в направлении центрального атома и «обуславливать смещение центра тяжести отрицательных зарядов (или увеличение плотности электронного облака) в направлении группы, стоящей в *транс*-положении к координированному восстановителю. С этой точки зрения, — заключает А. А. Гринберг, — *транс*-влияние заместителя должно быть тем больше, чем (при прочих равных условиях) сильнее выражены восстановительные свойства» ([101], стр. 67).

Это объяснение родственно взглядам И. И. Черняева и А. Д. Гельман, согласно которым *транс*-влияние лиган-

дов изменяется симбатно ковалентности их связи с центральным атомом [102]. А. А. Гринберг указывал также на определенное родство своих взглядов с давними соображениями И. И. Черняева: «В первый раз идею о *транс*-влиянии электронов высказал И. И. Черняев в 1927 г. в статье „К теории комплексных соединений“. Он впервые дал там ряд по *транс*-влиянию различных групп и атомов в том порядке, как он себе представлял, и написал, что максимальным *транс*-влиянием должен обладать свободный электрон» ([103], стр. 59). Далее А. А. Гринберг говорит о своей «восстановительной» концепции: «Это было возвращение к мысли о большом *транс*-влиянии электрона, но на большом материале и развитое в виде общего положения». Представления о высоком *транс*-влиянии лигандов-восстановителей получили экспериментальное подтверждение в работах А. А. Гринберга, выявивших высокую *транс*-активность фосфорсодержащих лигандов (см. стр. 45).

Особенности химического поведения комплексов платины с ненасыщенными молекулами привели А. Д. Гельман [104] к выводу о том, что в образовании ковалентных связей металл—лиганд могут принимать участие валентные электроны центрального атома, смещающиеся к лиганду. А. А. Гринберг отметил [95], что способность лигандов к такому взаимодействию с центральным атомом увеличивается с усилением их восстановительных свойств. В этих представлениях нетрудно увидеть (правда, в еще очень расплывчатой форме) основную идею известной концепции *транс*-влияния, которая значительно позднее (1955—1956 гг.) была четко сформулирована Чаттом [105] и Оргелом [106] в терминах теории молекулярных орбиталей.

В 1952 г. на Совещании по закономерности *транс*-влияния А. А. Гринберг ([101], стр. 69) подверг всестороннему критическому анализу различные гипотезы, выдвинутые для объяснения эффекта *транс*-влияния и пришел к выводу о том, что «настоящей полноценной теории *транс*-влияния еще не существует. Имеются отдельные воззрения на существование этого явления, которые в основных чертах совпадают друг с другом. Общим у всех них является то, что *транс*-радикал влияет на полярность противоположной связи. Упомянутые отдельные взгляды на природу *транс*-влияния, несмотря на их несовершенство, все же

весьма полезны, ибо они позволяют не только описывать и истолковывать уже известные явления, но и предвидеть новые, а также намечать новые направления исследования».

Использование физических представлений для объяснения *транс*-влияния и физических величин для его количественной характеристики послужило поводом для упреков в адрес А. А. Гринберга со стороны некоторых участников дискуссии. Оба основных докладчика — И. И. Черняев и А. А. Гринберг — единодушно выступили против этих попыток оторвать химию от физики. «Приведу в пример Периодический закон, — говорил И. И. Черняев ([107], стр. 122). — Когда Д. И. Менделеев открыл этот закон, то он ни о каком строении атомов не думал. Он просто творчески указал на форму зависимости фактов, которые были известны, приписал определенные свойства элементам известным и неизвестным и вложил чистую химию в этот Периодический закон. Пришло время, и теперь все это объяснили строением атомов и их электронными оболочками. Что же, погиб Периодический закон? Понятно, не погиб. Так что же бояться говорить о *транс*-влиянии с точки зрения физики?».

Возражая против утверждения о необходимости введения специальных «нефизических» единиц для количественного описания химических явлений, А. А. Гринберг говорил в своем заключительном выступлении: «Такой подход мне представляется несколько странным, потому что проводить какую-то принципиальную разницу между физикой и химией в конечном счете довольно затруднительно. И я думаю, что никакого снижения достоинства химии от того, что химический потенциал будет выражаться в физических единицах, не произойдет» ([96], стр. 124).

В середине 50-х годов в связи с накоплением экспериментальных данных Чаттом и Оргелом была выдвинута новая концепция *транс*-влияния. Согласно этой концепции, *транс*-активность лиганда определяется его способностью к  $\pi$ -дативному взаимодействию с центральным атомом. Общее увлечение новыми представлениями, объяснившими широкий круг фактов, привело к тому, что более старые концепции, не способные объяснить свойства лигандов, характеризующихся наибольшей *транс*-активностью ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), как бы отодвинулись на второй

план. А. А. Гринберг живо воспринял идеи Чатта и Ор-гела и во многих случаях привлекал представления о  $\pi$ -дативных связях к объяснению различных проявлений взаимного влияния лигандов. В то же время он в отличие от многих химиков указал на то, что новые представления не могут вполне заменить прежние модели *транс*-влияния, которые во многих случаях сохраняют предсказательную силу.

В одном из своих последних публичных выступлений А. А. Гринберг говорил: «Признавая всю правильность учения о молекулярных орбитах, ... мы пока еще не можем все объяснить с помощью этих представлений, так как они не обладают достаточной предсказательной силой, которая могла бы в полной мере химиков удовлетворить. . . Если вы хотите знать мое собственное мнение по этому вопросу, которое, может быть, представляет интерес, то я бы сказал так, что мы не должны гипнотизироваться ни старыми представлениями, ни новыми. Мы должны использовать все то, что знаем, для того чтобы двигать вперед эксперимент и получать новые данные».<sup>1</sup> Дальнейшее развитие координационной химии показало, что значение модели *транс*-влияния, предложенной в свое время А. А. Гринбергом, не ограничивается ее наглядностью и практической предсказательной силой. Открытие высокой *транс*-активности гидрид-иона и алкилов, т. е. лигандов, неспособных к образованию  $\pi$ -дативных связей, показало, что речь должна идти в сущности не о разных трактовках одного и того же эффекта, а о двух разных эффектах. Появились термины «*σ-транс*-влияние» (*транс*-влияние по Гринбергу) и «*π-транс*-влияние» (*транс*-влияние по Чатту).

Можно привести и еще одно свидетельство глубины и жизнеспособности взглядов А. А. Гринберга на механизм *транс*-влияния. При сравнении ряда *транс*-влияния лигандов (стр. 59) с классификацией оснований по Пирсону [94] нельзя не заметить, что все лиганды, обладающие высокой *транс*-активностью (от CO до SCN<sup>-</sup> включительно), относятся к мягким основаниям, тогда как жесткие основания (NH<sub>3</sub>, амины, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O) сосредоточены в конце ряда *транс*-влияния. Если вспомнить теперь, какими свой-

---

<sup>1</sup> Цит. по стенограмме лекции, прочитанной А. А. Гринбергом для преподавателей вузов (Ленинград, 1966 г.).

ствами оснований определяется по Пирсону их мягкость (подвижность электронной оболочки, высокая поляризуемость, наличие восстановительных свойств), то нетрудно увидеть тесное родство между представлениями о природе *транс*-влияния, выдвинутыми А. А. Гринбергом в 1932—1943 гг., и концепцией жестких и мягких кислот и оснований, развитой Пирсоном в 60-х годах.

В своем докладе ([101], стр. 71) А. А. Гринберг указал на то, что дальнейшее развитие теории взаимного влияния лигандов требует количественных исследований, которые могли бы вскрыть природу этого явления с точки зрения как термодинамики, так и химической кинетики: «По существу мы пока еще не можем должным образом разграничить термодинамическую и кинетическую стороны *транс*-влияния. И. И. Черняев, говоря об уменьшении „пассивного сопротивления“ заместителя под влиянием *транс*-радикала, а также о „внутримолекулярном катализе“, тем самым как бы подчеркивал кинетическую сторону *транс*-влияния. Множество фактов, на которых основывалось обобщение И. И. Черняева, во всяком случае отчасти, носит кинетический характер... Однако вряд ли можно сомневаться в том, что *транс*-влияние нельзя свести только к одной кинетике. Ведь поскольку *транс*-радикал влияет на полярность связи противоположащей группы, он должен влиять и на энергию связи. Эта, почти пока не охарактеризованная сторона явления непосредственно следует из рассмотрения поляризационной схемы. Если даже отвлечься от этой схемы, то все же в пользу представления о *транс*-влиянии как термодинамическом эффекте говорят такие „равновесные“ явления, как изменения константы диссоциации координированных групп  $RH$  под влиянием *транс*-радикала, а также новые данные К. Б. Яцимирского по термохимии *транс*-влияния».

Последующая деятельность А. А. Гринберга была в значительной степени направлена на количественное исследование различных проявлений взаимного влияния лигандов. В середине 50-х годов он приступил к систематическому изучению кинетики реакций замещения и изотопного обмена. «О необходимости постановки таких работ, — вспоминает Г. А. Шагисултанова, — он очень решительно говорил еще в 1951 г., добавляя, что только знание детального механизма реакций замещения и об-

мена может дать серьезную основу для объяснения взаимного влияния».

**Кинетика изотопного обмена.** Работы, связанные с применением радиоактивных индикаторов, были начаты А. А. Гринбергом еще в 1939 г. — задолго до того, как он поставил перед собой задачу количественной кинетической характеристики взаимного влияния лигандов. «Еще когда я был студентом и слушал лекции Л. А. Чугаева, — вспоминал А. А. Гринберг ([6], стр. 404), — я как-то задал ему вопрос, остаются ли молекулы воды медного купороса при растворении в воде теми же или меняются на молекулы растворителя. Вопрос понравился Льву Александровичу, но он ответил, что его нельзя решить из-за невозможности отличить молекулы друг от друга». Как это всегда бывало, вопрос, раз возникший у Александра Абрамовича, не был им забыт. Как только развитие науки привело к возникновению экспериментальной методики, позволяющей «отличить молекулы друг от друга», А. А. Гринберг стал одним из пионеров ее применения в химии комплексных соединений. Возможность работы с мечеными атомами появилась у советских химиков благодаря пуску (1936 г.) в Радиевом институте первого в Европе циклотрона. На этом циклотроне были получены образцы радиоактивных изотопов платины и иридия, использованные А. А. Гринбергом в его первых работах, выполненных совместно с Ф. М. Филиновым [108—110]. Здесь же, в Радиевом институте, был приготовлен и третий радиоактивный индикатор — меченый бром.

Формулируя задачи исследования, А. А. Гринберг ставил, в частности, вопрос, «остается ли комплексный ион  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  или  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ , внесенный в раствор  $\text{KBr}$ , неизменным, или же входящие в комплекс ионы брома непрерывно обмениваются с ионами брома, находящимися в растворе» ([108], стр. 918), — тот же в сущности вопрос, который он за двадцать лет до того задал своему учителю. Данные, полученные А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым, с полной отчетливостью показали, что в водных растворах  $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$  и  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ , содержащих бромид калия, происходит непрерывный обмен ионами брома между комплексом и раствором. Еще через двадцать лет, выступая в 1960 г. с докладом в Стокгольме, А. А. Гринберг ([111], стр. 199), говорил: «В качестве объектов

исследования сперва были выбраны бромиды Pt(II) и Pt(IV). Это был удачный выбор, так как если бы мы взяли тогда вместо них бромиды иридия, то могли бы прийти к заключению, что лиганды в типичных комплексах не способны к обмену».

Была предпринята также попытка выяснить, происходит ли в растворах прочных комплексов обмен центральными атомами. В изученных А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым системах  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}^*\text{Cl}_4] + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ;  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}^*\text{Cl}_6] + [\text{IrPu}_2\text{Cl}_4]$ ;  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}^*\text{Cl}_6] + \text{H}[\text{IrPu}_2\text{Cl}_4]$  обмен обнаружен не был. Такой результат А. А. Гринберг считал естественным и предвидел его заранее: при наличии обмена центральными атомами было бы трудно объяснить характерную для комплексов платины и иридия устойчивость геометрических конфигураций. А. А. Гринберг считал, что в системах, в которых не удастся обнаружить геометрическую изомерию, должен наблюдаться обмен центральными атомами. Для проверки этого предположения был поставлен опыт с гликоколятом меди, химическое поведение двух кристаллических модификаций которого, по данным, полученным как раз в те же годы А. А. Гринбергом и Э. Е. Гольбрайхом [112], оказалось совершенно идентичным. Действительно, равновесие изотопного обмена между гликоколятом и сульфатом меди в водном растворе устанавливалось практически мгновенно. Результаты этой работы дали А. А. Гринбергу основание для следующего важного обобщения: «Мы полагаем, что наличие протекающего с заметной скоростью обмена центральными ионами должно быть связано с отсутствием или крайней неустойчивостью геометрической изомерии. Поэтому для целого ряда систем, в которых пытаются обнаружить явление *цис-транс*-изомерии, очень интересно проверить наличие или отсутствие обмена центральными ионами. Это может дать указание на целесообразность дальнейших поисков изомерии» ([109], стр. 778).

Изучение изотопного обмена было распространено затем на комплексы платины (II) и платины (IV) с другими лигандами, а также на соединения палладия [113], ряд соединений иридия [114], ртути [115], урана [116]. Большая часть этих работ, а также работ по изотопному обмену, выполненных в последующие годы, проводилась в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина, в лаборатории,

которой А. А. Гринберг заведовал более двадцати лет — с 1943 г. до конца жизни.

Как только в реэвакуированном РИАНе появились первые возможности для экспериментальной работы, А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская, поступившая к нему в аспирантуру еще в Казани, начали систематическое изучение изотопного обмена в комплексах платины (II). К тому времени, хотя соответствующие константы устойчивости еще не были измерены, из данных по реакциям взаимного замещения лигандов было известно, что термодинамическая устойчивость комплексов типа  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  увеличивается в порядке  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ . А. А. Гринберг хотел выяснить, как связаны между собой термодинамическая прочность и кинетическая подвижность комплексов. По мере накопления количественных данных начал вырисовываться парадоксальный результат: скорость изотопного обмена возрастает с увеличением устойчивости комплекса. Л. Е. Никольская вспоминает: «Хорошо помню вечер, даже, пожалуй, уже ночь, когда впервые удалось поставить опыт по обмену в цианоplatините. Александр Абрамович принимал в этом опыте самое деятельное участие: готовил раствор тетрамина, осаждал соль Магнуса, заворачивал пробу в пакетик (все это нужно было делать очень быстро). Учитывая высокую прочность цианоplatинита, мы были уверены, что он не будет обменивать цианидные группы на находящиеся в растворе меченые ионы  $\text{CN}^-$  и что соль Магнуса окажется неактивной. Но когда включили счетчик, он „захлебнулся“: активность оказалась очень высокой. Я испугалась, побежала вниз, к Александру Абрамовичу, столкнулась с ним на лестнице, закричала: „Считает! Считает!“. Александр Абрамович обрадовался: результат был хотя и неожиданным, и непонятным, но четким — а это было самое главное. Я со своей стороны была очень встревожена: почему все получается наоборот? Мы много раз возвращались к обсуждению непонятных данных. Постепенно Александр Абрамович стал нащупывать объяснение».

Итак, «средняя продолжительность жизни» связи металл—лиганд оказалась тем меньшей, чем прочнее эта связь. А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская отметили, что ряд лигандов, построенный по возрастающей тенденции к комплексообразованию с платиной, совпадает с рядом

по возрастающей *транс*-активности, и высказали мнение, что в объяснении обнаруженной ими зависимости существенную роль должно играть *транс*-влияние. Работа [117], доложенная впервые на сессии АН СССР в январе 1949 г., была затем напечатана в «Журнале прикладной химии» и вызвала большой интерес. А. А. Гринберг и сам придавал этим интересным и своеобразным соотношениям между термодинамической и кинетической характеристиками комплексов платины большое значение и неоднократно возвращался к их обсуждению. Вскоре после доклада А. А. Гринберга были опубликованы данные зарубежных авторов [118, 119], отметивших такое же несоответствие между термодинамической прочностью и кинетической лабильностью ряда комплексов серебра, меди, ртути, никеля, палладия, хрома, марганца и других металлов. А. А. Гринберг внимательно следил за работами в этой области.

В 1961 г. появилась работа Герца [120], который обнаружил тот же эффект при исследовании методом ЯМР тетрацидокомплексов цинка, кадмия и ртути. А. А. Гринберг еще раньше предпринял попытку [115] измерить скорость изотопного обмена в комплексах  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ , но не достиг успеха вследствие слишком высокой скорости обменных реакций. Статью Герца А. А. Гринберг воспринял очень живо и сразу на нее откликнулся. «Полученные Герцем данные, — писал он, — свидетельствуют о том, что обнаруженное нами на производных Pt(II) противопоставление термодинамической прочности и кинетической лабильности может иметь место и для некоторых производных других металлов» ([121], стр. 1077). «Чем прочнее, тем быстрее,» — так «по-домашнему» формулировал А. А. Гринберг соотношение, получившее в литературе [122—124] название «правила Гринберга—Никольской». Несмотря на большое количество накопленных фактов, вопрос о природе этой закономерности и о границах ее применимости до сих пор нельзя считать окончательно выясненным.

Работа [117] явилась как бы переходной от качественных исследований 1939—1941 гг., задачей которых было установление факта наличия или отсутствия обмена в той или иной системе, к количественным, позволившим проследить влияние состава координационной сферы и

строения комплекса на скорость обмена лигандов. Эти работы были начаты А. А. Гринбергом в 1955 г.

Изучение изотопного обмена в системах *цис*- $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2] + \text{NH}_4\text{Cl}^*$  [125],  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4] + \text{KS}^*\text{CN}$  и  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6] + \text{KS}^*\text{CN}$  [126] подтвердило сделанный ранее вывод о существенной зависимости скорости обмена от величины *транс*-влияния ацидолигандов. Так, замена двух *цис*-расположенных атомов хлора в ионе хлороплатинита нитрогруппами приводит к увеличению скорости обмена в 4 раза. Данные для роданоплатинита уложились в закономерный ряд *транс*-влияния ацидолигандов: период полуобмена в системах  $[\text{PtX}_4]^{2-} + \text{X}^-$  убывает в последовательности  $\text{X} = \text{Cl}$  (14.5 час.)  $>$   $\text{Br}$  (2 часа)  $>$   $\text{SCN}$  (6—7 мин.)  $\approx$   $\text{I}$  (5 мин.). В согласии с этим выводом находятся также результаты, полученные при изучении обмена лигандов  $\text{Br}^-$  между бромоплатинитом и изомерными дибромодиаминами [127]: обмен на координате  $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Br}$  происходит в 5—6 раз быстрее, чем на координатах  $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{Br}$ . В работе [127] А. А. Гринберг и Г. А. Шагисултанова<sup>2</sup> обнаружили неожиданное явление: обмен между бромоплатинитом и изомерными диаминами происходит значительно быстрее, чем обмен в системе  $\text{K}_2[\text{PtBr}_4] + \text{KBr}^*$ . Для объяснения этого явления авторы выдвинули предположение, что ассоциация катионных комплексов — продуктов акваации диаминов — с анионами бромоплатинита облегчает миграцию ионов брома из одной координационной сферы в другую.

Изучение обмена нейтральных лигандов в комплексах тетраминового типа также подтвердило определяющую роль *транс*-влияния. В 1957 г. А. А. Гринберг и С. С. Борзакова [128] наблюдали быстро идущий обмен между тетрациоочевинным комплексом и свободной тиомочевинной. В противоположность тиомочевине амины практически не обмениваются. Это было показано А. А. Гринбергом и Е. Н. Иньковой [129] в 1959 г. на примере  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]^{2+} + \text{C}_2^*\text{H}_5\text{NH}_2$ . Обнаруженная А. А. Гринбергом связь между скоростью обмена и *транс*-влиянием позволила ему предсказать быстрый обмен фосфорсодержащих лигандов. В последние годы это предсказание было подтверждено на целом ряде примеров.

<sup>2</sup> Галина Ахатовна Шагисултанова — ныне доктор химических наук, профессор Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

Более детальная картина взаимного влияния лигандов выявилась в результате изучения обмена ацидолигандов в комплексах моноаминового типа. В 1959 г. А. А. Гринбергу и Г. А. Шагисултановой [130] удалось установить кинетическую неравноценность атомов брома, входящих в состав аниона  $[\text{PtNH}_3\text{Br}_3]^-$  (бромистый аналог соли Косса): атом брома, находящийся в *транс*-положении к молекуле аммиака, обменивается медленнее, чем атомы брома в ионе  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  (в соответствии с малым *транс*-влиянием аммиака), тогда как атомы брома, находящиеся в *цис*-положении к молекуле аммиака, обмениваются быстрее, чем в бромоплатините. Авторы высказали предположение, что этот последний результат является следствием *цис*-влияния аммиака. Вскоре [131] аналогичный эффект был отмечен при исследовании обмена брома в анионе  $[\text{PtPyBr}_3]^-$ . Подобно тому как это наблюдалось в случае комплекса с аммиаком, обмен на координате  $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Br}$  происходит быстрее, чем на координате  $\text{Py}-\text{Pt}-\text{Br}$ .

Сравнение данных по изотопному обмену брома в моноаминах, содержащих аммиак и пиридин, позволило сделать вывод, что *цис*-эффект, обнаруженный А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным (см. стр. 74) при изучении реакций замещения, отчетливо проявляется и в реакциях изотопного обмена. Особенно ярко эффекты *транс*- и *цис*-влияния выявились [132] при изучении обмена атомов хлора в соли Цейзе  $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ . В то время как в *транс*-положении к молекуле этилена атом хлора ведет себя как ионный и обменивается мгновенно, атомы хлора, находящиеся в *цис*-положении к этилену, обмениваются медленнее, чем во всех изученных к тому времени комплексах платины (II).

В 1959 г. американские исследователи Эльман, Рейшус и Мартин [133] на основании изучения обмена хлора в соли Косса пришли к заключению, что в реакциях изотопного обмена *транс*-эффект не проявляется. Поскольку этот вывод находился в противоречии со всей совокупностью данных А. А. Гринберга и его учеников, Александр Абрамович предпринял серию новых исследований с тем, чтобы получить дополнительные подтверждения описанных им эффектов взаимного влияния лигандов. В 1965 г. была опубликована работа [134] с данными по изотопному обмену хлора в соли Косса  $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$  и ее пири-

диновом аналоге. Результаты полностью подтвердили предсказания А. А. Гринберга: атомы хлора кинетически неравноценны; пиридин обладает меньшим *транс*-влиянием и большим *цис*-влиянием, чем аммиак.

Во всех работах этого цикла внимание А. А. Гринберга было сосредоточено на проблемах механизма изотопного обмена. Подход к пониманию механизма А. А. Гринберг видел, в частности, в последовательном изучении влияния, оказываемого на скорость обмена различными факторами: концентрациями комплекса и свободного лиганда, температурой, освещением, «возрастом» раствора. А. А. Гринберг пришел к заключению, что во многих системах изотопный обмен протекает через стадию обратной акватации. В ряде других случаев существенную роль играют окислительно-восстановительные процессы, в частности для соединений платины (IV). Обмен в комплексах палладия может протекать как по акватационному, так и по ассоциативному механизму (данные А. А. Гринберга, Н. В. Киселевой и Л. Е. Никольской [113]).

Подводя итоги своим многолетним исследованиям, А. А. Гринберг в докладе на Менделеевском чтении ([6], стр. 406) говорил: «Пожалуй, важнейшим результатом наших работ по обмену является то, что нам впервые удалось показать, что прочность и продолжительность жизни химической связи не находятся в простых соотношениях. Есть прочные связи, которые непрерывно возобновляются, квази-прочные, обусловленные замедленной кинетикой, и прочные — в то же время являющиеся долго живущими». Результаты, полученные А. А. Гринбергом и его учениками, позволили по-новому взглянуть на причины кинетической инертности и лабильности комплексных соединений. «Таубе, — говорил А. А. Гринберг ([6], стр. 405), — высказал мысль, что лабильность или инертность комплекса определяется структурой электронной оболочки центрального иона... Во многих случаях представлений Таубе находятся в согласии с действительностью, однако не всегда. Наши данные по комплексам Pt(II) показывают, что в зависимости от природы лиганда производные Pt(II) могут показывать весьма различную степень лабильности или инертности... На соединениях Pt(II) отчетливо видна роль взаимного влияния групп, и прежде всего *транс*-влияния».

Одновременно с работами по изотопному обмену А. А. Гринберг проводил широкое изучение кинетики реакций замещения и термодинамики комплексообразования. Эти исследования были начаты им в середине 50-х годов в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, где Александр Абрамович уже в течение двух десятилетий возглавлял кафедру общей и неорганической химии.

Весной 1936 г. А. А. Гринбергу, за год до того получившему докторскую степень и звание профессора, была предложена кафедра аналитической химии ЛТИ. В 1937 г. после смерти А. А. Яковкина Александр Абрамович принял заведование кафедрой общей и неорганической химии. Вместе с ним на кафедру пришли новые сотрудники — Б. В. Птицын, Л. М. Волштейн, З. Е. Гольбрайх, Ф. Я. Кульба,<sup>3</sup> Е. А. Максимюк. Основным направлением кафедры стала химия комплексных соединений. Б. В. Птицын продолжал изучение окислительно-восстановительных свойств комплексов платины, Е. А. Максимюк разрабатывал методы анализа платиновых металлов, Л. М. Волштейн приступил к исследованию комплексов хрома с аминокислотами, З. Е. Гольбрайх изучал строение гликоколята меди, Ф. Я. Кульба заканчивал кандидатскую диссертацию и собирался заняться термехимией комплексных соединений. Вскоре в аспирантуру был принят М. И. Гильденгершель; в качестве диссертационной темы ему было предложено исследование кислотно-основных свойств производных платины (IV). Работа входила в темп, кафедра набирала силу...

Успешно развивавшиеся работы были прерваны войной. Часть института была эвакуирована в Казань. Многие сотрудники ушли на фронт. В их числе были Ф. Я. Кульба и М. И. Гильденгершель.

Возрождение кафедры, начавшееся вскоре после прорыва блокады, требовало огромных усилий. Не хватало помещений, не было оборудования, посуды, реактивов — все нужно было начинать сначала. А. А. Гринберг, возвратившийся в Ленинград в 1944 г., энергично принялся налаживать работу. Постепенно собрался весь прежний коллектив, вернулись фронтовики. Быстро восстанавли-

---

<sup>3</sup> Федор Яковлевич Кульба (род. 1902 г.) — ныне профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Ленинградского педагогического института им. Герцена.

вался нормальный ритм жизни; приходили новые люди, расширялась тематика исследований, совершенствовалось преподавание. Еще несколько лет — и кафедра станет одним из признанных мировых центров координационной химии.

**Реакции замещения.** В 50-х годах вопросы кинетики и механизма привлекли внимание многих химиков-комплексников, как советских, так и зарубежных. В 1952 г. были опубликованы работы А. Д. Гельман и Е. Ф. Карандашевой [135], а в 1955—1956 гг. — О. Е. Звягинцева и Е. Ф. Карандашевой [136, 137], в которых были приведены константы скоростей ряда реакций замещения в комплексах платины (II) и платины (IV). Сопоставление констант позволило авторам количественно охарактеризовать *транс*-влияние некоторых ацидолигандов. Реакции внедрения аммиака в комплексы платины изучали также Банерджи, Басоло и Пирсон [138].

Исследование кинетики реакцией замещения было начато под руководством А. А. Гринберга его аспирантом Ю. Н. Кукушкиным в 1955 г. В их работах [139—142] были измерены скорости взаимодействия комплексов платины (II) с аммиаком и пиридином, а также кинетика акватации и щелочного гидролиза ряда соединений платины (II). Был получен богатый экспериментальный материал, позволивший выяснить механизм реакций замещения и проследить взаимное влияние лигандов. В частности, кинетические данные подтвердили, что *транс*-влияние лигандов уменьшается в порядке  $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ , и дали возможность охарактеризовать эти различия количественно. Основным итогом этих работ является обнаружение кинетического *цис*-эффекта. Этот эффект был впервые отмечен А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным в 1957 г. при сравнении констант скорости взаимодействия аммиака с хлороплатинитом и солью Косса. Константа для соли Косса оказалась в 2.7 больше, чем для хлороплатинита.

В последующих работах лабилизация лигандов на координате  $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$  под действием молекулы аммиака наблюдалась также при взаимодействии тех же комплексов с пиридином, щелочью, водой. Аналогичный эффект зафиксирован и при изучении пиридинового аналога соли Косса, причем *цис*-влияние пиридина (как и в опытах по изотопному обмену) оказалось более сильным,

чем *цис*-влияние аммиака. В переходном ряду хлороаминов платины (II) максимальная скорость всех изученных реакций замещения отвечает *транс*-диаммину, в котором в *цис*-положении к координате  $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$  находятся две молекулы аммиака. *Цис*-эффект был обнаружен и на бромидных комплексах. Работы А. А. Гринберга и Д. Б. Смоленской [143] показали, что оба эффекта взаимного влияния проявляются и в реакциях комплексов платины (II) с метиламином и этиламином. В начале 60-х годов А. А. Гринберг совместно с Ю. Н. Кукушкиным и А. А. Кораблевой отметил эффекты взаимного влияния лигандов также и в реакциях щелочного гидролиза и акватации комплексов платины (IV) [144—146].

Следует заметить, что отдельные факты, которые могли бы свидетельствовать о существовании кинетического *цис*-влияния, были обнаружены О. Е. Звягинцевым и Е. Ф. Карандашевой [136] в 1955 г. (например, скорость замещения хлора пиридином в пиридиновой соли Косса больше, чем в аммиачной). Однако только широкое и систематическое изучение кинетики реакций замещения позволило А. А. Гринбергу и Ю. Н. Кукушкину сделать важное обобщение, существенно дополняющее картину взаимного влияния лигандов.

Сопоставляя результаты кинетических исследований, А. А. Гринберг отмечал, что в реакциях замещения и «самозамещения» (т. е. изотопного обмена) проявляются одни и те же основные закономерности: *транс*-эффект, *цис*-эффект, «обратное соответствие» между термодинамической прочностью и кинетической лабильностью.

А. А. Гринберг неоднократно обращался к вопросу о взаимосвязи между открытым им *цис*-эффектом и закономерностью *транс*-влияния И. И. Черняева. «...*цис*-эффект, по-видимому, тесно связан с известным *транс*-эффектом Черняева. В настоящее время представляется целесообразным рассматривать эту (кинетическую, — *Авт.*) форму *цис*-эффекта как изменение величины *транс*-эффекта на координате  $\text{X}-\text{Pt}-\text{X}$ », — говорил А. А. Гринберг в Стокгольмском докладе ([111], стр. 205). Обсуждая возможные трактовки *цис*-эффекта, он указывал, что эта форма взаимного влияния лигандов может быть объяснена как исходя из представлений о  $\pi$ -дативном взаимодействии металл — лиганд, так и с позиций «восстановительной» концепции [147].

**Термодинамическая устойчивость комплексных соединений.** К концу 50-х годов относится возникновение нового направления научных трудов А. А. Гринберга — исследование термодинамической устойчивости комплексных соединений платины (II) и палладия (II) в растворах. Этот период развития координационной химии был отмечен быстро расширявшимся внедрением различных количественных методов. По словам А. А. Гринберга, «характерной особенностью современной координационной химии является ее постепенное превращение в строго количественную науку» ([148], стр. 757). Исследование равновесий комплексообразования, начатое еще в конце прошлого века Абеггом и Бодлендером и долго оставшееся на периферии науки, стало стремительно развиваться лишь в 40-х годах, после появления теории ступенчатого комплексообразования Я. Бьеррума и методов расчета ступенчатых констант устойчивости, разработанных Я. Бьеррумом, И. Леденом, С. Фронеусом.

В результате многочисленных экспериментальных работ, выполненных с привлечением разнообразных физико-химических методов, было накоплено огромное количество значений констант устойчивости для комплексов многих металлов с самыми различными лигандами. Сложилось парадоксальное положение: комплексы платиновых металлов, изучавшиеся в течение 100 лет и служившие той базой, на которой создавалась и развивалась координационная теория, оказались совершенно не охарактеризованными термодинамически. А. А. Гринберг неоднократно указывал на необходимость исследования устойчивости комплексов платины, подчеркивая, что «наши представления о химическом поведении комплексов будут достаточно полными только при наличии достаточной информации как о термодинамике, так и о кинетике комплексообразования» ([148], стр. 759).

Однако не только эти общие соображения побудили А. А. Гринберга приступить к систематическому исследованию термодинамической устойчивости комплексов платины и палладия. Количественные термодинамические данные были нужны для уточнения, детализации и проверки закономерности Гринберга — Никольской. И не случайно свои первые исследования устойчивости комплексных соединений платины А. А. Гринберг выполнил именно с Г. А. Шагисултановой, которая занималась в то

время изучением кинетики изотопного обмена. Им удалось разработать исключительно простой и быстрый метод определения констант нестойкости платиновых комплексов, основанный на визуальном титровании щелочью аквакомплекса, содержащегося в равновесном растворе. Этот метод был использован для определения констант нестойкости хлороаммиачных и бромоммиачных комплексов платины (II) [149, 150]. В дальнейшем на основе той же методики была изучена термодинамическая устойчивость изомерных диаминов платины (II), содержащих этиламин и метиламин (А. А. Гринберг, Е. С. Постникова [151]), а также изомерных диаминов платины (IV) (А. А. Гринберг, А. А. Кораблева [152]). Для нахождения парциальных констант нестойкости платиновых комплексов А. А. Гринбергом и М. И. Гельфманом были использованы также измерения равновесных концентраций хлорид-ионов с помощью хлорсеребряного электрода. Этим методом были изучены изомерные диамины, триаммин Клеве [153], а также ряд других комплексов.

Результаты проведенных исследований вкратце сводились к следующему: 1) бромидные комплексы устойчивее хлоридных; 2) в ряду хлоропроизводных устойчивость комплексов уменьшается с уменьшением числа координированных ионов хлора; 3) *транс*-диамины обладают большей термодинамической устойчивостью по сравнению с *цис*-диаминами. Полученные константы нестойкости дали А. А. Гринбергу возможность сопоставить термодинамические характеристики комплексов, образующих переходный ряд Вернера—Миолати, с данными, полученными при изучении кинетики гидролиза и реакций замещения. «Сравнение кинетических и термодинамических данных для членов переходного ряда, за исключением триаммина, показывает их противопоставление, т. е. скорость замещения максимальна для наиболее прочных соединений и минимальна для самых непрочных. Это тот же парадокс, который был обнаружен для скорости изотопного обмена в платинитах  $K_2[PtX_4]$  при  $X = Cl, Br, I, CN$ » ([154], стр. 587).

Для более полного термодинамического описания комплексов платины (II) необходимо было получить также общие константы нестойкости. Эта задача была решена А. А. Гринбергом совместно с М. И. Гельфманом. Для

определения равновесной концентрации ионов  $Pt^{2+}$  был использован платинированный платиновый электрод. Некоторые данные, имевшиеся в литературе, позволяли надеяться, что платиновый электрод, обычно используемый в электрохимии в качестве индифферентного, при определенных условиях может вести себя как электрод первого рода. Изменение потенциалов в зависимости от концентрационных условий показывало, что действительно электрод реагирует на концентрацию ионов  $Pt^{2+}$ . Дополнительным подтверждением обратимости платинового электрода в условиях, при которых производились измерения, явились результаты изучения изотопного обмена в системах металлическая платина—раствор комплекса. Опыты показали, что в системах  $Pt^* - K_2[PtCl_4]$  и  $Pt^* - [Pt(NH_3)_4]Cl_2$  комплексные ионы постепенно становятся радиоактивными [155]. Г. А. Шагисултанова вспоминает: «Активированной платины долго не было. Нетерпение Александра Абрамовича росло, необходимо было получить прямое и решительное доказательство обратимости платинового электрода. Помню позднюю ночь в ривановской лаборатории, Александра Абрамовича в радостном возбуждении, у  $\beta$ -счетчика, с секундомером в руке. Опыты устранили последние сомнения. Началось систематическое изучение комплексов различных типов».

Прежде всего были определены значения общих констант нестойкости платинитов  $K_2[PtX_4]$ , где  $X = Cl, Br, I, CN$  [156]. Константы для хлоро- и бромоплатинита совпали с расчетными данными Латимера, а величины констант для  $K_2[PtI_4]$  и  $K_2[Pt(CN)_4]$  оказались близкими к предсказанным ранее А. А. Гринбергом. Далее были найдены общие константы для ряда соединений тетраминового, триаминового, диаминового и моноаминового типов [157, 158].

А. А. Гринберг придавал изучению термодинамики комплексообразования большое значение и охотно рассказывал о полученных результатах в своих выступлениях. Специальный доклад о константах нестойкости платиновых комплексов был прочитан им в Швеции в 1960 г. [159]. Эту же тему он избрал, когда ему предложили сделать доклад на заседании Отделения общей и технической химии АН СССР зимой 1962 г. [154]. Благодаря работам А. А. Гринберга, во втором издании Таблиц констант устойчивости [160], вышедшем в 1964 г.,

впервые появились данные для многих соединений платины.

В 1962 г. А. А. Гринберг совместно с Н. В. Киселевой приступил к систематическому изучению термодинамической устойчивости комплексов палладия (II). В литературе к тому времени имелись лишь немногие разрозненные данные, но было все же известно, что палладированный электрод обратим по отношению к ионам  $Pd^{2+}$ . Таким образом, для определения общих констант нестойкости тетрацидокомплексов палладия можно было воспользоваться тем же методом, который был применен при изучении производных платины (II). Результаты исследования показали [161], что устойчивость соединений палладия в зависимости от природы лигандов возрастает в том же порядке, что и устойчивость их платиновых аналогов  $Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$ . При этом общие константы нестойкости комплексов палладия оказались на 4—5 порядков больше, чем константы соответствующих соединений платины.

Лабильность комплексов палладия позволила определить также и последовательные константы нестойкости аммиакатов. Для этой цели было проведено потенциометрическое титрование тетрамина палладия азотной кислотой, сопровождавшееся последовательным отщеплением координированных молекул аммиака. Так были найдены все четыре последовательные константы нестойкости [162].

Попытка использовать хлорсеребряный электрод для определения последовательных констант нестойкости хлоридных комплексов палладия натолкнулась на неожиданные трудности. Выяснилось, что электрод в присутствии некоторых соединений палладия ведет себя необычно и перестает реагировать на изменение концентрации хлорид-ионов. «Это поначалу озадачило Александра Абрамовича, — вспоминает Н. В. Киселева, — даже как-то рассердило: „У вас что-то не то. У вас, наверное, электрод плохой. Почему это он с платиной ведет себя так, а с палладием не так?“. Но уже на другой день он вошел в лабораторию оживленный: „Кажется, понятно! Палладий отбирает у серебра ионы хлора, и хлорид серебра растворяется. Надо это проверить“». Специальные опыты с меченым серебром показали, что в присутствии перхлората палладия галогениды серебра

частично растворяются. Этот интересный факт был сразу оценен и использован А. А. Гринбергом [163] для экспериментального определения констант нестойкости  $PdX^+$ , где  $X = Cl, Br, I, CN$ .

Константы устойчивости комплексных соединений кобальта с некоторыми витаминами были изучены А. А. Гринбергом совместно с молодым ташкентским химиком Х. Х. Хакимовым<sup>4</sup> [164].

А. А. Гринберга живо интересовали также вопросы термодинамики комплексообразования в широком общехимическом плане. Во втором издании своей монографии (1951 г.) он на основании качественного статистического рассмотрения обширного экспериментального материала сформулировал ряд правильностей, связывающих способность элемента к комплексообразованию с его положением в Периодической системе Д. И. Менделеева. Полученные выводы позволили ему сделать ряд интересных и впоследствии подтвердившихся прогнозов.

В 1952 г. А. А. Гринберг вернулся к обсуждению этого круга вопросов и совместно с К. Б. Яцимирским рассмотрел их в новом аспекте — с привлечением количественных характеристик комплексообразующей способности элементов: энергий образования газообразных комплексных ионов и констант нестойкости. Установленные закономерности А. А. Гринберг и К. Б. Яцимирский использовали для предсказания «возможности существования и стабильности тех комплексов, энергетика которых до сих пор не изучалась» ([165], стр. 217).

Чтение работ, краткий обзор которых дан в этой главе, убеждает в том, что проблемы устойчивости комплексных соединений, скорости их химических превращений и взаимного влияния лигандов были в творчестве А. А. Гринберга неразрывно связаны друг с другом. Речь в этих работах идет в сущности о трех столпах химии: термодинамике, кинетике и структуре.

---

<sup>4</sup> Ходи Хакимович Хакимов (род. 1929 г.) — ныне доктор химических наук, профессор Ташкентского фармацевтического института.

## Глава VI

В своей монографии ([83], стр. 572) А. А. Гринберг следующим образом охарактеризовал значение исследований по координационной химии актиноидов: «Громадное практическое значение урана и трансураниевых элементов, с применением которых связано решение задачи использования внутриатомной энергии, объясняет то, что химия этих элементов за очень короткий промежуток времени была изучена отнюдь не в меньшей степени, чем химия давно известных элементов. Разумеется, это в полной мере относится и к области комплексных соединений актиноидов, различные превращения которых лежат в основе технологии переработки ядерного горючего».

Неудивительно, что комплексные соединения урана, тория и других тяжелых элементов стали предметом интенсивного изучения в работах обеих советских научных школ, прославившихся своими исследованиями по классической координационной химии, — школ И. И. Черняева и А. А. Гринберга. В этих работах отчетливо выявились, с одной стороны, высокая способность актиноидов к комплексообразованию, а с другой — их существенное отличие от платиновых металлов. Совершенно естественно, что, обратившись к изучению химии актиноидов, И. И. Черняев и А. А. Гринберг внесли в нее дух классической координационной химии, ее теоретические представления и экспериментальные приемы. Огромный опыт, накопленный при изучении комплексов платиновых металлов, помог им в решении важных для страны задач, связанных с разработкой новой технологии. Под руководством А. А. Гринберга в Радиевом институте, по словам академика Б. П. Никольского ([166], стр. 9), «были вы-

полнены выдающиеся работы по теоретической химии и решен ряд важных практических исследований в области новой техники». А. А. Гринберг, который всегда придавал большое значение количественной характеристике комплексов, широко использовал различные физико-химические методы и в этой новой области. Интересы А. А. Гринберга были сосредоточены преимущественно на комплексах урана и тория в состоянии окисления  $+4$ . Благодаря высокому формальному заряду центральные атомы в этих соединениях являются ярко выраженными комплексообразователями. Важной особенностью этих центральных атомов является также их способность давать комплексы с высоким координационным числом. Основным объектом исследования были оксалатные комплексы урана (IV) и тория (IV). В работах А. А. Гринберга и его учеников по химии урана и тория можно проследить все основные аспекты, представленные в его работах по химии платиновых комплексов.

**Синтез комплексных соединений.** Соединения урана (IV) могут быть получены путем восстановления производных уранила. Взамен обычно применявшегося гидросульфита натрия А. А. Гринберг с сотрудниками предложили в 1952 г. другой восстановитель — ронгалит, обладающий рядом преимуществ. Проведение реакции восстановления в присутствии щавелевой кислоты позволяет получить труднорастворимый оксалат урана (IV). Взаимодействие оксалата урана (IV) с анионами щавелевой кислоты приводит к образованию комплексных оксалатов. Эти соединения привлекали внимание химиков начиная с середины прошлого столетия, однако до работ А. А. Гринберга представления об их строении не были связаны с координационной теорией и не опирались на физико-химические данные. В 1958 г. А. А. Гринберг совместно с Г. И. Петржак и Л. И. Евтеевым [167] на основании измерения электропроводности и pH растворов калиевой соли  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2K_2C_2O_4 \cdot 5H_2O$  показали, что строение ее выражается формулой  $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$  с координационным числом урана, равным 8.

Впоследствии эта формула получила независимое подтверждение в работе А. А. Гринберга, Г. И. Петржак и Л. Н. Степановой [168], которые методом ионного обмена определили величину заряда аниона  $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$ . Путем реакций двойного обмена А. А. Гринберг с сотрудниками

[169, 170] получил большое число новых солей «уранцавелевой кислоты», в том числе соли с комплексными катионами  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_6] \cdot [\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_3$ . Попытка получения солей этого типа с катионами  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  оказалась безуспешной — вследствие большой тенденции этих катионов к комплексообразованию с оксалат-ионом анион уранцавелевой кислоты разрушался. Поставив вопрос о возможности изомерии комплексов урана, А. А. Гринберг с сотрудниками синтезировали соединения уранила [171] и урана (IV) [172] с бензоилацетоном. Невозможность выделения пар изомерных друг другу соединений привела к выводу о лабильности связей уран—кислород [173].

**Кислотные свойства.** В соответствии с общей теорией кислотно-основных свойств комплексных соединений аквакомплексы урана (IV) и тория должны проявлять кислотные свойства. А. А. Гринберг, Г. И. Петржак и Л. И. Евтеев [174] на основании измерения рН водных растворов оксалата урана нашли ориентировочное значение константы кислотной диссоциации комплекса  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , составляющей  $\sim 10^{-4}$ . Оксалат тория кислотных свойств практически не проявляет. Согласно опубликованным позднее данным Хиндмена [175], величины констант кислотной диссоциации ионов  $[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  и  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  равны  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$ . Естественно, что при переходе от четырехзарядных катионов к нейтральным диоксалатам способность координированных молекул воды к отщеплению протонов существенно уменьшается. Свежеприготовленный раствор соли  $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$  кислотных свойств не обнаруживает, однако во времени происходит постепенное уменьшение рН, обусловленное кислотной диссоциацией акваиона  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4'\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ , образующегося в результате акваации исходного комплекса. Кислотные свойства оксалата уранила были изучены в работе А. А. Гринберга, Б. В. Птицына и Е. Н. Текстер [176], опубликованной в 1956 г. Константа кислотной диссоциации гидратированного оксалата уранила оказалась равной  $5 \cdot 10^{-7}$ .

**Окислительно-восстановительные свойства.** Титрование перманганатом калия, широко применявшееся А. А. Гринбергом при изучении комплексов платины (II), содержащих способные к окислению лиганды, было применено и к оксалатным комплексам урана (IV). На кривой

потенциометрического титрования оксалата урана [167], так же как и в случае оксалатных комплексов платины, наблюдаются два скачка, первый из которых отвечает окислению урана, а второй — окислению оксалатных групп. В работе А. А. Гринберга, Г. И. Петржак и Г. С. Ложкиной [170], опубликованной в 1967 г., показано, что при титровании перманганатом калия комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$  происходит одновременное окисление всех трех содержащихся в нем восстановителей. С помощью другого титранта — сульфата железа (III) — удалось наблюдать отдельные скачки потенциала, отвечающие окислению урана (IV) и платины (II). Результаты этой работы еще раз продемонстрировали восстановительную активность оксалатных комплексов урана (IV), способных восстанавливать дигидроксотетрамин платины (IV). Еще более резко восстановительные свойства аниона  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$  проявляются в его способности восстанавливать гексамин кобальта (III), обладающий низким окислительно-восстановительным потенциалом ( $\varphi_0 \approx 0.1$  в). Как указывает Г. И. Петржак [177], такой процесс протекает при хранении осадка, полученного взаимодействием  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  с  $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ .

**Устойчивость комплексов в растворах.** В работах А. А. Гринберга с сотрудниками была также количественно охарактеризована термодинамическая устойчивость оксалатных комплексов урана. Путем потенциометрического титрования растворов  $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$  соляной кислотой (метод, разработанный Б. В. Птицыным и Л. И. Виноградовой) была определена константа нестойкости  $k_4 \approx 10^{-4}$ , отвечающая отщеплению одного оксалат-иона [167]. Значение следующей константы  $k_3 = 4 \cdot 10^{-6}$  было найдено из данных по растворимости оксалата урана в щавелевой кислоте. Для оценки порядка величин  $k_2$  и  $k_1$  авторы воспользовались значением общей константы нестойкости  $K \approx 10^{-26}$ , которую они нашли из результатов потенциометрического титрования тетраоксалатного комплекса щелочью. Ориентировочные значения этих констант составляют  $k_2 \approx 10^{-7}$ ,  $k_1 \approx 10^{-9}$  [178]. В упоминавшейся выше работе [176] на основе данных по электропроводности оценена величина второй константы нестойкости ( $k_2 \approx 3 \cdot 10^{-5}$ ) оксалатного комплекса уранила  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .

**Изотопный обмен.** Для более полной характеристики оксалатных комплексов урана А. А. Гринберг совместно с Д. Н. Быховским и И. К. Петровой [179, 180] предприняли исследование обмена в системах  $[U(C_2O_4)_4]^{4-} + C_2^*O_4^{2-}$ ;  $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2^*O_4$ ;  $[U^*(C_2O_4)_4]^{4-} + [UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ ;  $[U^*O_2(C_2O_4)_2]^{2-} + [U(C_2O_4)_4]^{4-}$ . В двух первых системах был обнаружен быстрый обмен лигандов. Своей лабильностью оксалатные комплексы урана сходны с соединениями алюминия, галлия и железа и отличаются от комплексов кобальта и хрома, для которых характерен медленный обмен оксалатными группами. Удалось обнаружить также и медленный обмен центральными атомами между комплексами урана (IV) и урана (VI). Низкая скорость обмена в этом случае обусловлена необходимостью глубокой перестройки координационной сферы.

Наряду с исследованием химии оксалатных комплексов урана под руководством А. А. Гринберга проводились работы, связанные с использованием оксалата урана (IV) в качестве макрокомпонента в процессах выделения микроколичеств радиоактивных элементов (совместно с Д. Н. Быховским [181, 182]).

\* \* \*

Работы по химии урана были начаты А. А. Гринбергом еще во время войны в Казани. Когда в 1943 г. Александр Абрамович пришел в Радиевый институт, сотрудников у него вначале не было, но вскоре появились первые аспиранты — Л. Е. Никольская и Г. И. Митрофанова (Петржак). Г. И. Петржак рассказывает о тех временах: «Александр Абрамович предложил мне заняться синтезом оксалатных комплексов четырехвалентного урана. Нам с Л. Е. Никольской была предоставлена большая проходная комната с двумя рабочими столами и вытяжным шкафом. Оборудования никакого не было. Даже дистиллированную воду носили бутылочками. Когда я получила первые соединения, Александр Абрамович сразу повел меня в Технологический институт, где была установка для потенциометрического титрования. Там, в Технологическом, я познакомилась с А. Д. Троицкой, которая, как я узнала потом, тоже занималась химией урана — синтезировала ацетилацетонатные комплексы. . .

В январе 1945 г. Радиевый институт возвратился в Ленинград. Постепенно начала налаживаться работа. Лаборатория росла. Появились „отцы“ — Ф. М. Филинов, В. Н. Лаврентьев, Б. В. Птицын. Первая встреча с Филиппом Михайловичем Филиновым произвела ошеломляющее впечатление: высокий, стройный, с пружинистой походкой, со жгучими глазами. Он приходил в морской форме, которая ему очень шла, в руке палка. Борис Владимирович Птицын заведовал кафедрой в Военно-морской медицинской академии, тоже ходил в морской форме и выглядел в ней очень эффектно — особенно летом, в белом жителе.

Еще в Казани Александр Абрамович хотел попытаться синтезировать карбонил урана. Теперь представилась возможность заняться этим вплотную. Он работал вместе с „отцами“ за закрытыми дверьми. Нас с Л. Е. Никольской в эти дела не посвящали. Потом начались работы, в которых участвовал весь небольшой коллектив. Работа шла дружно. Новые результаты обсуждались тут же, у химического стола. Разговор начинался сам собой. Александр Абрамович заговорит с Птицыным, слово за слово, потом: „А что у вас, Галюша, при нагревании получилось?“. Так постепенно втягивались все. В беседе не чувствовались различия в опыте, возрасте, положении. „Отцы и дети“ разговаривали, как равные.

Филипп Михайлович и Борис Владимирович были очень разные и как бы дополняли друг друга. Один — неторопливый, с мудрой хитрецей, другой — импульсивный, подвижный. Дополняли они друг друга и в работе. Филипп Михайлович был превосходный синтетик, а Борис Владимирович больше тяготел к физико-химическим методам. Он мог молниеносно собрать потенциометрическую установку, быстро производил измерения, быстро считал. Занятно было наблюдать, как они втроем с Александром Абрамовичем обсчитывали результаты опытов. Филинов разворачивал таблицы логарифмов, Александр Абрамович умножал столбиком, Птицын подбегал с линейкой. Ответы, помнится, не всегда сходились с первого раза.

Для химиков РИАНа это были нелегкие времена. Лаборатория Александра Абрамовича выполняла ответственные и срочные задания. Работали очень много,

не считаясь со временем, с усталостью. Напряженность ощущалась меньше благодаря атмосфере дружбы, доброжелательности, взаимной поддержки. Разрядкой, „отдыхом за работой“ было пение. У Филиппа Михайловича был прекрасный слух, не сильный, но очень красивый баритон. Иногда под вечер сквозь шум центрифуги вдруг слышалось: „Вечерний звон, вечерний звон, как много дум наводит он...“. Или: „Слети к нам, тихий вечер, на мирные поля...“. Я подтягивала. Однажды, обернувшись, я увидела через открытую дверь — Александр Абрамович сидит у своего письменного стола, подперев голову, и сосредоточенно слушает».

\* \* \*

Задачи, которые решала лаборатория А. А. Гринберга, были составной частью ответственной и обширной программы, объединявшей усилия всего коллектива РИАНа. Работа требовала постоянного творческого общения, единство цели сближало. Александр Абрамович поддерживал тесные научные и товарищеские связи со многими сотрудниками института — В. Г. Хлопиным, Б. П. Никольским, А. Е. Полесицким, А. П. Ратнером, Ю. М. Толмачевым, Б. А. Никитиным, И. Е. Стариком, Д. М. Зивом, В. И. Парамоновой, К. А. Петржаком, А. М. Гуревич, Н. А. Перфиловым, Л. В. Комлевым, В. Р. Клокман, В. И. Гребенщиковой.

В. М. Вдовенко и Б. В. Курчатов в статье «Первый советский плутоний» [183], рассказывая о работах химиков Радиевого института, отмечают большой вклад группы А. А. Гринберга в радиохимию нептуния и плутония, в исследования, которые послужили основой для разработки технологической схемы извлечения плутония из облученного урана [184].

\* \* \*

В ряде своих выступлений А. А. Гринберг подчеркивал практическое значение процессов комплексообразования, особенно их роль в медицине и в органическом катализе. Он был глубоко убежден в том, что комплексы платиновых металлов не являются в этом смысле исключением. «Вряд ли комплексы платины существуют

только для того, чтобы можно было защищать кандидатские и докторские диссертации», — говорил он иногда в кругу сотрудников. Когда в начале 60-х годов стали появляться данные, свидетельствовавшие о возможности практического использования комплексов платиновых металлов, Александр Абрамович воспринял их с живейшим интересом. Речь шла именно о тех аспектах прикладной координационной химии, которые привлекали его внимание на протяжении многих лет, — биохимии и органическом катализе.

Из краткого сообщения американского химика С. Киршнера на VII ИССС<sup>1</sup> следовало, что некоторые соединения платины и палладия с 6-меркаптопурином обладают канцеростатической активностью. В ряде работ были описаны каталитические свойства производных платиновых металлов по отношению к полимеризации диенов и ряду важных реакций органического синтеза (гидрирование ненасыщенных соединений, оксосинтез, окисление олефинов и т. д.). В записке «О состоянии химии комплексных соединений в СССР и за рубежом», направленной (1964 г.) в Президиум Академии наук, А. А. Гринберг указал на необходимость развития некоторых актуальных направлений координационной химии. «Это относится, — писал он, — к изучению комплексных соединений как катализаторов, к внедрению координационных представлений в биохимию; к использованию комплексных соединений в медицине и сельском хозяйстве, к изучению комплексных соединений типа карбонилов и нитрозиллов, к установлению более тесной связи между химией комплексных и металлоорганических соединений...».

В качестве одного из конкретных шагов А. А. Гринберг предложил создать в составе ИОНХа новую лабораторию. 8 сентября 1964 г. Бюро Отделения общей и технической химии АН СССР постановило: «Просить Президиум АН СССР утвердить в структуре Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР лабораторию каталитических и биологических свойств координационных соединений с территориальным размещением в Ленинграде (Технологический

---

<sup>1</sup> International Conference on Coordination Chemistry — Международная конференция по координационной химии.

институт им. Ленсовета). Задачи лаборатории: синтез и изучение каталитической и биологической активности координационных соединений на фоне исследования термодинамики, кинетики и механизма комплексообразования». Соответствующее постановление было принято Президиумом 5 марта 1965 г. Штат новой лаборатории А. А. Гринберга первоначально составили четверо сотрудников, переведенных из Радиевого института.

Одной из первых задач, выдвинутых А. А. Гринбергом, был синтез комплексов благородных металлов с активными антимаетаболитами — аналогами природных пуриновых оснований. В докладе Киришнера были бегло упомянуты два соединения платины и палладия с 6-меркаптопурином без указания их состава и способов получения. Предпринятое А. А. Гринбергом [185] систематическое изучение взаимодействия 6-меркаптопурина с комплексами платины (II) и палладия (II) позволило выделить и детально охарактеризовать 8 новых соединений. В дальнейшем [186] исследование было распространено на производные золота (I) и серебра (I). В процессе работы выявились интересные особенности меркаптопурина как лиганда, многообразие его координационных возможностей (замыкание 5-членных и 4-членных циклов, различные степени протонирования, многоядерные цепочечные структуры).

Противоопухолевая активность полученных соединений испытывалась в лаборатории химиотерапии рака Института экспериментальной и клинической онкологии под руководством действительного члена АМН СССР проф. Л. Ф. Ларионова. Испытания показали, что некоторые комплексы палладия и золота обладают большей канцеростатической активностью и меньшей токсичностью по сравнению с применяющимся в клинике свободным меркаптопурином. Первые обнадеживающие результаты были проанализированы на совещании, созванном весной 1966 г. в Онкологическом институте. Совещание решило начать исследование комплексов благородных металлов с другими антимаетаболитами.

Одновременно А. А. Гринберг начал работы по изучению каталитических свойств комплексов. Еще до организации лаборатории академик Б. А. Долгопосок обращался к А. А. Гринбергу с предложением о совместных исследованиях в области каталитической полимеризации. В январе 1965 г. новая лаборатория в содружестве с возглавляемой

проф. В. А. Кормером лабораторией Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука приступила к изучению эмульсионной полимеризации бутадиена под влиянием комплексов родия. В качестве катализаторов были испытаны 17 комплексных соединений родия (III) и 16 соединений родия (I).

Оказалось, что каталитическая активность комплексов зависит от состава и строения координационной сферы, т. е. в первую очередь от числа и взаимного расположения лигандов, легко замещаемых молекулами мономера. Продуктом полимеризации во всех случаях является транс-1,4-полибутадиен. Сравнение каталитической активности закономерно построенных рядов соединений позволило сделать вывод о том, что производные родия (III) восстанавливаются бутадиеном и, следовательно, роль катализаторов полимеризации в действительности играют соединения родия (I), каково бы ни было состояние окисления родия в исходном комплексе. Результаты были доложены на собрании Отделения общей и технической химии Академии наук весной 1965 г. и опубликованы в «Докладах АН СССР» [187, 188].

Создание новой лаборатории, ее оснащение и рост, развертывание работ в нетрадиционных направлениях, смелое обращение к прикладным аспектам координационной химии, тесная кооперация с медиками, органиками. Александр Абрамович, которому было тогда шестьдесят шесть лет, взялся за дело решительно, уверенно, энергично.

## Глава VII

Начиная с тридцатилетнего возраста важное место в жизни А. А. Гринберга занимала педагогическая деятельность. С 1928 по 1947 г. он преподавал в 1-м Ленинградском медицинском институте, сначала в качестве приват-доцента, затем (с 1931 г.) — доцента и (с 1932 г.) — профессора, заведующего кафедрой неорганической и аналитической химии. Параллельно с 1932 по 1946 г. А. А. Гринберг заведовал кафедрой в Заочном индустриальном институте. В 1936 г. он возглавил кафедру аналитической химии, а в 1937 г. — кафедру общей и неорганической химии одного из старейших химических вузов страны — Ленинградского технологического института им. Ленсовета. Этой кафедрой он заведовал до конца жизни. В годы войны (1941—1944), во время пребывания Ленинградского технологического института в Казани, А. А. Гринберг одновременно заведовал кафедрами в Казанском химико-технологическом институте и Казанском государственном университете. В послевоенное время (1947—1949) он занимал должность профессора в Ленинградском государственном университете. Даже это краткое перечисление позволяет судить о размахе деятельности А. А. Гринберга — педагога, о его вкладе в дело подготовки специалистов: инженеров, исследователей, врачей.

Учебный год в Технологическом институте начинался традиционной вступительной лекцией в Актовом зале для первокурсников всех факультетов. Александр Абрамович, читавший вступительную лекцию из года в год, каждый раз был взволнован, воодушевлен, готовился к лекции, как к торжественной церемонии посвящения будущих химиков.

Слушателям Александра Абрамовича, даже первокурсникам, уже с первых лекций становилось ясно, что с ними

говорит выдающийся ученый, эрудит, энтузиаст науки. А. А. Гринберг на протяжении десятилетий читал студентам один и тот же курс, но шаблон был ему чужд. Яркие сравнения, примеры из смежных областей знания и истории науки, личные впечатления о научных конференциях, заграничных командировках — все это придавало лекциям А. А. Гринберга неповторимое своеобразие.

Говоря о деятельности выдающихся ученых, А. А. Гринберг стремился к тому, чтобы студенты ощутили единство науки, ее интернациональный характер и дух исторической преемственности, прививал уважительное отношение к людям науки, их таланту и труду. Многие помнят, как, начиная курс в 1958 г., когда умер Ф. Жолио-Кюри, Александр Абрамович, обратившись к аудитории, предложил почтить вставанием его память, рассказал о его заслугах перед человечеством. Нередко профессор делился с первокурсниками научными новостями, почерпнутыми из последнего выпуска химического журнала. Студенты приобщались к диалектике науки, учились чувствовать ее пульс.

Александр Абрамович читал темпераментно. Лицо, голос, жесты — все выражало увлеченность предметом. Лектор обращался не только к умам, но и к эмоциональному восприятию слушателей: «В связи с открытием ядерных превращений на атомы элементов были распространены такие категории, относящиеся, казалось бы, лишь к миру живых существ, как бренность бытия, смерть, рождение, потомство». Такие образы запоминались надолго. Естественно, что лекции особенно нравились сильным студентам: не всем было легко охватить многообразие фактов, уследить за течением мысли. Желая удостовериться, что он понят всеми, Александр Абрамович иногда прерывал лекцию, задавал вопрос, проходил в глубь аудитории и приглашал кого-нибудь из студентов к доске.

В. Ф. Будапова вспоминает: «На его лекции ходили все — даже отъявленные лодыри и лежебоки. Он удивительно владел аудиторией. Было такое ощущение, что мы — первокурсники составляем с ним единое целое. Он думал вместе с нами и тем самым учил думать нас. На лекциях царил тишина, а если кто-нибудь ее нарушал (а было это за весь год два или три раза), Александр Абрамович без слов резким жестом повелительно указывал на дверь. Мы понимали и полностью разделяли его гнев».

А. А. Гринберг призывал своих слушателей самостоятельно думать, активно осмысливать факты. «Учитесь не понимать», — говорил он.

Несмотря на всеобъемлющую эрудицию, абсолютную память, огромный педагогический опыт, А. А. Гринберг тщательно готовился к каждой лекции. Бывало, накануне лекции он поздним вечером звонил лекционному ассистенту с просьбой подготовить на завтра дополнительный демонстрационный опыт. Александр Абрамович приходил в препаровочную большой химической аудитории ЛТИ за 15—20 минут до начала лекции и, обменявшись приветствиями с сотрудниками, садился в кресло, задумывался. В ответ на любые попытки заговорить, обратиться с вопросом, следовало: «Давайте лучше после лекции». Чувствовалось, что профессор не только сосредоточен, но и заметно волнуется.

А. А. Гринберг страстно любил лекционный эксперимент. Часто он читал в белом халате, как бы внося в аудиторию элемент лабораторной обстановки. Фонтан окрашенной жидкости, бьющий в перевернутую склянку с аммиаком, самовоспламенение фосфора, писк «комарика», завершающийся оглушительным взрывом, — каждый эффектный опыт доставлял ему живейшую радость.

В аудиторию вносили стакан крепко заваренного чая. Александр Абрамович брал ложку, начинал помешивать чай, ложка плавилась, дно стакана покрывалось слоем жидкого серебристого металла.

Положив в карман ампулу с радиоактивным препаратом, профессор с загадочной улыбкой похаживал вдоль демонстрационного стола, на котором был установлен счетчик Гейгера—Мюллера. Прибор пощелкивал: реже... чаще... реже... чаще...

В сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, на несколько секунд погружена красная роза. Ее только что привезли с Кузнечного рынка. В руке у Александра Абрамовича молоток. Удар — и цветок разлетается вдребезги, как стеклянный.

Каждый год повторялись эти опыты, и каждый раз Александр Абрамович восхищался заново, как будто видел их впервые. С торжествующей улыбкой смотрел он на слушателей, как бы спрашивая: «Каково, а?». Если же, например, банка с водородом взлетала, как говорили, «изпод руки» или пересыщенный раствор затвердевал раньше

времени, Александр Абрамович менялся в лице и тут же при студентах выговаривал демонстратору: «Это худо!».

На лекции, которые А. А. Гринберг читал первокурсникам, систематически приходили студенты старших курсов и аспиранты, преподаватели кафедры и сотрудники других институтов.

Особое значение А. А. Гринберг придавал экзаменам, причем экзаменовал необычно, умел быстро, в короткой беседе оценить уровень знаний и, что считал особенно важным, интеллектуальные возможности студента. А. И. Стеценко вспоминает: «На экзаменах Александр Абрамович задавал вопросы „на соображение“ и страшно бывал доволен, если студент улавливал его мысль и проявлял находчивость. К невежеству он был беспощаден и не скупился в этих случаях на двойки».

«Когда мой студент шел отвечать Александру Абрамовичу, — рассказывает З. Е. Гольбрайх, — я никогда не знал, что он получит. Сообразительный лодырь мог получить у него „пять“. Помню, был у меня один такой. Я даже хотел, чтобы он получил двойку. А Александр Абрамович с ним разговорился. Смотрю, — беседуют, оба оживлены. Получил „три“. Теперь заведует большой лабораторией. Как-то я экзаменовал группу Александра Абрамовича. Девушка отлично отвечала, и, прежде чем поставить „пять“, я подвел ее к Александру Абрамовичу.

**Я.** Может быть, вы хотите задать какой-нибудь вопрос?

**А. А.** Напишите формулу тяжелой воды.

**Студентка.** А с какими изотопами? Водорода? Кислорода?

**А. А.** Все ясно. Отлично».

«Химию нельзя изучить за несколько дней, — говорил Александр Абрамович, — она требует тренировки ума; постоянных упражнений, как музыка или иностранный язык». Он пристально следил за ходом повседневной учебной работы кафедры, интересовался успеваемостью студентов, заботился о качестве преподавания. С особым вниманием А. А. Гринберг относился к начинающим преподавателям. Опытные педагоги — З. Е. Гольбрайх, М. И. Гильденгершель, Е. П. Землякова — проводили с «новичками» методические занятия, давали советы, делились опытом. А. И. Стеценко вспоминает: «Я пришла на кафедру ЛТИ в 1951 году уже кандидатом химических

наук, но без педагогического опыта. Александр Абрамович долго присматривался ко мне, обучал и проверял. Через четыре года он доверил мне чтение лекционного курса. Предварительно нужно было прочитать в одном из потоков две пробные лекции. Я посвятила их изомерии и устойчивости комплексных соединений. На лекциях присутствовали З. Е. Гольбрайх и М. И. Гильденгершель, а на одной из них незримо — и сам Александр Абрамович: для того чтобы не смущать своим появлением начинающего лектора, он слушал лекцию из препаровочной, сидя у слегка приоткрытой двери».

В 1945 г. вышла в свет монография А. А. Гринберга «Введение в химию комплексных соединений», ставшая источником сведений и проблем для поколений советских комплексников, переведенная на многие иностранные языки. Книга выдержала четыре издания (1945, 1951, 1966, 1971 гг.); в 1946 г. она была удостоена Государственной премии. В этом фундаментальном труде, совершенно своеобразном по подбору материала, композиции, стилю, с исчерпывающей полнотой отражена целая эпоха в развитии координационной химии — ее классическая эпоха, начавшаяся с Вернера и связанная с именами Чугаева, Черняева, Гринберга. «Введение», которое сочетает исключительное богатство фактического и идейного содержания с ясностью и стройностью изложения, долго еще будет настольной книгой как для зрелых химиков, так и для студентов младших курсов.

\* \* \*

А. А. Гринберг был неременным и деятельным членом оргкомитетов всех Всесоюзных совещаний по химии комплексных соединений — от первого (1937 г.) до девятого (1963 г.). Он активно сотрудничал в редколлегиях «Журнала неорганической химии» и журнала «Радиохимия», входил в состав правления Ленинградского отделения общества «Знание».

За заслуги в развитии науки и техники, в деле подготовки кадров Советское правительство наградило А. А. Гринберга орденом Трудового Красного Знамени (1945 г.), орденом Красной Звезды (1947 г.), орденом Ленина (1953 г.), медалью «За доблестный труд во время Великой Отечественной войны». В 1949 г. А. А. Гринбергу

была присуждена премия Совета Министров СССР. В 1959 г. ему было присвоено звание Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР. Признание научной общественности страны выразилось в избрании А. А. Гринберга членом-корреспондентом (1943 г.) и действительным членом Академии наук СССР (1958 г.).

В истории советской химии А. А. Гринберг будет отмечен как создатель большой научной школы. Среди его учеников доктора наук Л. М. Волштейн, М. И. Гильденгершель, Ю. Н. Кукушкин, В. Е. Миронов, Б. В. Птицын, Д. И. Рябчиков, А. И. Стеценко, А. Д. Троицкая, Х. Х. Хакимов, Г. А. Шагисултанова, В. М. Шульман и более 50 кандидатов химических наук.

Образ А. А. Гринберга — человека науки, учителя, товарища по исследовательской работе навсегда остался в памяти тех, кому довелось близко его знать. Характерные черты этого образа оживают в беседах с учениками и коллегами Александра Абрамовича, знавшими его в течение долгих лет.

«Он любил работу в лаборатории, получая всегда огромное удовольствие от непосредственного участия в эксперименте. Иногда он просто присутствовал во время важного этапа работы и с нетерпением ждал результата» (Г. А. Шагисултанова).

«А. А. подолгу задерживался в лаборатории, а если ему приходилось куда-нибудь уезжать, не дожидаясь окончания опыта, он просил обязательно позвонить ему вечером. М. И. Гильденгершель рассказывал, как А. А. следил за трудным синтезом гексаммина „по прямому проводу“» (А. И. Стеценко).

«Если вечером ставился какой-нибудь опыт, А. А. всегда требовал, чтобы ему звонили — хоть поздним вечером, хоть ранним утром: («Как вы могли мне не позвонить! Что-то получили и не рассказали!»). Б. В. Птицын жил до войны в коммунальной квартире. Его соседи (тоже химики) вспоминали о ночных беседах, когда Б. В., стоя в коридоре в одном белье, с большой экспрессией рассказывал, когда был скачок потенциала, какого цвета был раствор...» (Л. Е. Никольская).

«Прежде чем предложить новому сотруднику или аспиранту самостоятельную тему, А. А. поручал ему переработку платиновых остатков, а сам присматривался внимательно к его работе. „Кандидатский экзамен сдать может каждый, — говорил А. А., — а вот поставить опыт и правильно истолковать его дано не всем“» (А. Д. Троицкая).

«Когда я начал работать с А. А., ему было тридцать восемь лет. Он входил во все детали работы учеников. Раз в неделю работали вместе. „Отец Евгений, — говорил он мне, — я приду в среду в таком-то часу“. И приходил точно в назначенное время. Однажды он пришел немного раньше. У меня еще не все было готово. Он принялся мыть посуду. Я был очень смущен: „Что вы,

Александр Абрамович?!“ . А он: „Вы думаете, я хуже вас вымою?“ . Потом титровали вместе, на двух магазинах сопротивлений представляли штыри в четыре руки. С работы возвращались вместе пешком» (Е. А. Максимюк).

«Любил пробирку и спиртовку. К его приходу на столе должна была стоять спиртовка в полной боевой готовности, сияющие пробирки (очень сердился, когда в спиртовке было мало спирта). Со вкусом снимал со спиртовки колпачок, как-то особенно чиркал спичкой. Свойственным только ему движением брал пробирку, зажимал ее большим пальцем, пожелтевшим от курева, подносил к огню. Он просто сливался с этой пробиркой, всеми пятью чувствами был обращен к ее содержимому. Когда в пробирке выпадал осадок, А. А. ликовал, отдавался радости — бурной, заразной. Приступая к новому опыту, он говорил: „Ну, сегодня у нас ничего не выйдет. Правда ведь, ничего не выйдет?“ . Я включалась в игру: „Да, наверное, ничего не выйдет“ . Без такого заклинания дело не обходилось» (Л. Е. Никольская).

«Когда мы с М. И. Гильденгершелем рассказали А. А. о своих опытах по восстановлению платината в платинит с помощью гидразина, он был очень удивлен. Два дня заставлял нас в его присутствии повторять синтез в разных вариантах. На третий день он снова пришел в лабораторию, сам восстановил платинат избытком гидразина, а получившейся платиновой чернью восстановил новую порцию платината в платинит. Радость его трудно описать» (Г. А. Шагисултанова).

«Как только мы получали новый комплекс урана, А. А. стремился сразу исследовать его физико-химически. Любил сам титровать, сам подсчитывал результаты. Я брала навески, а он священнодействовал с потенциометром и бюреткой» (Г. И. Петржак).

«А. А. был увлеченным химиком. Он был заморожен таинственностью вещества. Больше всего он не любил безразличного отношения к веществу, неаккуратного обращения с ним. Он на глаз мог определить, чистое ли вещество или, как он иногда говорил, имеет „псиный вид“ . Помню, как он терпеливо наставлял меня, когда я, не имея опыта в химии комплексных соединений, неправильно проводила тиомочевинную реакцию Курнакова и при длительном кипячении с избытком тиомочевины получила желтый осадок  $[Pt(Thio)_4]Cl_2$  не только из хлорида Пейроне, но и из транс-изомера. „Надо тонко чувствовать комплексы, вы слишком грубо обращаетесь с ними“, — сказал А. А. К работе в химической лаборатории он относился, как к священнодействию, и признавал за ней даже целительную силу. Он рекомендовал своим сотрудникам „в минуту жизни трудную“ для обретения душевного равновесия определить в комплексе хлор весовым методом» (А. И. Стеценко).

«А. А. всегда был очень требователен, принципиален. Но проявлялось это по-разному. В первые годы моей работы у него он был очень строг, порой даже грозен. Помню у меня не получались анализы, и он увидел, что платиновый тигель недостаточно чист. Вот это была буря! С годами характер его становился мягче, но промахи в работе всегда выводили его из равновесия. А. А. нетерпимо относился к задержкам, связанным с отсутствием или неисправностью аппаратуры. Не хотел ждать, предпочитал

обойтись простыми средствами, тем, что есть под рукой. Когда же возникали трудности с интерпретацией данных опыта, он говорил: „Это ничего. С этим мы справимся“. Непонятные результаты его даже радовали, вдохновляли: есть над чем подумать» (Л. Е. Никольская).

«До перехода к А. А. я работал на кафедре физической химии. После окончания занятий (часов в пять) я приходил на кафедру А. А. и титровал до полуночи. Полгода ничего не получалось. Но он был терпелив — видел, что я много работаю, и не торопил. Первые положительные результаты А. А. встретил восторженно: „Вот видите, я же говорил, что получится!“» (Е. А. Максимюк).

«А. А. умел замечать большое в малом. Он воссоздавал как бы цельный химический образ, уподобляясь художнику, из отдельных мазков которого вырисовывается картина... Меня всегда поражала его способность мысленно все охватить, умение предвидеть. Приведу один пример. Мне удалось установить, что гидроксиламин в координационной сфере платины (II) способен к кислотной диссоциации. Я рассказывала А. А. результаты экспериментов. Он сидел у себя в кабинете на диване и сосредоточенно думал. При этом взгляд его был отрешенным, как бы устремленным на нечто невидимое. И внезапно в глазах вспыхнул огонь, он оживился и сказал: „А ведь если это так, Анастасия Ивановна, то тогда плохо растворимое в воде основание Александера должно быть амфотерным и растворяться в щелочи. Надо это попробовать“. Честно сказать, я усомнилась в этом. Каково же было мое удивление, когда это вещество при легком нагревании полностью растворилось в однонормальной щелочи» (А. И. Стеценко).

«Когда не удавалось быстро найти объяснение каким-нибудь результатам, он думал об этом постоянно — буквально день и ночь. При взаимодействии хлороплатинита с триэтилфосфитом, как и ожидал А. А., первоначально выпадал осадок  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$ . На следующие сутки это вещество превращалось в белые кристаллы. А. А. считал, что это *транс*- $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\text{Cl}_2]$ . Однако содержание платины и фосфора не отвечало этой формуле. К тому же в новом веществе отсутствовал хлор. Анализы многократно повторялись, результаты воспроизводились. А. А. нервничал, считал, что виновата я — допускаю все время одну и ту же ошибку. И, наконец, однажды утром прихожу в лабораторию и вижу — на странице моего дневника написано: „Верно! А. Грипберг“. Для меня это был самый радостный день, при воспоминании о котором и сейчас становится тепло на душе. Оказалось, что А. А. беседовал с А. Е. Арбузовым, который обратил его внимание на возможность гидролиза триэтилфосфита. А. А. догадался, что полученное вещество имеет состав  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_2\text{OH}\}_2\{\text{P}(\text{OEt})_2\text{O}\}_2]$ » (А. Д. Троицкая).

«Без тени улыбки он умел выслушивать мои сбивчивые, иногда совершенно невероятные объяснения и предположения и никогда явным образом ими не пренебрегал. У меня всегда было ощущение, что передо мной строгий отец, который хочет передать дочери свои знания, опыт» (В. Ф. Буданова).

«Каждую беседу с А. А. я старалась записать. Ставила дату, писала заголовок „Беседа с А. А.“, и дальше — все по пунктам. Я знала, что раньше или позже все это мне понадобится. Удиви-

Тельно, что, перечитывая эти записи, я каждый раз находила в них что-то новое» (*Л. Б. Никольская*).

«Он был всегда открыт для дискуссии, охотно рассказывал о своих результатах. Особенно много и темпераментно он рассказывал о любопытном соотношении между кинетикой и термодинамикой комплексов. Вместе с тем стоило рассказать ему что-нибудь свое, он заинтересовывался, задумывался — видно было: какая-то кнопка нажата... Потом говорил: „А не кажется ли тебе, что...“ — и дальше следовало неожиданное остроумное соображение, дававшее пищу для размышлений» (*К. П. Мищенко*).

«А. А. учил нас не только эксперименту, но и работе над статьями. Вот завершён определенный этап работы, и А. А. говорит: „Сегодня в семь часов вы придёте ко мне домой. Будем писать статью“. Это был волнующий момент для каждого. Затем огромный старинный письменный стол, заваленный кипами писем, журналами, листами начатых рукописей. Садимся к столу. Пишет, конечно, он. Пишет быстро, почти без помарок, как будто это и труда не составляет. Время от времени останавливается и спрашивает: „Так ведь?“. Очень впечатляла способность А. А. извлекать из экспериментальных данных самое важное, точно формулировать мысль. В выводах же он был очень осторожен, любил смягчать их оборотами вроде: „Можно думать...“, „Получается впечатление, что...“, „по-видимому...“ и т. д.» (*Г. А. Шагисултанова*).

«А. А. умел удивительно тактично сделать замечание, не огорчая собеседника. Он прочел литературный обзор моей кандидатской диссертации, написанный, по-видимому, плохо. Я шла в институт и встретила А. А. Он сказал: „Я с огромнейшим удовольствием прочел ваш обзор, даже несколько раз. Очень хорошо! Очень хорошо!“. Меня охватила радость, и поэтому ряд серьезных замечаний, которые он высказал, я восприняла довольно легко. А пришлось все изменять и переписывать, убирать много лишнего» (*А. Д. Троицкая*).

«А. А. был моим оппонентом по кандидатской и докторской диссертациям. Его крайние доброжелательные критические замечания заставляли по-новому посмотреть на собственную работу, найти в ней какие-то новые грани, развить и дополнить уже сделанное. Он никогда не ограничивался поверхностным похлыванием по плечу с высоты своего академического звания, а живо интересовался работой и любил дискутировать „на равных“» (*А. Д. Гельман*).

«А. А. был очень требовательным, сам работал много, и нам иной раз приходилось задерживаться допоздна. Он не признавал никаких дел, кроме исследовательских. Нам же в те военные годы часто приходилось днем отлучаться — или на огород (тогда все сажали картофель, капусту, другие овощи), или в очередь за продуктами. А. А. раза два-три не застав нас днем в лаборатории, сказал потом сердито: „По-моему, вы больше отсутствуете, чем присутствуете!“. Теперь мы с большой благодарностью вспоминаем о том, как его требовательность не давала нам увязнуть в повседневных заботах» (*А. Д. Троицкая*).

«А. А. любил, когда аспиранты и сотрудники работали не глядя на часы — с этого начинались у него к сотрудникам нежные чувства. В 1952—1953 гг. мы с Г. А. Шагисултановой и

Л. И. Козловой оставались в лаборатории допоздна. А. А. приезжал поздно вечером, смотрел результаты, а потом развозил всех по домам на машине» (Л. Е. Никольская).

«А. А. стремился дать своим молодым ученикам случай выступить на конференции, совещании, старался ввести их в мир людей науки. На Совещании по кинетике и реакционной способности (1955 г.) он, представляя меня ведущим ученым — Н. М. Эмануэлю, В. Н. Кондратьеву, М. И. Кабачнику, рассказывал каждому, чем я занимаюсь, хвалил меня сверх заслуг, делился планами: „Мы собираемся...“» (Г. А. Шагисултанова).

«На конференциях, семинарах все ждали выступлений А. А. Как никто другой, он умел точно уловить основное в докладе, сделать критическое замечание, дать совет. Слушателей привлекало не только глубокое содержание выступлений А. А., но и его остроумие, яркая, оригинальная манера говорить. Необычно он и писал: без черновиков, своеобразным почерком (издали кажется неразборчиво, а вблизи все ясно)» (Л. Е. Никольская).

«Всем, кто был на докторской защите К. П. Мищенко, памятно начало оппонентского выступления А. А.: „Когда в Компьенском лесу в железнодорожном вагоне Клемансо подписал акт о капитуляции Германии, он воскликнул: „Я всю жизнь ждал этого момента!“ Сегодня это могу воскликнуть я“» (Е. А. Максимюк).

«А. А. навсегда сохранял связь со своими учениками. В 1965 г. состоялась защита диссертации моей аспиранткой Г. А. Левшиной на тему: „Комплексные соединения двухвалентного палладия с триэтилфосфитом“. Работа выполнялась без консультаций А. А. Мне хотелось проверить свои силы и преподнести учителю своеобразный подарок. Готовую работу мы послали ему на отзыв. В день защиты пришла телеграмма из Ленинграда: „Сердечно поздравляю дочку внучку надеюсь дожить правнучки целую Гринберг“. А уже через год Александра Абрамовича не стало...» (А. Д. Троицкая).

«А. А. относился к людям с большим уважением и теплотой. Меня поразила его способность располагать к себе. Уже при первой встрече с ним в Ленинграде я, несмотря на свою врожденную робость, разговаривал с ним, как с близким, давно знакомым человеком, без тени смущения. В течение многих лет он относился ко мне, как к родному. Это особенно чувствовалось, когда он бывал в Ташкенте, в кругу нашей семьи. Он очень любил детей, был очень добрым, отзывчивым, внимательным человеком» (Х. Х. Хакимов).

«В октябре 1956 г. у меня во время опыта взорвалась реакционная колба. Осколки стекла поранили лицо, глаза, руки. Нужно ли говорить, какое это было для меня тяжелое время. Неизвестно было, буду ли я видеть. Были тьма и мысли, мысли и тьма. И еще были родные и друзья, которые меня поддерживали в беде. Тогда-то и довелось мне узнать, как велика и благородна душа моего учителя. Не так-то просто уговорить профессора, крупнейшего офтальмолога приехать в другую больницу с консультацией по рядовому по поводу. А. А. сумел это сделать. Только потом, несколько лет спустя, я узнала, каких усилий это стоило и какое живейшее участие в моей судьбе при-

нял Александр Абрамович. Он был велик не только как ученый, но и как Человек, Человек с большой буквы» (*В. Ф. Буданова*).

«Ближайшими друзьями А. А. всегда были его ученики, сотрудники. Они были желанными и непременно гостями на всех семейных торжествах. А в конце тридцатых годов был введен такой ритуал. Когда А. А. уезжал в командировку в Москву (а ездил он часто), „отцы“ — Ф. М. Филинов, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев и я собирались в квартире на Ковенском на чашку чая; за столом обсуждали разные дела, много шутили, а потом все провожали А. А. к „Красной стреле“. Эти проводы А. А. очень любил и считал залогом удачной поездки» (*Е. А. Максимюк*).

«На кафедре работало много женщин. А. А. ценил их педагогический труд, бережность и нежность женских рук по отношению к живым для него и легко ранимым комплексам. Так повелось, что день 8 марта у нас на кафедре тепло отмечался. На торжественном собрании кафедры (с шутливой программой и огромным шоколадным тортом „от самого шефа“) А. А. поздравлял женщин, подводил итоги и отмечал успехи, причем делал это с тонким юмором и большой доброжелательностью» (*А. И. Стеценко*).

«А. А. любил молодежь. В Ригановской лаборатории в конце пятидесятих годов сложился обычай коллективно отмечать дни рождения сотрудников. А. А. охотно участвовал в этих праздниках, а потом стал из года в год в свой день рождения приглашать домой лабораторию в полном составе. Эти встречи всегда проходили очень весело и интересно: шуточные телеграммы, стихи, песни, фотомонтажи. А. А. отдавался общему бурному веселью, подтягивал хор, исполнявшему песни — старинные студенческие или импровизации на лабораторные темы» (*Г. И. Петржак*).

Свою научную деятельность А. А. Гринберг рассматривал не только как форму личного творчества, но и как участие в общем коллективном процессе развития науки. Он поддерживал постоянное и тесное общение с представителями других химических школ — советских и зарубежных. Многолетние и плодотворные научные связи соединяли его с И. И. Черняевым, О. Е. Звягинцевым, В. Г. Хлопниным, В. И. Спицыным, А. Н. Терениным, Б. П. Никольским, А. И. Бродским, К. П. Мищенко, А. Д. Гельман, А. В. Абловым, К. Б. Яцимирским, Я. А. Фиалковым, М. И. Усановичем. Особенно близкая, душевная дружба связывала Александра Абрамовича с Ильей Ильичом Черняевым — другим выдающимся питомцем чугаевской школы. В течение многих лет А. А. Гринберг поддерживал деловую и дружескую переписку с Дж. Чаттом, Я. Бьеррумом, Б. Ежовской-Тщебятковской, А. Влчком, С. Е. Рамуссенем, Р. Пирсоном, Г. Шварценбахом, Дж. Бейларом. Ниже приводятся некоторые выдержки из писем, полученных авторами этой книги от зарубежных химиков.

«Я общался с профессором Гринбергом в течение всего двух дней, которые он провел в Копенгагене в июне 1960 г. Однако я до сих пор помню прочитанные им тогда прекрасные, тщательно подготовленные и интересные лекции, которые сопровождался оживленной дискуссией» (*Я. Бьеррум*).

«Я впервые видел профессора Гринберга вместе с профессором Спицциным на V ICSS (Международная конференция по координационной химии) в Лондоне в 1959 г. Я помню его как ученого-энтузиаста, очень охотно обсуждавшего свои работы... С тех пор мы не имели возможности встречаться, но обменивались отписками. Я был глубоко опечален, когда, ожидая, что скоро встречу с ним на IX ICSS в Сент-Морице, услышал о том, что он скончался... В моей памяти он остался очень приятным и доброжелательным человеком, преданным своей науке. Мы испытывали некоторые трудности, разговаривая по-английски, но, несмотря на это, его юмор пронизывал наши беседы, охватывавшие весь круг наших работ. Преимущественно мы обсуждали *транс-эффект* и вклад Чугаева и Черняева в химию комплексных соединений вообще и в изучение *транс-эффекта* в особенности» (*Дж. Чатт*).

«Профессор Гринберг был в высшей степени очаровательным человеком. Он был человеком большой культуры, свободно и изящно говорил по-английски, по-немецки и по-французски. Наши научные беседы были всегда отмечены глубиной его мышления и познаний в области координационной химии. В 1960 г. он посетил химический факультет в Орхусе и был также желанным гостем в моем доме. Говорят, что каждый путешественник — посол своей страны. В лице профессора Гринберга Советский Союз имел прекрасного посланника» (*С. Е. Расмуссен*).

\* \* \*

А. А. Гринберг несколько раз был в научных командировках за границей: в Чехословакии, Польше, ГДР, Англии, Швеции, Дании. Возвращаясь из поездок, он подробно и живо рассказывал сотрудникам обо всем виденном и слышанном. Его путевые блокноты с короткими записями, сделанными наспех, для себя, содержат немало интересных фактов, наблюдений, оценок. В этих беглых заметках по-своему отразились некоторые характерные черты личности А. А. Гринберга; в них чувствуется непосредственность, которая, возможно, была бы утрачена, если бы Александр Абрамович перерабатывал их для печати. Вот некоторые фрагменты из его скандинавских записок 1960 г.

«... Утром 31-го мая позвонил по телефону Силлену. Оказалось, что он уже на пути в отель „Централь“. Примерно в 9 часов появился высокий блондин с правильными чертами лица, на вид лет под сорок (на самом деле 44 года), довольно

хорошо говорящий по-русски. Встреча была дружеская. Поехали на двух машинах в небольшую автопрогулку по городу, а затем в Технологический институт. Нам<sup>1</sup> показали озеро Меларен, на котором стоит Стокгольм, здания Королевского дворца, Оперы, главного вокзала и т. д. Технологический институт очень велик, в нем много корпусов. Учится около 2 тысяч студентов. Прошли на кафедру общей и неорганической химии, которой заведует Силлен. Там нам была продемонстрирована программа нашего пребывания в Швеции. Она такова: 31 мая — предварительное знакомство с лабораторией Силлена, а также с кафедрой физической химии (заведует профессор Оле Ламм). Далее — ленч в Союзе студентов, отдых в гостинице (1 час) и доклад. После доклада программы нет. 1 июня, на 8 часов утра — поездка в Упсалу и мой доклад. 2 июня — встреча с Силленом и его основными сотрудниками в отеле, в 9 часов утра. Далее — будет уточнение. 3 июня — доклад А. М. Трофимова. 4 и 5 июня — знакомство со Стокгольмом. 6 июня, утром — выезд в Лунд (на поезде, продолжительность поездки — 6 часов). 7—8 июня — Лунд (два доклада). Далее — Копенгаген.

Совершили очень быстрый рейд по лаборатории. Смотрели лабораторию Лундгрена (рентгенографический анализ основных солей), лабораторию, где работает Хиетанен (где эти соли получают). Смотрели целый ряд комнат (очень много), в которых ведется изучение гидролитических и полимеризационных равновесий в растворах разных солей. В основном это делается потенциометрическим методом. рН измеряется с точностью до 0,03. Есть оптические комнаты, есть термостатированная комната, в которой поддерживается температура 25°. Широко применяются электронные счетные машины.

«... Утром 1-го июня встали очень рано. Доктор Лундгрэн посадил нас в поезд, и мы уехали в Упсалу. Дорога очень красивая и очень родная по природе. Через 55 минут приехали в Упсалу. С помощью специального опознавательного знака (тетраэдр из слоновой кости) мы были узнаны профессором Гуннаром Хэггом, который встречал нас на вокзале. Это худой, высокий, чрезвычайно симпатичный человек. Пошли по улицам Упсалы. Это чудесный старинный академический городок, весь в зелени и наполнен стариной.

... Мы довольно подробно ознакомились с Упсальским университетом. В частности, речь идет о кафедре общей и неорганической химии, которой заведует проф. Гуннар Хэгг... Оборудование первоклассное. Есть все для изучения твердого вещества (основная тематика проф. Хэгга). Нет только своей установки для получения жидкого водорода (в этом отношении у проф. Тшебятковского во Вроцлаве лучше). Широчайшим образом представлены все разновидности рентгенографического анализа, есть приборы для измерения магнитной восприимчивости по Фарадею с постоянным магнитом на 7 тыс. гаусс. Магнит сделан в мастерских кафедры Хэгга. Очень много оптики — обычной, кварцевой и флюоритовой. Есть несколько термостатированных комнат для

---

<sup>1</sup> А. А. Гринберг ездил в Скандинавию вместе со старшим научным сотрудником Радиового института А. М. Трофимовым.

обычных температур, а также для низкой температуры ( $-5^{\circ}\text{C}$ ). Здание великолепно спланировано. Исключительная чистота, как в хирургической клинике. Кабинет Хэгга очень светлый, с балконом, выходящим в парк. В кабинете очень интересные исторические реликвии, как например весы Шееле (под стеклом) и огромная железная ступка Торберна Бергманна, с которой работал еще Берцелиус, будучи молодым человеком. Там же под стеклом подлинное письмо Берцелиуса и старинные алхимические гравюры... В Упсальском университете мной был прочтен (на немецком языке) доклад „О кинетике реакций обмена и замещения в комплексных соединениях платины“. На заседании председательствовал проф. Хэгг. Аудитория проявила интерес к докладу. В прениях приняли участие д-р Линдквист, д-р Гессе и проф. Хэгг. В Упсальском университете мне подарили венок из дерева Линнея.

... Силлен встретил нас, будучи увлечен какими-то расчетами, выполненными с помощью электронной машины. Он сразу же предложил нам пойти в отдел атомной энергии, где производятся эти расчеты. Нам было интересно, и мы пошли. Однако я ему сказал, что нам следовало бы поговорить о химии в спокойной обстановке, что у меня, в частности, есть к нему ряд вопросов. Он сказал, что нам надо идти в университет и встретиться там с доктором Манелли, который хочет со мной поговорить. Я был немножко раздражен и сказал, что, по-моему, суть дела не только в том, чтобы всюду бегать, а чтобы поговорить по принципиальным вопросам.

... Химический отдел Нобелевского института помещается в бывшей лаборатории Сванте Аррениуса. Мы были тепло встречены профессором Меландером (открывшим в свое время уран-237). В библиотеке отдела нам приятно было видеть большой портрет Менделеева, а под ним портрет Аррениуса несколько меньшего размера. На портрете Менделеева подписи всех крупнейших русских химиков, принимавших участие во Втором Менделеевском съезде, в том числе Н. С. Курнакова и Л. А. Чугаева. Меландер думал, что этот портрет был подарен Аррениусу самим Менделеевым. Однако я ему рассказал, что Аррениус был в Петербурге уже после смерти Менделеева. Меландер подчеркнул, что портреты были повешены самим Аррениусом. Мы были тронуты таким отношением Аррениуса к Менделееву, тем более что, как известно, Менделеев отрицательно относился к теории Аррениуса. Я рассказал Меландеру и другим шведам историю борьбы гидратной теории Менделеева с теориями Вант-Гоффа и Аррениуса... В заключение разговора я подчеркнул, что эти портреты как бы символизируют тесную связь между русской и шведской наукой... Из химического отдела Нобелевского института мы под водительством профессора Форслинга пошли в Шведскую Академию наук, где стоят бюсты выдающихся шведских ученых, в том числе Линнея, Эриксона и Берцелиуса. Далее мы осмотрели музей Берцелиуса, в котором находятся его препараты, записи, книги, дипломы, фотографии и портреты. Там же картина, изображающая дом, в котором родился Берцелиус, его весы, его инструменты, большое кресло и всякие иные вещи, в том числе — старинная счетная линейка, сделанная в сороковых годах прошлого века неизвестным русским мастером. Как легко можно себе пред-

ставить, осмотр лаборатории Аррениуса и музея Берцелиуса произвел на нас сильное впечатление».

«... В Копенгагене мы были встречены на аэродроме делегацией датских химиков в составе президента Датского химического общества проф. Хольгара Йергенсена, вице-президента д-ра Гофман-Банга, ученого секретаря д-ра Фридригера и профессоров Я. Бьеррума и К. А. Йенсена. Основными научными центрами, которые мы посетили, были Копенгагенский политехнический институт и Копенгагенский университет. Политехнический институт сыграл (и ныне играет) огромную роль в развитии химии комплексных соединений. Именно здесь в течение многих десятков лет проводились классические исследования С. М. Йергенсека, на базе которых, собственно, и возникла координационная теория Вернера... На этой кафедре работали также такие широко известные химики, как С. П. Л. Серенсен и Э. Биильман. На этой же кафедре, которой в настоящее время руководит профессор Янник Бьеррум, была выполнена замечательная работа Нильса Бьеррума по количественной характеристике ступенчатого комплексообразования в растворах. Эта работа несомненно может рассматриваться как начало нового периода в развитии химии комплексных соединений, а именно периода превращения этого раздела химии в строго количественную науку.

... Прошли в кабинет Бьеррума. Там был разговор о природе *транс*-влияния. Попутно были рассказаны основные результаты наших работ по взаимодействию тетраминов с аммиаком и аминами в присутствии разных кислотных остатков. Был разговор о том, как можно объяснить аномальный ход констант — например у аммиаката серебра... Были продемонстрированы новые книги — Чатта, Россотти и др.

Далее поехали к Йенсену. Там был общий разговор о том, что он делал в последние годы... Йенсен говорил о работах по окислению диоксиминов никеля. Он не согласен с результатами Окача, считает, что в соединениях Окача на самом деле никель не полностью четырехвалентен. Показ препаратов и осмотр лаборатории.

... Поездка в Датское химическое общество. Доклад в аудитории Юлиуса Томсена. Народу порядочно. Довольно оживленная дискуссия с участием Хэггинса, Бьеррума, Йенсена и Балльхаузена. Благополучное окончание и небольшой прием (пиво и закуски за столиками). На приеме русская речь Йенсена с криками „Ура!“, мой краткий ответ.

... Поездка в дом Расмуссена. Прекрасный дом с садиком, цветами и яблонями. Приход проф. Андерсена, заведующего кафедрой неорганической химии в Зубоврачебном институте. Андерсен, оказывается, очень хороший пианист. Не зная этого, я с самого начала завел разговор о культурной жизни в Орхусе, о концертах и театрах. Беседа об Ойстрахах, Рихтере, Гидельсе и Ван Клайберне. Андерсен очень высоко ставит Рихтера. Мои суждения о Рихтере и Гидельсе.

... Нам было особенно приятно отметить очень большой интерес к русской и советской культуре, который проявляется в различных слоях населения как Швеции, так и Дании. Это относится и к нашей науке, и к литературе (классической и совре-

менной), и к нашему искусству. Мы испытывали чувство гордости за свою страну, встречая очень многих научных работников, прилежно изучающих русский язык».

\* \* \*

Смерть всегда неожиданна.

Лето 1966 года... Издательство торопит с корректурой третьего издания монографии... Заканчиваются несколько диссертаций... До отпуска нужно успеть отправить в печать статьи... В сентябре предстоит доклад в Швейцарии...

Третьего июля Александр Абрамович возвратился из Москвы, с Общего собрания Академии наук. Возвратился в приподнятом настроении, полный сил, замыслов. Седьмого к вечеру он внезапно почувствовал недомогание. Болезнь оказалась тяжелой... Шестнадцатого утром Александр Абрамович скончался.

Под Ленинградом, в сосновом бору у поселка, носящего имя крупнейшего советского ученого В. Л. Комарова, на кладбище, где погребены многие выдающиеся деятели отечественной культуры, возвышается памятник из серого гранита.

Каждый год, в первых числах мая, сюда приходят десятки людей. Это ученики Александра Абрамовича — ленинградцы и те, кто приехал издалека, чтобы принять участие в традиционном Гринберговском чтении. Их благодарные мысли обращены к человеку, который открыл перед ними горизонты науки, учил работать, думать, искать.

## Литература

1. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., 1936.
2. Отделение химии Русского физико-химического общества. О необходимости учреждения самостоятельного химического отделения на физико-математических факультетах императорских российских университетов. Пгр., 1915.
3. Гринберг А. А. Кафедра неорганической химии. В кн.: 50 лет 4-го Ленинградского медицинского института им. академика И. П. Павлова. Л., 1947, с. 154.
4. Гефтер Ю. М., Глинка-Чернорудская Е. Л. Кафедра биологической химии. В кн.: 50 лет 4-го Ленинградского медицинского института им. академика И. П. Павлова. Л., 1947, с. 160.
5. Гринберг А. А. К вопросу о хемилюминесценции. 1. — ЖРФХО, 1920, 52, вып. 4—6, 151.
6. Гринберг А. А. Исследования в области химии комплексных соединений. XV Менделеевское чтение. В кн.: Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений. Избранные труды. Л., 1972, с. 397.
7. Ипатьев В. Н. Светлой памяти незабвенного Льва Александровича Чугаева. В кн.: Л. А. Чугаев. Сборник речей и докладов, посвященных его памяти. Под ред. акад. В. Н. Ипатьева. Л., 1924, с. 5.
8. Гринберг А. А. Роль и значение Л. А. Чугаева в развитии русской химии. — Вестн. ЛГУ, 1948, вып. 6, 126.
9. Черняев И. И. Лев Александрович Чугаев. — Успехи химии, 1945, 14, 330.
10. Grünberg A. Beitrag zur Theorie der Indikatoren. — Z. anorgan. Chem., 1924, 138, 333.
11. Pfeiffer P. Über eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde. — Ber., 1906, 39, 1864.
12. Kossel W. Über die Molekülbildung als Frage des Atombaus. — Ann. Phys., 1916, 49, 229.
13. Bjerrum N. Studien über Chromichlorid. Erste Mitteilung. — Z. phys. Chem., 1907, 59, 336.
14. Brönsted I. N. Zur Theorie der Säure-Basen Funktion. — Ber., 1928, 61, 2049.
15. Чугаев Л. А. О новом ряде ацидо-амидо-тетраминовых производных четырехвалентной платины. — Изв. Инст. платины, 1926, 4, 37.

16. Гринберг А. А., Фаерман Г. П. Аммиакаты и амиды четырехвалентной платины как кислоты и основания. — Изв. Инст. платины, 1931, 8, 115.
17. Гринберг А. А., Рябчиков Д. И. К вопросу о силе изомерных оснований состава  $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ . — ДАН СССР, 1935, 4, № 6—7, 243.
18. Grünberg A. Über die Natur der «Transwirkung». — Acta Physicochim., 1935, 3, 573.
19. Некрасов Б. В. Курс общей химии, т. 2. М., 1935, с. 777.
20. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И. О кислотных свойствах аммиакатов и аминов четырехвалентной платины. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 479.
21. Гринберг А. А., Врублевская Л. В., Гильденгершель Х. И., Стеценко А. И. Новые данные по кислотно-основным свойствам комплексных соединений. — ЖНХ, 1959, 4, 1018.
22. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Сибирская В. В. О смешанном метиламин-аммиачном пентамине платины и его кислотных свойствах. — ЖНХ, 1964, 6, 90.
23. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И. Новый способ получения гексаминов четырехвалентной платины. — ЖПХ, 1949, 22, 1053.
24. Стеценко А. И. Комплексные соединения платины с нитрозогруппой, гидроксиламином и его производными. Докт. дисс. Л., 1971.
25. Гринберг А. А., Стеценко А. И. Кислотно-основные свойства *цис*- и *транс*-изомеров  $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ . — ЖНХ, 1961, 6, 111; Кислотные свойства *цис*- и *транс*-изомеров  $[Pt(NH_2OH)_2Ru_2]Cl_2$ . — ЖНХ, 1962, 7, 2678.
26. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Буданова В. Ф. Синтез и кислотные свойства пентамина  $[PtRu_4NH_3Cl](NO_3)_3$ . — ЖНХ, 1968, 13, 3040.
27. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Пантелеева Е. П. О кислотно-основных свойствах геометрически изомерных комплексных соединений. — ЖНХ, 1963, 8, 2226.
28. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Буданова В. Ф. Пентамины  $[Pt(NH_3)_3RuNH_3Cl](NO_3)_3$  и  $[Pt(NH_3)_2Ru_2NH_3Cl](NO_3)_3$  и их кислотные свойства. — ЖНХ, 1968, 13, 1365.
29. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. К вопросу о существовании солей аммиакатов четырехвалентной платины. — ДАН СССР, 1962, 145, 97.
30. Гринберг А. А. Физико-химические исследования в области комплексных соединений. — Изв. Инст. платины, 1932, 10, 47.
31. Гринберг А. А., Варшавский Ю. С. Кислотные свойства аммиакатов и частоты деформационных колебаний координированных молекул аммиака. — ДАН СССР, 1964, 159, 1072.
32. Гринберг А. А. Итоги и перспективы теории Вернера. — Успехи химии, 1945, 14, 243.
33. Чугаев Л. А. О химическом строении комплексных соединений. СПб., 1910.
34. Гринберг А. А. Новейшие успехи химии комплексных соединений. — Успехи химии, 1934, 3, 907.
35. Reihlen H., Nestle K. T. Über eine neue Erklärung der

- cis-trans*-Isomerie der Platosalze. — Liebigs Ann. Chem., 1926, 447, 211.
36. Drew H. D. K., Pinkard F. W., Wardlaw W., Cox E. G. The structure of the isomeric diamminoplatinous chlorides. Discovery of a third isomeride. — J. Chem. Soc., 1932, 988.
  37. Drew H. D. K., Pinkard F. W., Wardlaw W., Cox E. G. The structure of simple and mixed tetrammineplatinous dihalides. — J. Chem. Soc., 1932, 1004.
  38. Rosenblatt F., Schleede A. Über die Isomerie der Dichloro-diamminplatine. — Ber., 1933, 66, 472.
  39. Hantzsch A. Über die *cis-trans*-Isomerie bei dem Metallsalzen vom Typus  $R_2MeX_2$ . — Ber., 1926, 59, 2761.
  40. Grünberg A. Zur Stereochemie der Platosalze. — Z. anorgan. allgem. Chem., 1927, 164, 207.
  41. Гринберг А. А. Роданиды двухвалентной платины. — Изв. Инст. платины, 1928, 6, 122.
  42. Гринберг А. А. К вопросу о стереохимии платосолей. — Изв. Инст. платины, 1931, 8, 93; Helv. Chim. Acta, 1931, 14, 455.
  43. Гринберг А. А., Птицын Б. В. О геометрической изомерии циклически построенных соединений двухвалентной платины. — Изв. Инст. платины, 1932, 9, 55.
  44. Krauss F., Brodtkorb F. Zur Frage der *cis-trans*-Isomerie bei den Metallsalzen vom Typus  $[R_2Me^I X_2]$ . — Z. anorgan. allgem. Chem., 1927, 165, 73.
  45. Гринберг А. А. Исследования над комплексными соединениями двухвалентного палладия. — Изв. Инст. платины, 1933, 11, 95.
  46. Drew H. D. K., Pinkard F. W., Preston G. H., Wardlaw W. The supposed isomerism among the palladodiammines. — J. Chem. Soc., 1932, 1895.
  47. Hantzsch A., Rosenblatt F. Über die Konstitution der Platintetramminsalze. — Z. anorgan. allgem. Chem., 1930, 187, 241.
  48. Гринберг А. А., Стеценко А. И. Об устойчивости  $[Pt(Thio)_4]Cl_2$  в нейтральном и щелочном растворах и о силе основания  $[Pt(Thio)_4](OH)_2$ . — ЖНХ, 1956, 1, 2349.
  49. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И. Новый синтез изомерных соединений состава  $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ . — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, 26, 115.
  50. Харитонов Ю. Я., Ни Цзя-цзянь, Бабаева А. В. Инфракрасные спектры поглощения и строение «аномальных» аммиачнонитрильных комплексных соединений двухвалентной платины. — ЖНХ, 1962, 7, 997; Инфракрасные спектры поглощения «аномальных» нитрильных соединений двухвалентной платины с этилендиамином и метиламином. — ЖНХ, 1963, 8, 34.
  51. Гринберг А. А., Варшавский Ю. С., Инькова Е. Н. Инфракрасные спектры и строение глициновых производных двухвалентной платины. — ЖНХ, 1963, 8, 2659.
  52. Гринберг А. А. Об окислении геометрически-изомерных платодиглицинов. — ДАН СССР, 1941, 32, 57.
  53. Гринберг А. А., Волштейн Л. М. О действии гликоколя на хлороплатинат калия. — Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 381.

54. К а з а н с к и й х и м и к о - т е х н о л о г и ч е с к и й и н с т и т у т и м. С. М. К и р о в а (1919—1969). Исторический очерк. Казань, 1969, с. 45.
55. Г р и н б е р г А. А., Р а з у м о в а З. А., Т р о и ц к а я А. Д. О соединениях платины с фосфорсодержащими аддепдами. — Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 253.
56. J e n s e n K. A. Dipolmessungen an isomerer Platokomplexen. — Z. anorgan. allgem. Chem., 1935, 225, 97; 1936, 229, 225; Über die Konstitution der Thioätherverbindungen des Platins. — Z. anorgan. allgem. Chem., 1935, 225, 115; 1936, 226, 168; Über die Konstitution einiger Platinammine. — Z. anorgan. allgem. Chem., 1936, 229, 252.
57. В о з д в и ж е н с к и й Г. С. Страницы из истории Казанской химической школы. Казань, 1961.
58. Г р и н б е р г А. А., Г е л ь ф м а н М. И. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины диацидодиаминового типа. — ДАН СССР, 1963, 149, 1328.
59. Г р и н б е р г А. А., Г е л ь ф м а н М. И., П е ч е н ю к С. И. О поведении изомерных диаминов двухвалентной платины в присутствии активированного угля. — ЖНХ, 1970, 15, 487.
60. Г р и н б е р г А. А., Д о б р о б о р с к а я А. И., Ш а г и с у л т а н о в а Г. А. К вопросу об изомерии динитродибромоплатотатов. — Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 968.
61. Г р и н б е р г А. А., И н ь к о в а Е. Н., Д о б р о б о р с к а я А. И. О растворимости геометрически изомерных платиновых комплексов в растворах электролитов. — ЖНХ, 1962, 7, 987.
62. Г р и н б е р г А. А., Г е л ь ф м а н М. И. К вопросу о разделении изомерных диаминов двухвалентной платины и продуктов их взаимодействия с тиомочевинной. — ДАН СССР, 161, 601.
63. Г р и н б е р г А. А., Ш а г и с у л т а н о в а Г. А., Н и к о л ь с к а я Л. Е. Хроматографический метод определения структуры координационно-полимерных соединений. — ЖНХ, 1961, 6, 1497.
64. З в я г и н ц е в О. Е. Химическая экспедиция на Урал и Алтай. — Вестн. АН СССР, внеочередной выпуск «Экспедиции АН СССР в 1931 году», 1932, 35.
65. З в я г и н ц е в О. Е., Л е б е д и н с к и й В. В., Г р и н б е р г А. А., Ф и л и п ц о в А. Н. Платина, галлий и другие рассеянные элементы в риддерских полиметаллических рудах. В кн.: Большой Алтай. Сборник материалов. Л., 1934, с. 191.
66. Ч у г а е в Л. А., Х л о п и н В. Г. О реакциях окисления комплексных соединений платины. — Изв. Инст. платины, 1927, 5, 85.
67. Г р и н б е р г А. А., П т и ц ы н Б. В. О титровании соединений двухвалентной платины перманганатом калия. — Изв. Инст. платины, 1933, 11, 77.
68. Г р и н б е р г А. А., П т и ц ы н Б. В. Объемные методы определения металлов платиновой группы. — ДАН СССР, 1933, 6, 284.
69. Г р и н б е р г А. А., П т и ц ы н Б. В. Потенциметрическое титрование платины и иридия. — Изв. Инст. платины, 1935, 12, 133.
70. Г р и н б е р г А. А., М и х е л и с Ю. Л. О количественном опре-

- деления иридия путем титрования ферроцианидом калия. — ДАН СССР, 1936, 2, 177.
71. Гринберг А. А., Кац Н. Н. Объемное определение иридия в присутствии кобальта, никеля, хрома и висмута. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, 941.
  72. Гринберг А. А., Максимюк Е. А., Птицын Б. В. Потенциометрический метод определения суммарного содержания платины и иридия. — ДАН СССР, 1946, 51, 687.
  73. Гринберг А. А., Максимюк Е. А. Купрометрическое титрование платины и иридия. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, 20, 149.
  74. Гринберг А. А., Карпенко Н. Б., Максимюк Е. А. Потенциометрическое титрование двухвалентного железа, двухвалентной платины и трехвалентного иридия при их совместном присутствии. — ЖПХ, 1953, 26, 1105.
  75. Гринберг А. А., Доброборская А. И. Объемное определение железа, платины и иридия при совместном присутствии. — ЖНХ, 1956, 1, 2360.
  76. Гринберг А. А., Юань Кан. Комплексные соединения четырехвалентной платины с гликоколем. — ЖНХ, 1962, 7, 2304.
  77. Гринберг А. А., Юань Кан. О тригликолятах четырехвалентной платины. — ДАН СССР, 1964, 154, 136.
  78. Гринберг А. А., Михелис Ю. Л. Новый способ получения моногидроксопроизводных четырехвалентной платины. — ДАН СССР, 1943, 38, 235.
  79. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Лаврентьев В. Н. Об окислительно-восстановительных потенциалах платиновых металлов. Окислительно-восстановительные потенциалы систем  $[PtX_4]^{2-} + 2X^- \rightleftharpoons [PtX_6]^{2-} + 2e^-$ . — ЖФХ, 1937, 10, 661.
  80. Гринберг А. А., Лаврентьев В. Н., Птицын Б. В. Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных аммиакатов платины. — ДАН СССР, 1940, 26, 51.
  81. Гринберг А. А., Лаврентьев В. Н. Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных соединений платины с органическими аминами и гликоколем. — ДАН СССР, 1942, 35, 230.
  82. Гринберг А. А., Шамсиев А. Ш. Окислительно-восстановительные потенциалы систем  $[PdX_4]^{2-} + 2X^- \rightleftharpoons [PdX_6]^{2-} + 2e^-$  и  $[IrCl_6]^{3-} \rightleftharpoons [IrCl_6]^{2-} + e^-$ . — ЖОХ, 1942, 12, 55.
  83. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., 1966.
  84. Griffith J. H. E., Owen J. Complex hyperfine structures in microwave spectra of covalent iridium compounds. — Proc. Roy. Soc., 1954, A226, 96.
  85. Гринберг А. А., Кац Н. Н. Потенциометрический метод определения структуры координационно-полимерных комплексов платины. — Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 8.
  86. Гринберг А. А., Филинов Ф. М. Исследования над гидроксо соединениями четырехвалентной платины. — Изв. АН СССР, ОМОН, 1937, 907.
  87. Гринберг А. А. Об окислении геометрически изомерных платодиглицинов. — ДАН СССР, 1941, 32, 57.

88. Гринберг А. А., Гельфман М. И. О взаимодействии комплексных соединений одного и того же металла в одной степени окисления. — ЖНХ, 1962, 7, 992.
89. Гринберг А. А. К вопросу о механизме получения хлороплатинита калия из хлороплатината. — ЖПХ, 1953, 2, 224.
90. Гринберг А. А., Дхара С. Ч., Гельфман М. И. Окислительно-восстановительные свойства комплексных аминов платины. — ЖНХ, 1968, 13, 2199.
91. Гринберг А. А., Инькова Е. Н. К вопросу о механизме синтеза гексаммина четырехвалентной платины. — ЖНХ, 1958, 3, 1315.
92. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. О взаимодействии щелочи с *транс*-[PtEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — ДАН СССР, 1964, 140, 1076.
93. Черняев И. И. Экспериментальное обоснование закономерности *транс*-влияния. В кн.: Доклады на совещании по закономерности *транс*-влияния. М., 1952, с. 9.
94. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971.
95. Гринберг А. А. К вопросу о природе явления *транс*-влияния. — Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 351.
96. Гринберг А. А. Заключительное выступление на совещании по закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. — Изв. Сектора платины ИОНХ СССР, 1954, 28, 122.
97. Гринберг А. А., Шулман В. М., Хорунженков С. И. Об электропроводности комплексных соединений платины. — Изв. Инст. платины, 1935, 12, 119.
98. Гринберг А. А. О природе *транс*-влияния. В кн.: Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений. Избранные труды. Л., 1972, с. 147.
99. Гельфман М. И., Смоленская Д. Б. К вопросу о влиянии л-дативной связи на кислотные свойства координированной воды. — ДАН СССР, 1967, 174, 1118.
100. Гельман А. Д. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. М., 1945.
101. Гринберг А. А. Пути объяснения *транс*-влияния. В кн.: Доклады на совещании по закономерности *транс*-влияния. М., 1952, с. 59.
102. Черняев И. И., Гельман А. Д. Об этиленовых соединениях платины. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1937, 14, 77.
103. Гринберг А. А. Выступление на совещании по закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, 28, 56.
104. Гельман А. Д. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. Докт. дисс. М., 1941.
105. Chatt J., Duncanson L., Venanzi L. M. Directing effect in inorganic substitution reactions. Part I. A hypothesis to explain the *trans*-effect. — J. Chem. Soc., 1955, 4456.
106. Orgel L. E. An electronic interpretation of the *trans*-effect in platinum complexes. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 2, 137.
107. Черняев И. И. Заключительное выступление на совещании по закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, 28, 120.

108. Гринберг А. А., Филинов Ф. М. О применении искусственных радиоэлементов для разрешения некоторых проблем химии комплексных соединений. — ДАН СССР, 1939, 23, 918.
109. Гринберг А. А. Радиоактивные индикаторы в химии комплексных соединений. — Успехи химии, 1940, 9, 771.
110. Гринберг А. А., Филинов Ф. М. О применении искусственных радиоэлементов для разрешения некоторых проблем химии комплексных соединений. — ДАН СССР, 1941, 31, 453.
111. Grinberg A. A., Borsakova S. S., Kukuškin Y. N. u. a. Über die Kinetik der Austausch- und Ersatzreaktionen in Platin-Komplexen. — Svensk kem. tidskr., 1961, 73, 199.
112. Гринберг А. А., Гольбрайх З. Е. К вопросу о свойствах гликолята меди. — ЖОХ, 1941, 11, 1039.
113. Гринберг А. А., Никольская Л. Е., Киселева Н. В. Некоторые новые данные по обмену кислотных остатков в соединениях типа  $K_2[PdX_4]$ . — ЖНХ, 1956, 1, 220.
114. Гринберг А. А., Белоусов Е. А. К вопросу о реакциях обмена в комплексных соединениях иридия. — ДАН СССР, 1956, 111, 599.
115. Гринберг А. А., Миронов В. Е. Об обмене аддендов в ионах  $[HgI_4]^{2-}$ . — Радиохимия, 1960, 2, 249.
116. Гринберг А. А., Быховский Д. Н., Петрова И. К. Обмен ионов  $C_2O_4^{2-}$  в оксалатных комплексах урана (IV) и уранила. — Радиохимия, 1962, 4, 611.
117. Гринберг А. А., Никольская Л. Е. К вопросу о прочности комплексных соединений и о реакциях обмена. — ЖПХ, 1951, 24, 893.
118. Adamson A. W., Welker J. P., Volpe M. Exchange studies with complex ions. I. The exchange of radiocyanide with certain heavy metal complex cyanides. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4030.
119. McDiarmid A., Hall N. F. Complex cyanide—simple cyanide exchange systems. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4222.
120. Hertz H. G. Annäherungsabstände von Ionen in wässriger Lösung aus der Linienbreite der magnetischen Kernresonanz. — Z. Elektrochem., 1961, 65, 20.
121. Гринберг А. А. К вопросу о соотношении между прочностью и реакционной способностью комплексных соединений. — ДАН СССР, 1963, 149, 1074.
122. Щербаков В. А. Ближние взаимодействия и обмен аддендов. — ЖСХ, 1963, 4, 342.
123. Щербаков В. А. Исследование водных растворов фторидов титана (IV) и некоторых других переходных элементов методом ЯМР фтора-19. Канд. дисс. Л., 1967.
124. Hinton J. S., Amis E. S. NMR-studies of ions in pure and mixed solvents. — Chem. Rev., 1967, 67, 367.
125. Гринберг А. А., Козлова Л. И., Никольская Л. Е., Шагисултанова Г. А. К вопросу об обмене в комплексных соединениях платины. — ЖПХ, 1955, 28, 7.
126. Гринберг А. А., Борзакова С. С. Об обмене роданионов в  $K_2[Pt(SCN)_4]$  и  $K_2[Pt(SCN)_6]$ . — Радиохимия, 1960, 2, 574.

127. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. К вопросу об обмене брома в *цис-транс*-диамминдихлоридах двухвалентной платины. — Радиохимия, 1960, 2, 592.
128. Гринберг А. А., Борзакова С. С. О явлениях обмена тиомочевины в комплексных соединениях двухвалентной платины. — ЖНХ, 1957, 2, 2368.
129. Гринберг А. А., Инькова Е. Н. К вопросу об обмене этиламина в системе  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_4]\text{SO}_4 + 4\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{NH}_2$ . — Радиохимия, 1959, 1, 103.
130. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. Изучение кинетики изотопного обмена брома в бромистом аналоге соли Косса. — Радиохимия, 1959, 1, 91.
131. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. К вопросу об обмене брома в монопиридинтрибромоплатоате калия. — Радиохимия, 1961, 3, 694.
132. Гринберг А. А., Кузьмина М. А. Об изотопном обмене хлора в соли Цейзе. — ДАН СССР, 1962, 144, 798.
133. Elleman T. S., Reishus J. W., Martin D. S. Trichloroammineplatinate (II) ion. Hydrolysis, isotopic exchange of chloride and the *trans*-effect. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 10.
134. Гринберг А. А., Кузьмина М. А. К вопросу о реакциях изотопного обмена в солях типа Косса. — ДАН СССР, 1965, 160, 1315.
135. Гельман А. Д., Карандашева Е. Ф. О взаимодействии триацетиламиноплатоатов калия  $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{X}]$  с пиридином. — ДАН СССР, 1952, 87, 597.
136. Звягинцев О. Е., Карандашева Е. Ф. О *транс*-активности некоторых внутрисферных заместителей в комплексных соединениях двухвалентной платины. — ДАН СССР, 1955, 101, 93.
137. Звягинцев О. Е., Карандашева Е. Ф. К вопросу о количественной характеристике *транс*-влияния в комплексных соединениях четырехвалентной платины. — ДАН СССР, 1956, 108, 477.
138. Vanerjea D., Basolo F., Pearson R. G. Mechanism of substitution reactions of complex ions. XII. Reactions of some platinum (II) complexes with various reactants. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 4055.
139. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. О кинетике взаимодействия аммиака с хлороплатинитом калия и солью Косса. — ЖНХ, 1957, 2, 106.
140. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. Кинетика гидролиза некоторых комплексных соединений двухвалентной платины. — ЖНХ, 1957, 2, 2360.
141. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. Кинетические исследования некоторых комплексных соединений двухвалентной платины. О взаимном влиянии координированных групп. — ЖНХ, 1958, 3, 1810.
142. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. О кинетике взаимодействия аммиака с некоторыми солями типа  $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$  и  $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{X}_3]$ . — ЖНХ, 1959, 4, 319.
143. Гринберг А. А., Смоленская Д. Б. Кинетика взаимодействия аминов с солями типа Косса. — ЖНХ, 1961, 6, 103.

144. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. Кинетика гидролиза некоторых комплексных соединений четырехвалентной платины.— ЖНХ, 1961, 6, 1084.
145. Гринберг А. А., Кораблева А. А. О кинетике аква-тации изомерных солей состава  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .— ЖНХ, 1964, 9, 2313.
146. Гринберг А. А., Кораблева А. А. О кинетике щелочного гидролиза изомеров состава  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .— ЖНХ, 1966, 11, 751.
147. Гринберг А. А. О значении платиновых комплексов для координационной химии.— ЖНХ, 1967, 12, 4.
148. Гринберг А. А. Современное состояние и перспективы развития координационной химии.— Успехи химии, 1961, 30, 755.
149. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. К вопросу о прочности комплексных соединений двухвалентной платины.— ЖНХ, 1960, 5, 280.
150. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. О константах нестойкости бромистых комплексов двухвалентной платины.— ЖНХ, 1960, 5, 1895.
151. Гринберг А. А., Постникова Е. С. К вопросу о константах нестойкости геометрически изомерных платодиаминов.— ДАН СССР, 1963, 153, 340.
152. Гринберг А. А., Кораблева А. А. Об устойчивости изомерных солей состава  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .— ЖНХ, 1966, 11, 1605.
153. Гринберг А. А., Гельфман М. И. Парциальные константы нестойкости комплексов двухвалентной платины.— ЖНХ, 1966, 11, 1325.
154. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., Гельфман М. И. О константах нестойкости комплексов платины.— Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 585.
155. Гринберг А. А., Гельфман М. И., Инькова Е. Н., Шагисултанова Г. А. О наличии обмена между облученной металлической платиной и комплексными ионами двухвалентной платины в водных растворах.— ДАН СССР, 1961, 137, 597.
156. Гринберг А. А., Гельфман М. И. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины.— ДАН СССР, 1960, 135, 1081.
157. Гринберг А. А., Гельфман М. И. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины. Соединения тетраминового типа.— ДАН СССР, 1961, 137, 87.
158. Гринберг А. А., Гельфман М. И. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины диацидодиаминового типа.— ДАН СССР, 1963, 149, 1328; К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины моно- и триаминового типа.— ДАН СССР, 1963, 150, 305.
159. Grinberg A. A., Šagisultanova G. A., Gelfman M. I. On the instability constants of the complexes of divalent platinum.— Svensk kem. tidskr., 1961, 73, 48.
160. Stability constants of metal-ion complexes.— Chem. Soc. Spec. Publ., № 17, London, 1964.

161. Гринберг А. А., Киселева Н. В., Гельфман М. И. О константах нестойкости палладиевых комплексов. Соединения типа  $K_2[PdX_4]$ . — ДАН СССР, 1963, 153, 1327.
162. Гринберг А. А., Киселева Н. В., Гельфман М. И. О константах нестойкости аммиачных комплексов палладия (II). — ДАН СССР, 1967, 172, 856.
163. Гринберг А. А., Гельфман М. И., Киселева Н. В. К вопросу о константах нестойкости галогенидных комплексов палладия. — ЖНХ, 1967, 12, 1171.
164. Гринберг А. А., Хакимов Х. Х. О константах устойчивости комплексных соединений кобальта с некоторыми витаминами. — ЖНХ, 1961, 6, 144.
165. Гринберг А. А., Яцимирский К. Б. Периодический закон Д. И. Менделеева и устойчивость комплексных соединений. — Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 241.
166. Никольский Б. П. Александр Абрамович Гринберг. В кн.: Выдающиеся советские химики — академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 7.
167. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Евтеев Л. И. Исследования по химии оксалатов урана и тория. — ЖНХ, 1958, 3, 204.
168. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Степанова Л. Н. Определение величины заряда комплексных анионов методом ионного обмена. — Радиохимия, 1968, 10, 96.
169. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Ложкина Г. С. К вопросу о новых солях уранщавелевой кислоты. — Радиохимия, 1962, 4, 289.
170. Гринберг А. А., Ложкина Г. С. О новых солях уранщавелевой кислоты. — Радиохимия, 1967, 9, 179.
171. Гринберг А. А., Троицкая А. Д. Новые данные по бензоил- и ацетилацетонатам уранила. — Труды Радиового инст. им. В. Г. Хлопина, 1956, 7, химия и геохимия, с. 5.
172. Ложкина Г. С. Изучение комплексных соединений четырехвалентного урана с органическими лигандами. — Канд. дисс. Л., 1967.
173. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Ложкина Г. С. О бензоилацетонатах четырехвалентного урана и тория. — Радиохимия, 1971, 13, 904.
174. Гринберг А. А. О значении комплексных соединений для радиохимии. — ЖНХ, 1958, 3, 195.
175. И. Хиндмен. Ионы и молекулы, содержащие плутоний, в растворе. В кн.: Актиниды. Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М., 1955, с. 253.
176. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Текстер Е. Н. Физико-химические свойства водных растворов комплексных оксалатов уранила. — Труды Радиового инст. им. В. Г. Хлопина, 1956, 7, химия и геохимия, с. 74.
177. Петржак Г. И. Работы академика А. А. Гринберга по химии урана и тория. В кн.: Выдающиеся советские химики — академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 30.
178. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Евтеев Л. И. К вопросу о константах нестойкости оксалатных комплексов урана. — Радиохимия, 1960, 2, 505.
179. Гринберг А. А., Быховский Д. Н., Петрова И. К.

- Обмен ионов  $C_2O_4^{2-}$  в оксалатных комплексах урана (IV) и уранила. — Радиохимия, 1962, 4, 611.
180. Гринберг А. А., Быховский Д. Н. Изучение обмена урана между оксалатными комплексами урана (IV) и уранила. — Радиохимия, 1962, 4, 234.
181. Гринберг А. А., Быховский Д. Н. Соосаждение трехвалентного церия с оксалатом урана. — Радиохимия, 1960, 2, 164.
182. Гринберг А. А., Быховский Д. Н. Соосаждение микроколичеств тория (урана  $X_1$ ) с оксалатом урана. — Радиохимия, 1961, 3, 528.
183. Вдовенко В. М., Курчатов Б. В. Первый советский плутоний. — Радиохимия, 1968, 10, 696.
184. Александров А. П. Ядерная физика и развитие атомной техники в СССР. В кн.: Октябрь и научный прогресс. М., 1967, кн. 1, с. 177.
185. Гринберг А. А., Варшавский Ю. С., Гельфман М. И., Киселева Н. В., Смоленская Д. Б. Комплексные соединения платины (II) и палладия (II) с 6-меркаптопурином. — ЖНХ, 1968, 13, 803.
186. Гринберг А. А., Кустова Н. А., Гельфман М. И. Комплексные соединения серебра (I) и золота (I) с 6-меркаптопурином. — ЖНХ, 1968, 13, 2384.
187. Гринберг А. А., Бабицкий Б. Д., Бежан И. П. и др. О влиянии состава комплексов родия (III) на их каталитическую активность в процессе стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в водной среде. — ДАН СССР, 1966, 167, 99.
188. Гринберг А. А., Бабицкий Б. Д., Варшавский Ю. С., Гельфман М. И. и др. Исследование стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 комплексами одновалентного родия. — ДАН СССР, 1966, 170, 1334.

## Литература о А. А. Гринберге

- 25-летие научной и педагогической деятельности чл.-корр. Академии наук СССР А. А. Гринберга.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, с. 534.
- Гринберг Александр Абрамович. Биографический словарь профессоров 1-го Ленинградского медицинского института им. акад. И. П. Павлова за 50 лет. 1897—1947. Л., 1947, с. 26.
- Гринберг Александр Абрамович. БСЭ, изд. 2, т. 12, 1952, с. 617; изд. 3, т. 7, 1972, с. 336.
- Гринберг Александр Абрамович. Биографический словарь деятелей естествознания и техники. Т. 1. М., 1958, с. 265.
- Марьяновская З. Выдающийся химик (60-летие со дня рождения А. А. Гринберга и 40-летие его научной деятельности).— Вечерний Ленинград, 1958, 13 V, № 111.
- Волштейн Л. М. Краткий очерк научной, педагогической и общественной деятельности А. А. Гринберга. В кн.: Александр Абрамович Гринберг. Материалы к биобиографии ученых СССР. Сер. хим. наук. М., 1963, вып. 32.
- Александр Абрамович Гринберг. [Некролог].— Ленинградская правда, 1966, 19 VII, № 168.
- Александр Абрамович Гринберг. [Некролог].— Радиохимия, 1966, 8, 612.
- Гольбрайх З. Е., Подгорная Е. А. Из истории кафедры неорганической химии.— Газ. «Технолог», 1966, 10 XII, № 39.
- Кукушкин Ю. Н., Гольбрайх З. Е. Александр Абрамович Гринберг. [Некролог].— ЖНХ, 1966, 12, 835.
- Симонова Л. К. Александр Абрамович Гринберг. [Некролог].— ЖПХ, 1966, 39, 2393.
- Стеценко А. И. Александр Абрамович Гринберг— ученый и педагог.— Газ. «Технолог», 1966, 17 IX, № 29.
- Гильденгершель Х. И. Значение работ А. А. Гринберга в развитии учения о кислотно-основных свойствах химических соединений. В кн.: Выдающиеся советские химики— академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 25.
- Кукушкин Ю. Н. Работы академика А. А. Гринберга по химии комплексных соединений. В кн.: Выдающиеся советские химики— академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 13.
- Никольский Б. П. Александр Абрамович Гринберг. В кн.: Выдающиеся советские химики— академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 7.
- Петржак Г. И. Работы академика А. А. Гринберга по химии урана и тория. В кн.: Выдающиеся советские химики— академики А. А. Гринберг и И. И. Черняев. М., 1970, с. 30.
- Введение к кн.: А. А. Гринберг. Физическая химия комплексных соединений. Избранные труды. Л., 1972.

# Оглавление

	Стр.
От авторов . . . . .	5
<i>Глава I</i>	
Семья и гимназия. Студенческие годы. Формирование научных интересов . . . . .	8
<i>Глава II</i>	
Исследование амидореакции. В лаборатории Чугаева. Кислотно-основные свойства комплексных соединений	19
<i>Глава III</i>	
Стереохимия комплексов. Кафедра в Медицинском институте. Соединения платины с аминокислотами. Работы казанского периода. Фосфорсодержащие лиганды . . .	30
<i>Глава IV</i>	
Начало 30-х годов. Экспедиция на Урал и Алтай. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений . . . . .	48
<i>Глава V</i>	
Взаимное влияние лигандов. Изотопный обмен. Кафедра в Технологическом институте. Кинетика реакций замещения. Термодинамическая устойчивость комплексов платины и палладия . . . . .	58
<i>Глава VI</i>	
Работы по химии урана и тория. Лаборатория в Радиовом институте. Каталитические и биологические свойства комплексных соединений. Ленинградская лаборатория ИОНХ . . . . .	81
<i>Глава VII</i>	
А. А. Гринберг — педагог, исследователь, научный руководитель. Ученики об учителе. Общественная деятельность. Зарубежные поездки . . . . .	91
Литература . . . . .	107
Литература о А. А. Гринберге . . . . .	118

**Юрий Сергеевич Варшавский**  
**Марк Иосифович Гельфман**  
**АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ ГРИНБЕРГ**  
**(1898—1966)**

*Утверждено к печати*  
*Редколлегией серии*  
*«Научно-биографическая литература»*  
**АН СССР**

Редактор издательства Г. М. Арон  
Художник М. И. Разулевич  
Технический редактор Г. А. Бессонова  
Корректор Л. М. Бова

Сдано в набор 14/1 1974 г. Подписано к печати 10/IX 1974 г.  
Формат бумаги  $84 \times 108^{1/32}$ . Бумага № 2. Печ. л.  $3\frac{3}{4} + 4$  вкл.  
( $\frac{1}{4}$  печ. л.) = 6.72 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 6.73. Изд. № 5609.  
Тип. зак. № 879. М-09774. Тираж 7600. Цена 43 коп.

Ленинградское отделение издательства «Наука»  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

---

1-я тип. издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12



Ю.С. ВАРШАВСКИЙ  
М.И. ГЕЛЬФМАН

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ  
ГРИНБЕРГ

43 коп.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**