

УДК 546(075.8)

# ОСНОВЫ КАФЕДРЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

© 2019 г. А. Б. Никольский\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: an15325@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2019 г.  
После доработки 19 марта 2019 г.  
Принято к печати 19 марта 2019 г.

Проанализированы пути развития научных направлений кафедры общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Ключевые слова:** общая и неорганическая химия, периодический закон, супрамолекулярные соединения, нестехиометрические соединения, неорганические ассоциаты

**DOI:** 10.1134/S0044460X19060014

В своей университетской деятельности Д.И. Менделеев выделил четыре главные направления: периодический закон, природа растворов, работы по упругости газов и написание «Основ химии». Они предопределили пути дальнейшего развития научной деятельности кафедры общей и неорганической химии.

Идеи Менделеева о природе растворов и об упругости газов породили мощную термодинамическую школу Санкт-Петербургского университета, получившую всемирное признание. Дмитрий Петрович Коновалов, непосредственный преемник Менделеева на посту заведующего кафедрой (с 1890 по 1907 г.), продолжил изучение гетерогенных систем раствор–пар с точки зрения термодинамики. В его магистерской диссертации «Об упругости пара растворов» сформулированы законы, описывающие процессы, протекающие в равновесных системах жидкий раствор–пар в зависимости от температуры и давления.

Исследуя гидраты, кристаллогидраты и аммиакаты большого ряда соединений, Д.И. Менделеев пришел к выводу о том, что комплексные соединения «существенно не отличаются от обычных соединений», а их изучение должно опираться на положение соответствующих элементов в периодической системе. Это направление получило мощное развитие в работах основоположника русской школы химии комплек-

сных соединений Льва Александровича Чугаева (заведовал кафедрой с 1908 по 1922 г.) и его ученика и последователя Ильи Ильича Черняева (заведовал кафедрой с 1932 по 1935 г.).

Развитие термодинамического направления на кафедре продолжил ученик Менделеева и Коновалова Александр Александрович Байков (заведовал кафедрой с 1934 по 1939 г.). Его работы по изучению свойств различных соединений и по окислению и восстановлению металлов легли в основу теории металлургических процессов и имели исключительно большое значение для развития отечественной металлургической промышленности и производства огнеупорных материалов [1].

Сергей Александрович Щукарев заведовал кафедрой с 1939 по 1977 г. Ему принадлежит особая роль в детализации и приложениях периодического закона. Он сформулировал правила изобарной (ядерной) статистики (правила Щукарева–Маттауха) [2]. Согласно этим правилам, не могут существовать два стабильных атомных ядра с одинаковыми массовыми числами и зарядами, отличающимися на единицу. В частности, у такого относительно легкого элемента как технеций нет стабильных изотопов, поскольку соседние с ним молибден и рутений не оставили в области стабильных изотопов с массовыми числами от 92 до 104 свободных промежутков более двух единиц

массы. С.А. Щукарев разработал теорию вторичной периодичности, развитую далее Д.В. Корольковым [3].

В послевоенные годы перед кафедрой встали задачи, связанные с дальнейшим развитием металлургической и химической промышленности и с обороной страны. Развивалась ядерная энергетика, что инициировало общий интерес к летучим бинарным соединениям, пригодным для разделения изотопов.

Соответствующие исследования на кафедре развивались в рамках фундаментальных менделеевских направлений и базировались на современных экспериментальных и теоретических методах. Я начал работу на кафедре общей и неорганической химии в этот период и далее в этой заметке попытаюсь изложить мою точку зрения на сложившиеся с тех пор и действующие в настоящее время научные направления на кафедре. Мне хотелось бы выделить пять направлений, нашедших отражение в статьях, публикуемых в данном выпуске Журнала общей химии.

**1. Супрамолекулярные и кластерные соединения переходных металлов с органическими и элементоорганическими лигандами, их фотофизические и другие полезные свойства.** Начало этого направления связано с поисками методов фиксации азота [4] и направленного синтеза комплексов переходных металлов с ненасыщенными лигандами – потенциальными катализаторами нефтепереработки и тонкого органического синтеза [5, 6]. В последние годы С.П. Тунику и сотр. удалось синтезировать из относительно простых стартовых реагентов в результате реакции самосборки гомо- и гетерометаллические кластеры металлов 11 группы с выходом, близким к 100%, проявляющие уникальные фотофизические свойства. Центральный фрагмент структур объединен в кластер при помощи относительно слабых металлофильных взаимодействий, однако при этом обеспечивается очень высокая селективность и эффективность таких синтезов [7–10].

**2. Нестехиометрические соединения и твердые растворы.** В качестве соединений с неопределенным химическим составом Менделеев рассматривал не только жидкие, но и твердые растворы. Изучению соединений переменного состава на кафедре была посвящена деятельность С.М. Арии. Он исследовал термодинамику и строение бинарных галогенидов и оксидов с помощью прецизионной калориметрии, рентгеновских,

магнитных и магнитно-резонансных методов и пришел к выводу о субмикронеоднородном строении этих соединений, т. е. о распределении атомов переходного металла в твердой фазе в виде кластерных групп, содержащих связи металл–металл и обладающих ближним порядком. При этом распределение самих таких кластеров может быть статистически беспорядочным [11]. Примеры последних достижений в этой области можно найти в работах Н.В. Чежиной и Д.А. Королева [12, 13], публикуемых в данном выпуске Журнала общей химии.

Переход от кластеров к нанобъектам был реализован в работах М.Г. Осмоловского с сотр. Их большой опыт по гидротермальному синтезу неорганических наночастиц обобщен в обзоре [14].

**3. Неорганические ассоциаты в газовой фазе.** Появление на кафедре в 1951 г. одного из первых в стране масс-спектрометров дало возможность изучить процессы испарения оксидов и устойчивость в газовой фазе тройных оксидных соединений. Первый руководитель лаборатории масс-спектрометрии Г.А. Семенов внес большой вклад в создание и развитие техники высокотемпературных измерений, и его можно с полным основанием причислить к создателям высокотемпературной масс-спектрометрии в стране. Впервые было обнаружено, что многие соли кислородсодержащих кислот и другие сложные неорганические соединения не только разлагаются при нагревании, но и образуют в газовой фазе разнообразные, иногда довольно сложные, ассоциаты [15, 16]. Лаборатория масс-спектрометрии принимала участие в анализе лунного грунта, доставленного на Землю американской экспедицией на Аполло-11 в 1969 г.

Параллельно на кафедре развивалась тензиметрическая методика исследования различных систем и процессов с участием неорганических соединений: гомогенных газофазных равновесий, гетерогенных равновесий конденсированная фаза–пар, а также кинетики ряда процессов [17]. Были разработаны методики тензиметрических измерений в системах, изолированных от воздуха и влаги, и создана уникальная автоматическая тензиметрическая установка. Выполненные измерения позволили оценить энергии донорно-акцепторных связей в различных молекулярных комплексах. Впервые было обнаружено образование в газовой фазе многочисленных молекулярных комплексов с

донорным атомом элемента 15 или 16 группы и акцепторным атомом 13 группы.

**4. Водные и водно-органические растворы, связь состава и строения растворов с составом и строением равновесной твердой фазы.** В «Основах химии» Менделеев определил растворы как «жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря на природу составляющих начал». Изучение растворов не только с позиций термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем, но и с точки зрения взаимодействий компонентов на микроуровне составило важную часть работ кафедры. Опираясь на богатый экспериментальный материал, Л.С. Лилич с сотр. проанализировали связи между составом растворов, природой компонентов растворов и характером взаимодействий между ними на микроуровне, с одной стороны, и макросвойствами растворов, – с другой [18]. На этой основе был развит системный подход к исследованию строения и свойств растворов и модельные представления о концентрированных растворах [19]. К.А. Бурковым была предложена классификация элементов по формам гидроксоионов в растворе, основанная на электронном строении и положении элементов в периодической системе [20]. Представления о влиянии взаимодействий в растворах на формирование твердой фазы были распространены на тройные водно-солевые системы [21].

**5. Педагогическая деятельность кафедры.** Не будет преувеличением сказать, что менделеевские «Основы химии» были также и основами педагогической деятельности в области химии для многих университетов мира. Современная система преподавания общей и неорганической химии в Санкт-Петербургском университете сохранила важнейшие черты менделеевского стиля: высоко-профессиональные лекции с богатым лекционным экспериментом, практикумы, дающие общие навыки работы в химической лаборатории и предоставляющие студентам возможность самостоятельных работ по синтезу и исследованию соединений и, конечно, современные учебники и учебные пособия. Сотрудниками кафедры создано большое количество учебников и пособий, наиболее востребованные из них приведены в списке литературы к этой статье [22–24].

В заключение считаю необходимым отметить, что при выполнении исследований по перечисленным выше направлениям широко использовались современные спектральные, магнитно-резонансные, дифракционные и другие физические методы исследования. В развитии всех указанных направлений особое значение имели методы квантовой химии, что стало возможным благодаря работам О.В. Сизовой и А.Ю. Тимошкина [25–28].

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков А.А. Собрание трудов в 5 томах. М.; Л: АН СССР, 1952.
2. Щукарев С.А. // ЖРФХО. Сер. хим. 1924. № 55. С. 467.
3. Корольков Д.В. Принцип периодичности в химии непереходных элементов. СПб: Изд. СПбГУ, 1992. 103 с.
4. Chatt J., Nikolsky A.B., Richards R.L., Sanders J.R., Fergusson J.E., Love J.L. // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 1479. doi 10.1039/J19700001479
5. Никольский А.Б. // Коорд. хим. 1977. № 3. С. 1140.
6. Varshavsky Yu.S., Galding M.R., Cherkasova T.G., Podkorytov I.S., Nikol'skii A.B., Trzeciak A.M., Olejnik Z., Lis T., Ziolkowski J.J. // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 628. P. 195. doi 10.1016/S0022-328X(01)00805-1
7. Koshevoy I.O., Tunik S.P. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 9478. doi 10.1021/ic801073k
8. Koshevoy I.O., Lin C.-L., Karttunen A.J., Jänis J., Haukka M., Tunik S.P., Chou P.-T., Pakkanen T.A. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 6. P. 2395. doi 10.1021/ic102204h
9. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M., Ershova Y.Y., Tunik S.P., Melnikov A.S., Hirva P., Koshevoy I.O. // Chemistry. Eur. J. 2018. Vol. 24. N 6. P. 1404. doi 10.1002/chem.201704642
10. Грачева Е.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 879.
11. Ария С.М. Термохимия окислов и халькогенидов переменного состава и их магнитные свойства. В кн. Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонт Л: Химия, 1969. С. 263.
12. Королев Д.А., Чежина Н.В., Глумов О.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 909.
13. Федорова А.В., Чежина Н.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 917.
14. Осмоловская О.М., Петухова Ю.В., Подурец А.А., Сюккалова Е.А., Суслонов В.В., Колоколов, Д.С.,

- Котельникова, С.В., Бобрышева, Н.П., Осмоловский М.Г.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 937.
15. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
  16. *Лопатин С.И., Шугуров С.М.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 832.
  17. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия паробразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
  18. *Лилич Л.С., Хрипун М.К.* Растворы как химические системы. СПб: СПбГУ, 1994. 216 с.
  19. *Латышева В.А.* Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб: СПбГУ, 1998. 341 с.
  20. *Бурков К.А., Бусько Е.А.* // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1989. Вып. 9. С. 125.
  21. *Скрипкин М.Ю., Черных Л.В., Пестова О.Н., Баранускайте В.Э., Бурков К.А., Замятин И.В., Степакова Л.В., Гусев И.М., Горбунов А.О., Богачев Н.А.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 860.
  22. *Суворов А.В., Никольский А.Б.* Общая и неорганическая химия. М.: Юрайт, 2016, Т. 1–2.
  23. *Иванова М.А., Кононова М.А.* Химический демонстрационный эксперимент. М: ВШ, 1984. 208 с.
  24. Физические методы исследования неорганических веществ / Под ред. А.Б. Никольского. М: Academia, 2006. 443 с.
  25. *Сизова О.В., Панин. А.И.* Неэмпирические расчеты молекул. СПб: СПбГУ, 2002. 230 с.
  26. *Сизова О.В.* Симметрия и электронное строение молекул. СПб: СПбГУ, 1997. 82 с.
  27. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. N 36. P. 12141. doi 10.1021/ja0400483
  28. *Timoshkin A.Y.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 45. N 17. P. 8145. doi 10.1021/ic900270c

## Fundamentals of the Department of General and Inorganic Chemistry of St. Petersburg State University

A. B. Nikol'skii\*

*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*  
\*e-mail: an15325@yandex.ru

Received March 19, 2019; revised March 19, 2019; accepted March 19, 2019

The advancement of scientific directions of the Department of General and inorganic chemistry of St. Petersburg University for 150 years of its existence has been analyzed.

**Keywords:** general and inorganic chemistry, the periodic law, supramolecular compounds, nonstoichiometric compounds, inorganic associates