

развертываться работа. Рентгеновские исследования безусловно нужны, но их не нужно переоценивать. Напомню, что рентгеновские расстояния между патрием и хлором и вообще у галогенидов щелочных металлов разные в парах и в кристалле — на 12—15 %. Поэтому не всякое различие в рентгеновском расстоянии может быть сведено к различию в характере связи. Здесь нужно подходить с особенной осторожностью. С другой стороны, нам нужно сейчас вплотную подойти к спектрометрическим исследованиям. Нужны исследования не только в области ультрафиолетового и видимого спектра, но и изучение спектров комбинационного рассеяния, и инфракрасного, и спектра микроволнового. Не зная частотных характеристик для внутренних колебаний комплексных соединений, мы не можем двигаться дальше, мы будем топтаться на месте, мы будем в том же положении, как сейчас. Начинают расчет внутренней сферы комплексных соединений и что же делают? — Берут значение некоторой величины, характерное для валентного состояния в каком-нибудь соединении, и переносят это значение для расчета другого рода соединения. Этот принцип методологически неправильный: при комплексообразовании происходит изменение валентностей всех компонентов, и такой произвольный перенос количественных характеристик одного валентного состояния на другое валентное состояние не закономерен и не дает и не может дать правильных результатов.

Б. М. Кедров (Москва)

Задачей настоящего совещания является распространение основных идей теории химического строения А. М. Бутлерова на область неорганической химии и на одну из ее важнейших областей — химию комплексных соединений.

В середине прошлого века, когда возникло понятие валентности, будущие противники Бутлерова пытались сводить всю проблему строения химических соединений к чисто геометрическим, пространственным, т. е. внешним, или механическим, отношениям между неизменными атомами. Считалось, что атомы могут, подобно кирпичикам, комбинироваться и давать различные архитектуры. Эта тенденция была очень сильно распространена на Западе и стала даже господствующей в 50-х годах прошлого века. С этой точки зрения изомерия сводится только к различию в пространственной группировке одинаковых и тех же неизменных атомов.

Бутлеров выступил не только против агностического утверждения о невозможности познать внутреннее строение вещества, но и против механистических представлений о строении вещества. Теория Бутлерова раскрывает качественную химическую сторону в отношениях между атомами; но и то, что молекула, будучи главной и решающей в их строении, не оторвана от пространственных отношений атомов. Эта сторона является главной, поэтому и свою теорию Бутлеров называет не просто теорией строения, а теорией химического строения; этим подчеркивалось, что качественная, химическая сторона, которую игнорировали механисты, должна быть выдвинута на первое место.

Учет взаимного влияния атомов, т. е. понятие химического влияния, составляет основу бутлеровской теории. В XIX веке, конечно, никаких конкретных химических свойств, позволяющих более или менее количественно охарактеризовать это влияние атомов друг на друга, не было известно. Но все же бутлеровская теория была теорией в подлинном смысле, теорией, которая остается основой современной органической химии, более того,— основой всей современной химии в части учения о химической связи.

К бутлеровской теории надо подходить исторически: надо выяснить, на какой основе создавались ее представления. Эта основа была, несомненно, выражена Бутлеровым в форме диалектической идеи о взаимной связи, о единстве двух сторон вещества — пространственной (в смысле количественных, геометрических отношений между атомами) и качественной, химической, находящейся в непосредственной и неразрывной связи с первой. Решающая сторона качественная — химическое влияние. Именно на единстве обеих сторон и построена вся бутлеровская теория. Но если мы вступим на путь чисто эмпирических представлений или на путь поисков чисто химического фактора, на основе которого можно было бы односторонне возвести теоретическую концепцию трансвлияния, то мы отступим от основного принципа Бутлерова, заключающегося в том, что существует неразрывная связь обеих сторон, их единство, а не противопоставление.

Открытие И. И. Черняева состоит в том, что, продолжая линию Л. А. Чугаева, сочетавшего менделеевское и бутлеровское направления в химии, он показал применимость основной идеи Бутлерова к области неорганической химии.

А. А. Гринберг говорил, что, в отличие от простого наблюдения, от простой группы неоформленных, необобщенных фактов, он рассматривает открытие И. И. Черняева как открытие определенной закономерности или закона. Это правильно, но самый закон А. А. Гринберг понимает весьма узко, ставя его на уровень факта и говоря, что закон и факт — это по сути дела понятия одного порядка. В действительности же само понятие трансвлияния есть не только раскрытие определенной связи химических явлений, но и ее теоретическое объяснение, аналогичное тому, какое было дано Бутлеровым в области органической химии, короче, это есть распространение бутлеровских идей на область неорганической химии. Нужно подчеркнуть, что уже в самом понятии трансвлияния выражена самая важная идея, которая лежит в основе бутлеровской теории. Это — единство упомянутых двух сторон: понятие трансвлияния отражает собою и пространственные отношения атомов и химическую, качественную сторону их взаимосвязи. Первая сторона выражена словом «транс», которое указывает на пространственное расположение взаимовлияющих атомов или атомных групп; вторая сторона выражена словом «влияние», которое указывает на наличие взаимного химического воздействия указанных атомов или атомных групп. Вот почему термин «трансвлияние» следует признать весьма удачным, выражающим самую суть дела, причем — в духе бутлеровского учения.

Вдумайтесь в формулировку Бутлерова, касающуюся сущности изомерии. В противоположность механистам, ограничившим понятие изомерии только различием пространственной группировки атомов, Бутлеров подчеркивал, что существенный момент состоит не столько в пространственных группировках атомов, сколько в различном влиянии атомов внутри молекул изомеров. Это влияние, отмеченное Бутлеровым, особенно ясно выражено в понятии трансвлияния.

Основной вопрос заключается в объяснении явления трансвлияния с точки зрения бутлеровской идеи. Это и будет конкретное выражение идей Бутлерова применительно к области неорганических соединений.

С этим связан и второй вопрос, заданный О. Е. Звягинцевым, о единице измерения. Вопрос этот задавался и в связи с разбором некоторых физических данных. Назывались килограммы, секунды, сантиметры в качестве единиц, которыми можно измерить, выразить то, что охватывается понятием трансвлияния.

В этих попытках выдвинуть единицу, заимствованную из области физики, имеется известная погрешность. Если изучаемое явление носит явно химический характер, то нельзя думать, что его существование можно выразить в чисто физических единицах, которыми хотя и выражаются отношения очень существенные, но не играющие в области химии решающего значения.

Несомненно, что физические факторы играют в химии громадную роль. Я должен напомнить одно интересное замечание Д. И. Менделеева, сделанное в его дневнике, который был недавно разыскан. Менделеев считает, что все сравнительные исследования в области химии надо производить, руководствуясь двумя основными положениями, учитывающими два основных свойства вещества — вес и расстояние. Мы могли бы сказать, что помимо массы и расстояния следовало бы учитывать и электрический заряд, энергию связи, может быть и еще какую-то физическую константу, но ни одно из этих свойств все же не является для химии решающим. Ибо, если выразить химическое явление, как совокупность весьма важных, но чисто физических констант, то это было бы отрицанием его химической специфики, например специфически химической основы трансвлияния.

Те предложения о единице измерения, которые делались здесь, вызывают большое сомнение.

Измерения бывают различные. Могут быть такие явления, которые вообще нельзя выражать в единицах измерения, принятых в элементарных областях физики. Поэтому при выборе единицы надо учитывать не только количественную, но и качественную сторону изучаемых и измеряемых процессов. Иначе говоря, единица измерения всякого процесса, в том числе и трансвлияния, должна быть заимствована из той же области явлений природы, к которой относится данный процесс.

В свое время абстрактно-весовая единица помешала установлению правильного взгляда на химическое строение вещества; потребовалось перейти к паю — специфической химической единице, благодаря которой приравниваются совершенно различные граммовые количества вещества.

Точно так же при выражении атомных весов наиболее легкий элемент — водород — был спачала принят за единицу (а затем — $1/16$ атомного веса кислорода). В области изучения трансвлияния, соответственно этому, можно было бы в качестве единицы измерения выбрать влияние одного из заместителей, которое уже получило определенное выражение.

И. И. Черняев называет ряд заместителей по линии убывания трансвлияния. Исходя из этого, можно было бы, например, трансвлияние H_2O как заместителя взять за единицу и все остальные сравнивать с ним.

Когда И. И. Черняев говорит, что влияние NO_2 во столько-то раз больше, чем H_2O , то порядок величин здесь уже напрашивается, чтобы и позволило бы совершенно по-новому поставить вопрос об обосновании новой единицы для измерения величин трансвлияния и выражения его значений в виде определенных чисел. Для обоснования этой единицы потребуются, быть может, кинетические и термодинамические данные.

На странице 12 доклада Оргкомитета сказано:

«Необходимо принять, что эффект трансвлияния есть частный случай проявления более широкой закономерности, открытой А. М. Бутлеровым и развитой В. В. Марковниковым...» Это вполне правильное положение. А дальше идет не совсем правильное положение, которое требует критического разбора. Далее читаем: «...заключающейся во взаимном влиянии непосредственно связанных в единую молекулу атомов». Вот это подчеркивание — непосредственно связанных в единую молекулу атомов — в данном случае не совсем правильно. Еще дальше говорится, что

причины, вызывающие влияние в комплексных соединениях, вероятно общие с причинами, вызывающими взаимное влияние атомов в органических соединениях.

Приведенный пример с малениновой и фумаровой кислотами не совсем удачен, потому что типичное для органических веществ взаимное влияние атомов здесь недостаточно раскрыто. Действительно, геометрически эта пара цис- и транс-изомеров очень сходна с тем, что мы имеем в области комплексных соединений; но с точки зрения существа дела, т. е. с точки зрения химического влияния, — это не так. Я говорю о наследстве влияния непосредственно не связанных между собою атомов.

Ведь по сути дела трансвлияние предполагает влияние не непосредственно связанных атомов, а атомов, которые связаны опосредованно, через центральный атом. Вопрос идет о передаче этого влияния. Эта передача влияния является здесь наиболее существенной стороной дела и ее выяснение составляет стержень всей проблемы. Она сыграла существенную роль и для Бутлерова, который, разбирая такие случаи соотношения атомов, где атомы А и Б непосредственно между собой не связаны, обращает на это особое внимание.

Бутлеров наблюдал, что там, где между атомами в молекуле находятся некоторые промежуточные атомы или группы атомов, влияние осуществляется через их посредство. Он пишет, что из того, что существует возможность непосредственной связи между атомами, вовсе не следует, что эти атомы не обнаруживают никакого другого взаимного влияния, только это влияние будет влиянием другой категории, — его можно назвать взаимным влиянием атомов, непосредственно между собой не соединенных.

Кстати, здесь раскрывается еще одна интересная сторона взглядов Бутлерова, которая касается различия между органической и неорганической химией. Говоря вообще, это различие очень условно, резких границ здесь нет. Взаимное влияние непосредственно связанных между собой атомов как в неорганических, так и в органических молекулах можно было бы подвести под одну общую категорию; но у атомов, непосредственно между собой не связанных, взаимное влияние существенно различается у тех и у других молекул. В самом деле, для органика существенно, что влияние атомов, непосредственно между собой не связанных, идет либо через определенную цепь атомов, либо через определенное кольцо. В неорганической же химии имеется, как правило, центральный атом, через который передается это влияние.

Вот почему те углеродистые соединения, как, например, двуокись углерода и ее соединения, циан, сероуглерод и другие производные метана, обычно рассматриваются в неорганической химии. Каждое из них содержит только один атом углерода, а потому этот атом играет роль центрального атома; в силу того, что взаимное влияние атомов передается в таком случае не через цепь или кольцо, а через центральный атом, называемые соединения обнаруживают типичные свойства неорганических соединений. Напротив, так называемый «неорганический бензол», не содержащий ни одного атома углерода, ведет себя как органическое вещество, сходное по своим свойствам с обычным бензолом. Это объясняется тем, что в данном случае взаимное влияние атомов передается через кольцо, составленное из атомов бора и азота, вследствие чего было бы правильно «неорганический бензол» рассматривать в органической химии.

В этом отношении особенно интересно, что явление трансвлияния — специфическое явление неорганической химии — показывает, что передача влияния непосредственно между собой не связанных атомов предполагает наличие посредника, передатчика в виде центрального атома, вокруг которого группируются все остальные члены данной молекулы.

В этом отношении мы могли бы привести много интересных параллелей. И может быть надо сравнивать не обязательно геометрически сходно построенные соединения, как фумаровую и малеиновую кислоты с неорганическими цис- и транс-изомерами, а сравнивать по характеру передачи химического влияния. Например, в органической химии хорошо изучена ориентация заместителей в бензольном ядре. Взаимное влияние атомов (заместителей и водорода) передается здесь по кольцу, что составляет специфическую особенность передачи такого влияния в органических молекулах. Если бы мы захотели сравнить явление трансвлияния (как специфически неорганическое) с каким-либо специфически органическим, сходным с ним явлением, то правильнее было бы выбрать не фумаровую и малеиновую кислоты, а, например, пара-, орто- и мета-нитроанилины. В таком случае роль центрального атома комплексного соединения играло бы здесь бензольное кольцо. При этом не следует понимать это так, что здесь надо рассматривать влияние атомов как непосредственное воздействие по типу судороги и т. д. Здесь влияние не может быть похоже на механическое ударение. Поэтому центральный атом в комплексной молекуле отнюдь не должен рассматриваться как экранирующий воздействие партнера, находящегося в транс-положении, а скорее, как своего рода «проводник».

Здесь уже говорилось о теории резонанса и о попытке ее применения к области комплексных соединений. Эта теория глубоко порочна, но не только потому, что ею вводится аддитивность структур, а потому, что она в корне противоположна теории Бутлерова. Она противопоставляет идею взаимного влияния атомов идею комбинирования различных фиктивных «резонансных структур». Таких «структур» нет в действительности, они придумываются и противопоставляются признанию взаимного влияния атомов. Поэтому-то Я. К. Сыркин и предлагал «закрыть» проблему трансвлияния и тем самым вопрос о взаимном влиянии атомов снять.

Теория резонанса относится к попыткам подменить действительное, бутлеровское истолкование явления трансвлияния истолкованием неправильным, истолкованием идеалистическим и вместе с тем механистическим. Надо решительно и безоговорочно отвергнуть эти попытки. Было бы грубейшей ошибкой — пытаться найти какое-либо рациональное зерно в резонансном объяснении Я. К. Сыркина, пытаться освободить это «зерно» от шелухи идеализма и полагать, что после этого останется правильное объяснение трансвлияния.

Так подходить к теории резонанса нельзя. Если учение Бутлерова является для нас отправной точкой, то это обязывает нас подходить к оценке отдельных, частных положений с позиций бутлеровского учения, как в органической, так и в неорганической химии.

Можем ли мы принять теоретические объяснения Я. К. Сыркина? Надо заявить категорически: нет, не можем. И не только потому, что нет экспериментальных его доказательств, а потому, что они в корне противоречат основным посылкам учения А. М. Бутлерова, развитым Л. А. Чугаевым и так блестяще продолженным И. И. Черняевым. Нет никаких оснований для оправдания резонансной лжеории и выведенного из этой лжеории «объяснения» трансвлияния.

Последний вопрос: до сих пор считалось, что Д. И. Менделеев по вопросу о комплексных соединениях, или, как он говорил, о молекулярных соединениях, почти ничего не высказывал и что лишь очень немногое у него имеется об этом в «Основах химии». Сам Менделеев как будто бы не занимался этим вопросом, ни экспериментально, ни теоретически. Во втором издании «Химии комплексных соединений» А. А. Гринберга прямо сказано, что Д. И. Менделеев не занимался экспериментально комплексными

соединениями. Это неверно. В ленинградском музее — архиве Д. И. Менделеева — найдено около десятка его рукописей и много лабораторных записей, сделанных им и посвященных изучению комплексных соединений. Особенно интересно, что идея, лежащая в основе не только проблемы трансвлияния, но и всей химии комплексных соединений, — идея центрального атома — исходит от Менделеева. Эта идея вытекала из периодического закона, в противоположность упрощенным взглядам, приписывавшим комплексным соединениям цепеобразное строение. Менделеев резко критикует попытку перенести такие взгляды из органической химии в область неорганической химии и вводит ясно выраженное понятие центрального атома, как вытекающее из периодического закона. Это связано с тем, что постоянство валентности у атомов отвергается Менделеевым. Идея центрального атома четко выражена в рукописях Менделеева.

Но особенно интересно в связи с обсуждаемой проблемой то, что Менделеев вплотную подходил к вопросу о взаимном влиянии заместителей, о вытеснении одних из них другими. Он рассматривал аммиак и воду и исследовал, при каких условиях аммиак вытесняет воду из комплекса и при каких условиях вода вытесняет аммиак. Аналогичным образом он экспериментально исследовал также целый ряд солей.

Сохранился документ — обращение Д. И. Менделеева к министру финансов с просьбой отпустить ему платиновые остатки для экспериментального исследования комплексных соединений.

Конечно, понятие трансвлияния тогда еще не могло сложиться, да и само учение о комплексных соединениях находилось еще в самом зачатке. Тем не менее, развивая учение о периодическом законе, Менделеев поставил задачу исследовать комплексные соединения с точки зрения положения соответствующих элементов в периодической системе.

В последней главе книги А. А. Гринберга этот замысел Д. И. Менделеева впервые ясно выражен.

Новые материалы Д. И. Менделеева представляют большой интерес, особенно обобщающая статья, где Менделеев, критикуя неправильные взгляды своих современников, пытается развить правильный взгляд на платиновые соединения, чрезвычайно приближающийся к более поздним представлениям и в гораздо большей степени отвечающий нашим современным представлениям, чем другие воззрения того времени.

А. Д. Гельман (Москва)

Б. М. Кедров сказал уже многое из того, что хотелось сказать и мне, поэтому мое выступление будет коротким.

Скажу о том, в чем я не только совершенно согласна с Б. М. Кедровым, но что является и моим личным глубоким убеждением. А. М. Бутлеров, создав теорию химического строения органических молекул, указал в своих работах на взаимное влияние атомов в молекулах. В. В. Марковников, как известно, развел именно эту сторону Бутлеровского учения и установил правила присоединения галогеноводородных кислот к кратным связям. Пользуясь теорией строения Бутлерова, Вернер применил пространственное расположение атомов в молекулах к неорганическим соединениям и в первую очередь к комплексным. Теория Вернера получила название координационной. Из выступления Б. М. Кедрова видно, что собственно идея о центральном атоме также дана русским ученым — Д. И. Менделеевым. Мы впервые услышали сегодня об этих высказываниях Д. И. Менделеева, и необходимо, чтобы эта работа как можно скорее была опубликована. Координационная теория Вернера совершенно не предусматривала направление реакций во внутренней сфере комплекс-