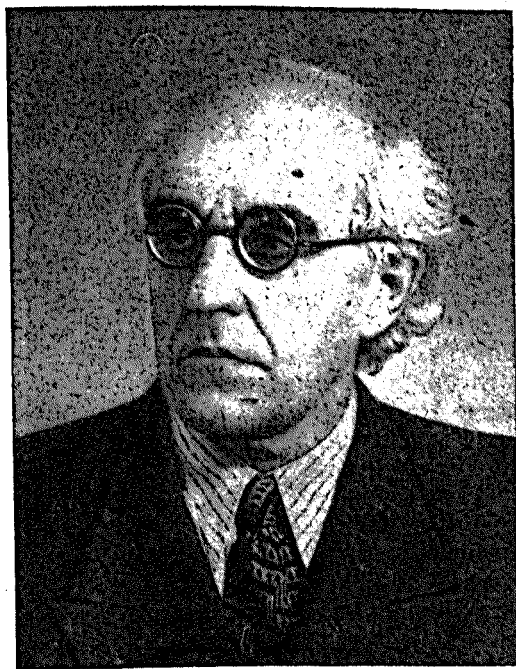




ВЫДАЮЩИЙСЯ СОВЕТСКИЙ УЧЕНЫЙ В. К. СЕМЕНЧЕНКО

(К 60-летию со дня рождения)

М. И. Шахпаров (Москва)

Владимир Ксенофонтович Семенченко известен как разносторонний ученый, плодотворно работающий в области молекулярной физики, физической химии и термодинамики. В. К. Семенченко опубликовал более 120 научных трудов, посвященных решению ряда основных проблем теории растворов, теории явлений, протекающих на поверхности раздела фаз, выяснению закономерностей образования кристаллов и мелких капель, развитию теории фазовых переходов 2-го рода и критических явлений. Экспериментальные работы, выполненные В. К. Семенченко совместно с его учениками, отличаются высокой степенью точности и надежностью полученных результатов. На протяжении своей 35-летней деятельности в качестве преподавателя и научного руководителя в Московском университете и ряде других высших учебных заведений и институтов Владимир Ксенофонтович подготовил большое число научных работников в области молекулярной физики и физической химии, из которых в настоящее время 12 человек имеют ученую степень кандидата наук и 6 человек — ученую степень доктора наук. В. К. Семенченко написал ряд монографий и учебников, сыгравших большую роль в деле подготовки научных кадров по физике и химии, выполнил ряд работ по истории отечественной науки. Вместе с тем Владимир Ксенофонтович известен также как участник многочисленных научных конференций, на которых он отстаивал приоритет отечественной науки, активно боролся за материалистическую линию в развитии естествознания, против преклонения перед зарубежными авторитетами.

За многолетнюю безупречную работу Советское Правительство наградило Владимира Ксенофонтовича высшей правительственной наградой — орденом Ленина.

В краткой заметке не представляется возможным дать сколько-нибудь полное изложение научных результатов, полученных в работах В. К. Се-

менченко. Поэтому мы попытаемся в самом сжатом виде охарактеризовать лишь некоторые из важнейших его научных достижений, объединив близкие по тематике исследования и по возможности соблюдая хронологическую последовательность.

РАБОТЫ ПО ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Первые работы В. К., опубликованные в 20-х годах нашего столетия, посвящены главным образом растворам электролитов. Эти годы были периодом бурного развития теоретических и экспериментальных исследований в этой области. Благодаря работам Дебая, Гюккеля и ряда других авторов удалось теоретически объяснить свойства предельно разведенных растворов электролитов. Однако теория Дебая и Гюккеля оказалась применимой лишь при концентрациях не выше 0,03 моля на 1 л и многие удивительные свойства более концентрированных растворов электролитов, в частности открытое И. А. Каблуковым и исследованное А. Сахановым и П. И. Вальденом явление аномальной электропроводности, оставалось не объясненным. В 1924 г. В. К. Семенченко опубликовал свою первую работу, в которой были выдвинуты основные положения современной теории концентрированных растворов электролитов¹.

Владимир Ксенофонтович указал, что в концентрированных растворах электролитов, в тех случаях, когда ионы сближаются на расстояние, при котором относительная кинетическая энергия меньше потенциальной энергии взаимодействия этих ионов, происходит образование ионной пары или квазимолекулы.

Квазимолекулы не принимают участия в переносе электричества. Влияние ионов, образующих квазимолекулу, на значение коэффициента активности и всех зависящих от него термодинамических величин уменьшается. Дав метод расчета числа квазимолекул в растворе и приложив выдвинутые им соображения к теории электропроводности, В. К. Семенченко получил общее уравнение электропроводности^{1,2}, количественно правильно отображающее явления аномальной электропроводности концентрированных растворов электролитов. Эти выводы в несколько модифицированном виде были в 1926 г. изложены Бьеррумом³. В 1933 г. Краус и Фюосс применили те же представления к явлениям образования сложных ионов из недиссоциированных молекул и получили уравнение электропроводности, являющееся частным случаем уравнения, выведенного Владимиром Ксенофонтовичем².

Из других работ В. К. по теории растворов электролитов упомянем экспериментальные исследования, посвященные проверке выводов теории Дебая и Гюккеля^{4, 5, 6, 7}. В. К. Семенченко совместно с В. В. Серпинским и Б. В. Ерофеевым разработал методику измерений электропроводности, в которой устранены систематические ошибки, допущенные в более ранних измерениях по методу Кольрауша. Весьма высокая точность этих измерений сделала их надежным основанием для суждения об электропроводности разбавленных растворов электролитов и их смесей.

Далее, следует отметить развитую В. К. теорию сил, действующих на ионы электролита со стороны поверхностей раздела диэлектриков^{8, 9}. Владимир Ксенофонтович дал исчерпывающее разъяснение открытого проф. В. Д. Кузнецовым экспериментального факта непрохождения электролитов через границу раздела двух несмешивающихся диэлектриков.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ

В 1927 г. В. К. Семенченко была опубликована первая работа¹⁰, заложившая основы молекулярной теории поверхностных явлений в растворах. В этой работе было впервые введено понятие об обобщенном моменте — величине, характеризующей геометрические и силовые свойства частиц

и, в случае ионов, представляющей собой частное от деления заряда иона на его радиус $m = ze r^{-1}$. Представление об обобщенных моментах было впоследствии использовано В. К. и его учениками, а также другими авторами, во многих исследованиях по теории адсорбции и теории растворов.

Развивая молекулярную теорию адсорбции, В. К. показал, что одни и те же вещества в различных условиях могут быть поверхностно-активными или инактивными. Им выведено уравнение адсорбции, которое, в отличие от уравнения Ленгмюра, правильно передает зависимость адсорбции от концентрации раствора ¹¹. При помощи теоретических формул, полученных В. К. Семенченко, удалось объяснить наличие максимумов на изотермах адсорбции, смещение их в зависимости от поверхностной активности и температуры, удалось вывести правило Траубе и выяснить все основные явления, происходящие при адсорбции из многокомпонентных растворов.

Одновременно В. К. Семенченко вместе с учениками и сотрудниками (Т. И. Шашкиной, Х. Рустамовым, А. Ф. Грачевой, Е. А. Давыдовской, Л. П. Шихобаловой) предпринял ряд экспериментальных исследований поверхностного натяжения в двух- и трехкомпонентных растворах электролитов и неэлектролитов, а также в смесях расплавленных солей. Эти исследования привели к открытию так называемых буферных явлений в области поверхностного натяжения. Оказалось, что существуют такие трехкомпонентные растворы, поверхностное натяжение которых не зависит от температуры ¹², и такие двухкомпонентные растворы, поверхностное натяжение которых не меняется при прибавлении третьего компонента ¹³. Был изучен также вопрос о влиянии третьего компонента на область расслаивания в растворах и показано, что прибавление поверхностно-активных веществ уменьшает, а присутствие инактивных веществ увеличивает область расслаивания. В случае четырехкомпонентных систем действие добавок носит более сложный характер (В. К. Семенченко и Т. И. Шашкина ¹⁴).

Взгляды В. К. Семенченко в этой и других областях нашли подтверждение в работах и других исследователей ¹⁵.

В 1935 г., исходя из развитых им представлений, В. К. Семенченко выдвинул теорию модифицирования сплавов ¹⁶. С давних пор в металлургии известно, что ничтожные количества примесей нередко оказывают большое воздействие на физико-химические и механические свойства металлов и сплавов. Такие примеси получили название модификаторов, а само явление было названо модифицированием. Несмотря на огромное значение модифицирования для практики, теория этого явления до работ Владимира Ксенофоновича отсутствовала. В. К. Семенченко удалось показать, что модификаторами являются поверхностно-активные вещества, которые, понижая поверхностное натяжение на гранях кристаллов, при кристаллизации сплавов замедляют рост кристаллов, вследствие чего степень дисперсности сплавов увеличивается. С целью проверки этих выводов теории В. К. Семенченко вместе с Б. П. Берингом, Н. Л. Покровским, П. П. Пугачевичем, В. А. Константиновым и другими было предпринято систематическое исследование поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов, а также ¹⁷⁻²¹ проведено изучение свойств твердых фаз, образующихся при кристаллизации. Так как измерение поверхностного натяжения жидких металлов представляет собой в экспериментальном отношении весьма трудную задачу, то Б. П. Берингом, Н. Л. Покровским и П. П. Пугачевичем была разработана специальная новая методика ¹⁸⁻²¹, при помощи которой были получены наиболее точные данные о поверхностном натяжении жидких металлов и сплавов.

Вместе с тем В. К. Семенченко совместно с Л. П. Шихобаловой ²² были предприняты аналогичные исследования поверхностного натяжения расплавленных солей и свойств твердых растворов солей, образующихся при кристаллизации. Экспериментальные исследования жидких и твердых

сплавов металлов и сплавов солей полностью подтвердили теоретические выводы Владимира Ксенофонтovichа и доказали возможность предвидения явлений модифицирования и управления ими. К этим работам тесно примыкают исследования В. К., приведшие к созданию термодинамической теории образования кристаллов и капель из химически чистых веществ и растворов^{23,24} (термодинамика малых объектов).

В. К. Семенченко дал строгий термодинамический вывод соотношения, связывающего размеры и форму кристалла с его свойствами. Он показал, что распространенность неравновесных форм у крупных кристаллов является таким же следствием термодинамики, как и наличие равновесных форм у малых кристаллов. В. К. Семенченко установил своего рода закон соответственных состояний для кристаллов, делающий понятными те трудности, которые возникают при кристаллизации веществ, подобных алмазу. Так, например, им показано, что $T_{\text{алм}} l_{\text{алм}} \approx 77 T_{\text{соля}} l_{\text{соля}}$, где l — параметр, характеризующий размеры кристалла, T — температура. Из приведенного здесь уравнения следует, что эквивалентные в термодинамическом отношении кристаллы алмаза и поваренной соли при одной и той же температуре таковы, что $l_{\text{алм}} \approx 77 l_{\text{соля}}$. Можно сделать из этого соотношения и другой вывод. Эквивалентные термодинамические условия для кристаллов алмаза и соли, имеющих равные размеры, таковы, что $T_{\text{алм}} \approx 77 T_{\text{соля}}$. Отсюда становятся понятными различия в условиях кристаллизации таких веществ, как алмаз и поваренная соль. В этих же работах В. К. Семенченко исследовано влияние примесей на свойства и размеры получающихся кристаллов. Полученные им строгие термодинамические соотношения позволили подвести надежный фундамент под развитую ранее теорию модифицирования металлов, сплавов и неметаллических поликристаллических агрегатов.

РАБОТЫ ПО ОБЩЕЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ И РАСТВОРИМОСТИ

В. К. Семенченко принадлежит идея разработки теории растворов, отражающей свойства всех растворов — от жидких элементов нулевой группы, до твердых растворов солей и металлов²⁵. Им же из теоретических соображений было указано на существование правила растворимости²⁶, позволяющего предвидеть растворимость веществ. В. К. Семенченко с М. И. Шахпароновым и П. П. Пугачевичем была доказана справедливость правила растворимости в огромном числе случаев для растворов диэлектриков²⁷ и сплавов металлов²⁸. Впоследствии правило растворимости получило название правила Семенченко²⁹, а общая кривая растворимости — кривой Семенченко. Далее Владимиром Ксенофонтovichем была выдвинута идея о существовании связи между положением раствора на общей кривой растворимости (кривой Семенченко) и его важнейшими термодинамическими свойствами: коэффициентами активности растворителя и растворенного вещества, теплоемкостью, теплотами разведения, поверхностной активностью и т. д.²⁵. Правильность этой идеи была доказана М. И. Шахпароновым²⁹.

ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 2-ГО РОДА И КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Исследования В. К. Семенченко по теории фазовых переходов 2-го рода и критических явлений, развивая одно из традиционных направлений отечественной науки, представляют собой новый шаг вперед, имеющий принципиальное значение для понимания основных закономерностей в этой важной области современной молекулярной физики. В. К. Семенченко показал, что условия, определяющие по Эренфесту фазовые переходы 2-го рода, тождественны с условиями, определяющими критические переходы³⁰. Этот результат В. К. Семенченко использовал для широкого

обобщения понятия критических явлений. Поскольку условия критического перехода и фазовых переходов 2-го рода являются тождественными, вся громадная область фазовых переходов 2-го рода, включающая такие важные в практическом и в теоретическом отношении явления, как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, расслаивание жидких и твердых растворов, сверхпроводимость и т. д., оказывается объединенной с областью критических явлений.

В дальнейшем В. К. Семенченко указал на возможность еще большего расширения этой области «обобщенных критических явлений». Условия термодинамического равновесия двух фаз и веществ, химически взаимодействующих друг с другом, весьма схожи, поэтому можно думать, что и явления вблизи предела существования одной из фаз, т. е. критические явления, и те явления, которые происходят на границе существования одного из компонентов, будут также подобны, — иначе говоря, должны существовать «хемокритические явления»³¹.

В. К. Семенченко указал также, что наличие максимумов теплоемкости, сжимаемости и других вторых производных термодинамических потенциалов само по себе еще не является признаком перехода вещества в критическое состояние³². Он ввел представление о ложных критических точках и указал на неправильность и необоснованность предлагавшейся некоторыми зарубежными учеными классификации фазовых переходов по величине и форме максимумов теплоемкости. Все эти выводы были подтверждены на обширном экспериментальном материале, значительная часть которого была получена самим В. К. Семенченко совместно с его сотрудниками В. П. Скриповым и Е. Л. Зориной^{15, 33, 34}.

В. К. Семенченко впервые выяснил молекулярно-статистический смысл величин, проходящих в критической области через экстремумы: все они оказались пропорциональными флуктуациям энергии и ее производных. Он указал также на особую структуру вещества в критическом состоянии, где вещество представляет собой поверхностный слой, достигший бесконечно большой, с молекулярной точки зрения, толщины. Применимость этих представлений к коллоидным системам была доказана на опыте³⁵.

Таким образом, работы В. К. Семенченко по теории фазовых переходов 2-го рода и критических явлений позволяют объединить в одно целое громадный круг весьма разнообразных, но термодинамически однородных явлений. Исследования В. К. Семенченко не только обогащают молекулярную физику, но и открывают новые пути, заставляя по-новому смотреть на ряд основных вопросов образования коллоидных систем, свойств полимеров, свойств ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сверхпроводников. Эти исследования с полным правом можно считать одним из наиболее выдающихся достижений отечественной науки.

Среди других работ В. К. Семенченко отметим статью «О статистической теории реальных систем»³⁶ и статью «Об обобщении теоремы Нернста»³⁷, в которой выдвигается ряд новых идей о свойствах вещества при низких температурах.

Владимир Ксенофонтович является автором широко известной монографии «Физическая теория растворов», курса химии (совместно с Б. А. Павловым), выдержавшего 11 изданий, и ряда других изданий по молекулярной физике и атомной физике; им проведена большая работа по переводу на русский язык и изданию термодинамических исследований Гиббса.

Большое внимание Владимир Ксенофонтович уделяет вопросам истории отечественной науки. Он является одним из авторов книги «Очерки по истории физики в России» и ряда других статей, среди которых упомянем замечательную статью «Роль периодического закона Д. И. Менделеева в развитии атомной физики», опубликованную в 1946 г.^{38, 39}

В своих научных трудах, лекциях и ярких публичных выступлениях

Владимир Ксенофонович всегда отстаивает материалистические взгляды в естествознании. В. К. Семенченко является одним из наиболее активных участников разгрома идеалистической теории резонанса в химии. В последнее время им выдвинут ряд новых многообещающих идей в области квантовой химии⁴⁰ и теории химической связи.

В. К. Семенченко находится в расцвете своих творческих сил. Можно не сомневаться, что и в дальнейшем его труды обогатят советскую науку новыми выдающимися исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Z. Phys. Chem., 1924, 112, 128.
2. В. К. Семенченко, ЖРФХО, ч. физ., 1925, 56, 541.
3. N. B j e r r u m, Det. Danske Videnskabern. Selsk. Mat. Fys. Med., 1926, 7, № 9,3.
4. P. B. F u o s s, R. M. K r a u s, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 2387.
5. В. К. Семенченко, Б. А. Завада, ЖФХ, 1932, 2, 285.
6. В. К. Семенченко, Б. В. Ерофеев, В. В. Серпинский, ЖОХ, 1932, 2, 893.
7. В. К. Семенченко, В. В. Серпинский, ЖОХ, 1933, 3, 470.
8. В. К. Семенченко, Изв. Тверского ин-та, 1927, 3, 86.
9. В. К. Семенченко, ЖРФХО, ч. физ., 1928, 60, 151.
10. В. К. Семенченко, Z. Phys. Chem., 1927, 129, 176.
11. В. К. Семенченко, Koll.-Z., 1932, 60, 177; Колл. ж., 1947, 9, 125; Изв. физ.-хим. анализа, 1952, 21, 14.
12. В. К. Семенченко, X. Рустамов, ЖФХ, 1936, 8, 383.
13. В. К. Семенченко, А. Ф. Грачева, Е. А. Давыдовская, Колл. ж., 1935, 1, 367.
14. В. К. Семенченко, Т. И. Шашкина, ЖФХ, 1945, 19, 132.
15. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер, М. А. Покрашевич, ЖФХ, 1951, 25, 1469.
16. В. К. Семенченко, Acta Phys. Chim., 91 35, 3, 749; ЖФХ, 1936, 7, 501.
17. В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, Колл. ж., 1936, 8, 364; ЖФХ, 1935, 1, № 5.
18. Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, ЖФХ, 1936, 7, 509.
19. Н. Л. Покровский, Н. Д. Галашина, ЖФХ, 1949, 23, 324.
20. Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич, Вестник Моск. ун-та, 1948, № 1, 93.
21. П. П. Пугачевич, ЖЭТФ, 1947, 17, 648.
22. В. К. Семенченко, М. П. Шихобалова, ЖФХ, 1947, 1387, 21, 613, 707.
23. В. К. Семенченко, ЖФХ, 1945, 19, 298, 350, 429.
24. В. К. Семенченко, ДАН, 1945, 68, 102.
25. В. К. Семенченко, Вестн. Моск. ун-та, 1947, № 5, 49.
26. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, ГТТИ, 1941.
27. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, ЖФХ, 1948, 22, 243, 1256.
28. В. К. Семенченко, П. П. Пугачевич, ЖФХ, 1948, 22, 495.
29. М. И. Шахпаронов, ЖФХ, 1951, 25, 1374.
30. В. К. Семенченко, ЖФХ, 1947, 21, 1461; Вестник Моск. ун-та, 1948, 11, 103; ЖФХ, 1951, 25, 121.
31. В. К. Семенченко, ДАН, 1950, 74, 335.
32. В. К. Семенченко, ДАН, 1952, 87, 441; ЖФХ, 1952, 26, 1337.
33. В. К. Семенченко, В. П. Скринов, ЖФХ, 1951, 25, 362; ДАН, 1952, 85, 1325.
34. В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ДАН, 1950, 73, 331; 1951, 80, 903.
35. Р. Э. Нейман, ДАН, 1952, 82, 419.
36. В. К. Семенченко, Вестн. Моск. ун-та, 1948, № 3, 35.
37. В. К. Семенченко, Вестн. Моск. ун-та, 1949, № 10, 83.
38. В. К. Семенченко, Усп. хим., 1952, 21, 714.
39. В. К. Семенченко, Роль русской науки в развитии мировой науки и культуры, Изд. МГУ, 1946.
40. В. К. Семенченко, Усп. хим., 1952, 2, 714.