

К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА МИХАИЛА МИХАЙЛОВИЧА ДУБИНИНА

Первого января 1951 г. исполнилось пятьдесят лет со дня рождения академика-секретаря Отделения химических наук Академии Наук СССР, дважды лауреата Сталинской премии академика Михаила Михайловича Дубинина.

В 1920 г. студент-дипломант Московского высшего технического училища Михаил Михайлович Дубинин приступил к выполнению темы по исследованию адсорбции электролитов металлами. Результаты этой работы, проводившейся под руководством его учителя профессора Н. А. Шилова, представляли значительный интерес в свете учения Н. А. Шилова об адсорбции электролитов и были опубликованы в трудах Российского научно-химического института.

По окончании Технического училища М. М. Дубинин занимается изучением кинетики распределения веществ между двумя жидкими фазами. Он впервые разработал оригинальную методику эксперимента и провел детальное изучение кинетики распределения уксусной кислоты между водой и различными органическими растворителями. Теоретически кинетика распределения была интерпретирована как диффузионный процесс. Дальнейшие его работы в области кинетики распределения и диффузии электролитов в гелях вызвали в химических кругах большой интерес к диффузионным процессам.

Технически разносторонне образованный и прекрасно знакомый с основами и практическим применением электротехнических измерений, Михаил Михайлович разработал оригинальный метод исследования диффузии, основанный на измерении электропроводности раствора на различных высотах диффузионной трубки. В результате этих работ стало возможным обобщение теории диффузии на область больших концентраций, неполно дисоциированных и гидратированных солей. Продолжительное научное общение с крупнейшим русским ученым Николаем Александровичем Шиловым, интересы которого в то время сосредоточивались на явлениях адсорбции, сказалось на стремлениях Михаила Михайловича — его снова увлекает исследование поверхностных явлений. В 1925 г. он проводит обширные исследования адсорбции растворенных веществ из водных растворов активированными углями, изучает адсорбцию смеси электролитов, ряды адсорбции электролитов из разбавленных растворов. Результаты систематических исследований позволили ему подойти к количественной формулировке законов вытеснения и установить основные закономерности и различия в адсорбции слабых и сильных электролитов.

Изучение адсорбции растворенных веществ из водных растворов заставило М. М. Дубинина обратить пристальное внимание на методы получения активных углей, не содержащих примесей электролитов. Наряду с детальной разработкой методики получения беззольного активированного угля из перекристаллизованной сахарозы Михаил Михайлович предложил еще один новый и быстрый способ, вскоре получивший большое распространение. В качестве активирующего агента была применена азотная кислота, а в качестве исходного продукта — древесный уголь-сырец. Полученный активированный уголь не изменял электропроводности чистой воды, показывал строго эквивалентную адсорбцию катионов

и анионов и содержал в виде примеси только химически индифферентную двуокись кремния.

На препаратах активного угля из сахара Михаилом Михайловичем совместно с Б. В. Некрасовым было открыто явление обращения адсорбционных рядов — гомологического ряда одноосновных жирных кислот и ряда неорганических кислот. Это явление стало предметом обширной дискуссии на страницах союзных и иностранных журналов и послужило темой многочисленных работ различных школ.

С 1928 г. Михаил Михайлович берет на себя руководство лабораторией сорбционной техники. В дальнейшем вся научно-исследовательская и педагогическая деятельность связывается с этой областью физической химии. Первые годы работы посвящаются разрешению главным образом методических проблем и в этом отношении лаборатория, руководимая М. М. Дубининым, достигает значительных успехов. Нужно отметить работы в области поглощения газов и паров из тока воздуха, как первые систематические исследования в СССР, приведшие к созданию методов расчета динамической активности сорбентов.

Талант экспериментатора и конструктора новых приборов определяет весь этот период исследования Михаила Михайловича в совершенно новой области. Именно тогда и был сконструирован широко известный универсальный динамический прибор для исследования активности поглотителей, — прибор, который получил широчайшее распространение.

Параллельно Михаил Михайлович продолжает исследования методов получения и сорбционных свойств активных углей. Он изучает кинетику сорбции растворенных веществ на углях с различным характером пористости и ориентацию адсорбционных рядов. К этому времени относятся его работы, связанные с изучением сорбционных свойств углей с химически измененной поверхностью, так называемых «окисленных углей», содержащих на своей поверхности кислые окислы крупнопористых препаратов углерода — саж, — и работа по изучению активирования углей смесями неорганических прибавок, представляющая большой интерес для технологии производства обесцвечивающих углей.

В 1931 г. Михаил Михайлович создает монографию «Физико-химические основы сорбционной техники». Подобного рода книг до этого времени не было ни в иностранной, ни в союзной литературе.

В 1935 г. монография подверглась капитальной переработке: были добавлены новые разделы, основанные на теоретических и экспериментальных работах автора.

С начала 1932 г. М. М. Дубинин, всегда живо откликающийся на запросы техники, приступает к фундаментальному исследованию процесса сорбции паров активными углями. Им была разработана методика, основанная на принципе сорбционных весов, позволявшая изучать изотермы сорбции паров в интервале равновесных давлений от 10^{-5} мм рт. ст. до давления насыщенных паров. На многочисленных образцах активных углей с различным характером пористости проведено исследование температурной зависимости изотермы сорбции и изотерм сорбции различных паров. Сравнительный анализ экспериментального материала с точки зрения потенциальной теории и теории капиллярной конденсации привел к совершенно определенным выводам о механизме сорбции паров.

В результате было доказано, что вся совокупность экспериментальных фактов может быть объяснена в свете потенциальной теории физической адсорбции. На основе экспериментальных исследований и теории адсорбционного потенциала Михаил Михайлович еще больше усовершенствовал свою теорию, что позволяло более точно вычислить изотермы различных паров.

В технике поглощения газов и паров пористые поглотители редко используются в статических условиях. Поэтому внимание М. М. Дубинина было направлено на область динамики сорбции также и в дальней-

шем; в период 1932—1933 гг. большое развитие получили работы Михаила Михайловича по кинетике и динамике сорбционных процессов.

Тогда же систематически изучается кинетика и динамика хемосорбции кислых парообразных веществ натронной известью. Накопленный экспериментальный материал подвергся анализу и обобщениям, в результате чего было показано, что приближенная схема Н. А. Шилова вполне удовлетворительно применима к данному случаю. В общей схеме динамика хемосорбции, являвшейся первой попыткой теоретической обработки опытного материала, дана приближенная картина процесса, которая в существенных чертах принимается также в более точной теории, разработанной впоследствии другими авторами.

В это же время М. М. Дубининым разрабатываются основные представления о динамике сорбции смеси паров и динамической активности слоев сорбента переменного сечения. Эти работы привели к созданию метода расчета шихты рекуперационных адсорберов, имеющего большое практическое значение.

Михаил Михайлович установил, что время работы адсорбера зависит от чувствительности индикатора, определяющего момент отработки слоя. Это обстоятельство раньше не принималось во внимание, а между тем оно оказывает решающее влияние на определение динамической активности слоя адсорбента.

М. М. Дубинин посвящает ряд работ принципиальному разрешению актуальнейших вопросов рекуперационной техники и производства хлорцинковых активных углей. Исследования кинетики и динамики десорбции парообразных веществ из слоев активных углей позволили проанализировать особенности процесса при переходе от элементарных слоев угля к слою конечной длины. Была разработана схема процесса десорбции и показано влияние температуры на изменение распределения сорбированных паров по длине слоя. Эти выводы также имели непосредственное практическое значение для рекуперационной техники.

Развивая только что изложенные представления, М. М. Дубинин разрабатывает общую теорию динамики сорбции смеси парообразных веществ. Здесь вводятся понятия о коэффициентах вытеснения и даются основные уравнения для определения времени динамической работы слоя угля по обоим компонентам смеси. Экспериментальная проверка теоретических выводов увенчалась подтверждением общей картины процесса и предложенных уравнений.

Дальнейшие исследования М. М. Дубинина посвящены динамике взаимодействия газов и угля при высоких температурах. Эти вопросы, относящиеся непосредственно к динамике активирования угля, оставались весьма мало изученными. М. М. Дубинин разработал общую схему процесса и ввел представление о стационарном реагирующем слое. Безукоризненные в экспериментальном отношении опыты подтвердили правильность исходных положений. Дальнейшее развитие работы привело к важным практическим выводам.

Ряд исследований, выполненных Михаилом Михайловичем в 1936—1937 гг., был тесно связан с изучением механизма сорбции парообразных веществ активными углями. Анализ всей совокупности экспериментальных данных позволил сделать вполне определенный вывод о том, что процесс сорбции изученных парообразных веществ активными углями с различным характером пористости следует потенциальной теории физической адсорбции.

Основываясь на этих наблюдениях, М. М. Дубинин формулирует более точное второе приближение теории относительно значений коэффициентов аффинности характеристических кривых. Было показано, что эмпирический метод вычисления изотерм адсорбции парообразных веществ легко обосновывается потенциальной теорией адсорбции при уточнении физического смысла значений коэффициентов аффинности характеристиче-

ских кривых для различных парообразных веществ. Все это позволило предложить наиболее общий метод вычисления изотерм сорбции парообразных веществ.

С 1940 г., а затем в период Великой Отечественной войны, когда советские ученые отдавали все знания укреплению обороноспособности нашей Родины, Михаил Михайлович со свойственной ему энергией работал над разрешением теоретических и практических задач в области противохимической защиты.

В сентябре 1943 г. М. М. Дубинин был избран действительным членом Академии Наук СССР. В Институте физической химии АН СССР он организует лабораторию сорбционных процессов и утверждается заведующим этой лабораторией. Основное направление исследований лаборатории было связано с изучением адсорбции парообразных и растворенных веществ в связи со структурой адсорбентов.

В первых работах лаборатории преимущественно изучались изотермы адсорбции паров бензола и метилового спирта на ряде углей из сахара с закономерно изменяющейся структурой. Тонкая структура этих образцов была оценена по адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул методом «молекулярных щупов». Детальный анализ характеристических кривых для умеренно проактивированных углей позволил установить, что для всех образцов углей распределение адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам в интегральной форме выражалось одним и тем же уравнением. Это позволило развить потенциальную адсорбцию в сторону рассмотрения характеристического уравнения, как статистического, определяемого функцией распределения объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. В результате было получено общее уравнение изотермы сорбции для паров на активном угле, соответствующее опытным данным в широком интервале равновесных концентраций.

Исходя из теории адсорбционных сил, М. М. Дубинин показал, что коэффициент аффинности характеристических кривых в потенциальной теории адсорбции может быть приближенно выражен отношением молярных объемов парообразных веществ в жидком состоянии. Этот вывод в сочетании с уравнением изотермы адсорбции М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича привел к общему уравнению изотермы адсорбции для любого пара. При этом физические свойства пара могли быть выражены только двумя константами: молярным объемом ожиженного пара и упругостью насыщенного пара жидкости. Таким образом была решена задача о приближенном количественном выражении адсорбируемости паров на активных углях. Постоянная связь Михаила Михайловича с работниками заводов позволила ему совершенно конкретно сформулировать основные направления для исследования в области рекуперации паров летучих растворителей применительно к имеющимся установкам и для накопления материалов к проектированию новых конструкций.

В большом ряде работ, продолжающихся и в настоящее время, М. М. Дубинин дает классификацию структурных типов активных углей, основанную на рассмотрении характеристических кривых потенциальной теории адсорбции в достаточном приближении однозначно определяющихся структурой изученных активных углей и препаратов углерода.

В лаборатории сорбционных процессов, которой руководит М. М. Дубинин, создан новый метод исследования изотерм сорбции паров — метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества, открывающий возможности точного измерения адсорбции паров не только на пористых сорбентах, но и на измельченных непористых кристаллических порошках с удельной поверхностью всего лишь 1 м/г. Относительная чувствительность нового метода оказалась в тысячу раз больше обычного метода вакуумных сорбционных весов.

Основное значение в работах лаборатории имели исследования струк-

туры важнейших адсорбентов, в особенности активных углей и препаратов углерода и их адсорбционных свойств. Были созданы методы измерения объемов различных разновидностей пор: микропор, переходных пор и макропор, основанные как на физических измерениях, так и на исследовании адсорбции паров и растворенных веществ. Характер тонкой структуры микропор исследовался по ранее разработанному методу «молекулярных щупов».

Для исследования теплот сорбции в лаборатории была создана калориметрическая установка. Термическая чувствительность калориметра составляет одну стотысячную долю градуса, а калориметрическая — от пяти стотысячных до двух десятитысячных долей малой калории на грамм адсорбента. Эти показатели далеко превосходят все известные достижения зарубежных исследователей.

В лаборатории открыто новое явление капиллярного расслаивания при адсорбции растворов пористыми сорбентами со значительным объемом переходных пор, аналогичное капиллярной конденсации паров. Детальное исследование изотерм сорбции бинарных жидких смесей для областей неограниченного смешения компонентов, областей расслаивания и кристаллизации позволило обосновать физическую природу этого явления и наметить пути для изучения по этому способу структуры пористых сорбентов.

Педагогическая деятельность Михаила Михайловича началась еще в молодые годы. В 1921 г. он приглашается преподавателем физики и химии на Рабочий факультет Московского высшего технического училища, а в 1922 г. утверждается ассистентом по кафедре неорганической химии МВТУ. В эти годы им был разработан и осуществлен лабораторный практикум по неорганической химии. Большая педагогическая ценность этого документа, оставшегося в рукописи, обусловлена чрезвычайной наглядностью метода преподавания: студент обучался довольно сложным вычислениям результатов опыта, осуществляемого весьма простыми средствами.

Педагогический талант Михаила Михайловича сказался и в дальнейшем, когда ему в 1927 г. было поручено преподавание аналитической химии в МВТУ. Он умел находить новые пути воспитания химического мышления студентов, предлагая часто несколько необычные задачи и методы их решения. Это заставляло учащихся больше мыслить самостоятельно и меньше обращаться к учебникам.

Совершенно новая отрасль деятельности появляется с утверждением Михаила Михайловича в 1928 г. в должности старшего ассистента Противогазовой лаборатории МВТУ. Здесь Михаилу Михайловичу пришлось фактически заново не только создавать практикум, но и изобретать, конструировать и осуществлять целые установки. Организационные способности и умение сгруппировать вокруг себя работоспособный коллектив привели к тому, что противогазовая лаборатория стала своего рода показательным центром в этой новой отрасли педагогики.

Многие десятки учеников М. М. Дубинина вышли из этой лаборатории, восприняв его богатый педагогический опыт.

Одновременно с преподавательской деятельностью Михаил Михайлович собирал ценнейшие материалы для чтения новых курсов и создания учебников. Курс лекций является оригинальным творением М. М. Дубинина, сочетая в себе глубину теоретической мысли, яркие жизненные образы и широкие практические приложения учения об адсорбции. Созданная к 1931 г. монография «Физико-химические основы сорбционной техники» являлась одновременно и учебником расширенного типа. Позднее второе издание этой книги было переработано в настоящий учебник, которым пользуются во многих учебных заведениях Союза.

В начале 1948 г. М. М. Дубинин избирается академиком-секретарем Отделения химических наук АН СССР. Основное внимание Михаил Михайлович уделяет вопросам взаимодействия науки с социалистической промышленностью.

При участии Михаила Михайловича Дубинина организуются новые институты и лаборатории.

Много внимания он уделяет укреплению связи ученых Москвы и Ленинграда с Союзными академиями и филиалами АН СССР, им проводятся научные совещания и конференции.

Таким образом, с каждым годом круг деятельности М. М. Дубинина расширяется и углубляется. Его пятидесятилетие застает его в расцвете сил, в кипучей научной, педагогической и общественной работе, во главе созданной им школы, руководителем крупнейшего объединения химических институтов — Отделения химических наук Академии Наук СССР.

К славному пятидесятилетию Михаила Михайловича его товарищи, ученики и широкие круги советских химиков шлют ему искренние пожелания здоровья, сил и дальнейших творческих успехов на благо и процветание советской науки и техники.

К. В. Чмутов