

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ШИЛОВ

(К 25-летию со дня смерти)

Скончавшийся 25 лет назад 17 августа 1930 г. профессор Московского высшего технического училища Николай Александрович Шилов был несомненно одним из самых даровитых и ярких представителей химической науки нашей страны.

Н. А. Шилов родился в 1872 г. По окончании гимназии он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Московского университета. Его первым научным увлечением была ботаника, которой он заинтересовался под влиянием знаменитого уже в то время К. А. Тимирязева.

Однако после первой же лекции молодого профессора химии Н. Д. Зелинского на тему о роли Пастера в развитии химических теорий Н. А. Шилов заинтересовался химией, которая и определила дальнейший научный путь даровитого юноши.

Н. Д. Зелинский был естествоиспытателем с широким химическим кругозором. Будучи специалистом по органической химии, он проявлял немеьший интерес к физической химии и сумел увлечь этой наукой Н. А. Шилова. Когда по окончании университета Н. А. Шилов был оставлен для подготовки к профессорскому званию, Н. Д. Зелинский оказал ему содействие в получении заграничной командировки в Лейпциг, где раньше работал он сам и где в те годы особенно успешно развивалась научная деятельность крупнейших физико-химиков Вильгельма Оствальда, его ученика Р. Лютера и других.

Н. А. Шилов был командирован в Лейпциг дважды: в 1896—1897 гг. и в 1901—1904 гг. После возвращения из своей второй командировки Н. А. Шилов защитил в 1904 г. в Москве свою магистерскую диссертацию на тему «О сопряженных реакциях окисления», после чего в 1906 г. был утвержден в звании приват-доцента Московского университета.

Эта диссертация сразу выдвинула Н. А. Шилова в первые ряды русских физико-химиков и оказала весьма значительное влияние на развитие химической кинетики.

В дальнейшем Н. А. Шилов в сотрудничестве с целым рядом своих учеников применил результаты своих выводов к исследованию многих процессов, играющих существенную роль в фотографическом проявлении.

В 1911 г. Н. А. Шилов вместе с лучшей частью профессуры оставил преподавание в Московском университете в знак протеста против действий царского министра Кассо, направленных против Правления автономного университета и против студенчества.

После этого Н. А. Шилов продолжал свою научно-педагогическую деятельность в Московском высшем техническом училище в качестве заведующего кафедрой неорганической химии; на эту должность он был избран в 1910 г. Заведывание кафедрой он совмещал с должностью профессора Коммерческого института.

В 1915—1917 гг., во время первой мировой войны, Н. А. Шилов принял горячее участие в деле противогазовой защиты русской армии. Уже в начале применения влаж-

ного противогаза весьма большое значение имело обнаружение Н. А. Шиловым и Н. А. Изгарышевым того факта, что раствор, предназначавшийся для пропитки влажных противогазов, был составлен по неправильному рецепту и содержал недостаточное количество соды. Применение влажного противогаза, пропитанного такой жидкостью, не только не могло спасти защищенного им человека от отравления боевым газом — хлором, но, наоборот, угрожало ему тяжелым отравлением вследствие действия сернистого газа, выделяемого при реакции пропитывающей противогаз жидкости с хлором за счет содержащегося в ней в избытке тиосульфата.

Когда в 1915 г. появился универсальный угольный противогаз Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилов продолжил и развил дело своего учителя. Выполнив свои исследования в организованной им фронтовой подвижной химической лаборатории, Н. А. Шилов с привлеченными им сотрудниками создал современную методику исследования, а также и основные теории действия угольного противогаза. Из этих фронтовых исследований впоследствии развились обширные работы Н. А. Шилова и его школы по динамической активности угля, а также дальнейшие работы его и его многочисленных учеников в области изучения сорбционных процессов.

Во время войны Н. А. Шилов не ограничился экспериментальными научно-исследовательскими работами в области теории и практики действия противогазов, но принял и непосредственно горячее участие в организации так называемого «газового окуривания», т. е. противогазовой подготовки войск, и в других мероприятиях, относящихся к противогазовой защите, например в организации ремонта неисправных противогазов и т. д.

Н. А. Шилов был непревзойденным лектором и популяризатором химической науки. Его вдохновенные яркие и в то же время строго научные лекции пользовались неизменным успехом у слушателей и проходили при переполненных аудиториях. Нередко его лекции посещали также профессора, доценты и преподаватели. Слушатели всегда уходили после лекций Н. А. Шилова возбужденными его яркими идеями, смелыми увлекательными обобщениями, и им невольно передавался его собственный энтузиазм по отношению к любимой науке.

Перу Н. А. Шилова принадлежит оригинальный учебник по объемному анализу, получивший большое распространение в высших учебных заведениях и много способствовавший поднятию на высокий научный уровень преподавания количественного анализа в высшей школе.

Н. А. Шилов обладал природным даром привлекать к себе учеников и последователей; в отношениях с ними он проявлял научную щедрость, делясь своими научными идеями и помогая им всем, чем только мог.

Н. А. Шилов оставил после себя обширную школу учеников, среди которых можно назвать имена акад. М. М. Дубинина, членов-корреспондентов АН СССР Н. А. Изгарышева, Б. В. Некрасова, К. В. Чмутова, действительного члена АН Латвийской ССР Л. К. Лепинь, заслуженных деятелей науки и техники Я. М. Катушева и Б. М. Беркенгейма, профессоров и доцентов С. А. Вознесенского, М. Л. Чепелевецкого, В. И. Назарова, К. В. Астахова, А. В. Киселева, Н. М. Ронжиной, Л. М. Орловой, Е. Г. Шатуновской и других. Кроме названных лиц, учениками Н. А. Шилова считают себя также и многие другие исследователи, участвовавшие в совместных с ним работах и слушавшие его лекции.

Н. А. Шилов скоропостижно скончался в расцвете своих сил во время туристского путешествия в Гаграх 17 августа 1930 г.

Среди разнообразных работ Н. А. Шилова особенно выделяются работы двух направлений: 1) по исследованию сопряженных реакций окисления и 2) по исследованию адсорбции на угле. Первое из этих направлений охватывает цикл работ, непосредственно связанных с вопросами химической кинетики.

Для того чтобы понять и оценить значение работ Н. А. Шилова по химической кинетике, необходимо представить себе пути становления химической кинетики как особой области химии. В восьмидесятых годах прошлого столетия Вант-Гофф, Сванте Аррениус, частично В. Оствальд на основе физических представлений сформулировали ряд важных законов химической кинетики (молекулярность реакций, энергия активации, катализ ионами водорода и т. п.), заложив тем самым основы нового раздела химии. Это был, несомненно, крупный успех. Однако в этом триумфе физических представлений была заключена опасность пренебрежения химизмом реакций. Действительно, такие вопросы, как действие среды на химические реакции, роль химического строения реагирующих молекул и, что особенно важно, значение лабильных промежуточных продуктов в химических превращениях, оставались в тени. На необходимость учета этих особенностей химической реакции уже в то время указывал Н. А. Меншуткин, но лишь немногие ученые и притом случайно занимались изучением влияния промежуточных соединений, образующихся в ходе реакции, на процесс химического превращения. Больше всего этими вопросами интересовались исследователи, изучавшие сопряженные реакции, в которых возникновение одной, легко идущей реакции, вызывает ускорение другой, трудно протекающей в отсутствие первой в изолированной системе. Систематическое изучение сопряженного окисления различных соединений кислородом воздуха привело А. Энглера и А. Н. Баха к заключению, что образование высокоактивных промежуточных соединений имеет фундаментальное значение для

протекания процессов окисления. В 1897 г. А. Н. Бах опубликовал свою знаменитую теорию окисления кислородом воздуха, в которой основная роль в кинетике процесса принадлежит образующимся в его ходе лабильным промежуточным перекисям. Это было первое крупное обобщение, знаменующее переход к новым представлениям в химической кинетике.

Через несколько лет начинают появляться работы Николая Александровича Шилова, из которых главная — его замечательная диссертация «О сопряженных реакциях окисления». Тогда еще совсем молодой автор проводит огромную экспериментальную работу по изучению гомогенных сопряженных реакций окисления в растворах, анализирует весь имевшийся ранее разрозненный материал и интерпретирует его с единой точки зрения. Он расширяет область вопросов сопряженных реакций и делает далеко идущие выводы, направленные на обоснование одной общей идеи об основной роли лабильных промежуточных продуктов в химической кинетике. Вот какими словами Н. А. Шилов заканчивает свою диссертацию:

«Заканчивая свое изложение, я позволю себе еще раз формулировать тот общий вывод, который намечается моим исследованием.

Существует много данных, указывающих на то, что реакции окисления протекают очень сложно и что эмпирические уравнения процессов стоят приблизительно в таком же отношении к истинному течению реакций, как эмпирические формулы органических соединений к их конституционным формулам. К этому выводу приводят кинетические исследования, но они не дают возможности поставить вопрос на экспериментальную почву и сделать окончательный выбор между различными промежуточными реакциями, возможными для данной кинетической системы.

Изучение сопряженных реакций заполняет этот пробел.

Явления химической индукции представляют не что иное, как вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или малой концентрации в большинстве случаев не могут быть выделены в свободном состоянии. Заставляя эти продукты входить во взаимодействие с посторонними веществами, мы получаем представление о их составе и свойствах и об истинном ходе химической реакции. Поэтому, исследование сопряженных реакций можно применить как метод изучения природы и состояния веществ в интимный момент химических превращений.

В этом, мне кажется, заключается главный интерес вопроса о сопряженных реакциях и отсюда вытекает его связь с другими вопросами и общими задачами химической динамики».

Никто в те времена с такой предельной ясностью не формулировал общего значения промежуточных веществ в химической кинетике.

В начале XX в. появляется серия работ немецкого ученого Боденштейна, который, изучая газовые реакции (в частности, образование бромистого водорода), приходит к выводу, что простые моно- и бимолекулярные законы часто не отвечают истинному, гораздо более сложному течению газовых реакций. Боденштейн и его ученики в дальнейшем в ряде фундаментальных работ широко развили и обосновали экспериментально значение промежуточных веществ в гомогенной газовой кинетике.

В результате работ указанных трех ученых (к которым можно было бы прибавить еще несколько имен) на рубеже двух веков начало происходить постепенное изменение направления развития химической кинетики. Законы Вант-Гоффа и Аррениуса остались основой кинетики, но в большинстве случаев лишь в приложении к единичному элементарному акту. Химическое превращение в целом оказалось, как правило, сложным явлением, определяющимся теми промежуточными лабильными веществами, которые возникают по ходу процесса. Развитие химической кинетики в XX в. в значительной мере определяется указанными представлениями.

Таким образом, Николай Александрович Шилов был одним из тех ученых, которые заложили основы современного направления развития химической кинетики.

Рассмотрим кратко главные результаты работы Н. А. Шилова «О сопряженных реакциях окисления».

При изучении явлений химической индукции Н. А. Шилов ставит себе задачу определения природы промежуточного образования, ответственного за явление индукции. С этой целью им было экспериментально исследовано большое число сопряженных систем (сопряженное окисление оксикислот хромовой кислотой при одновременном окислении мышьяковистой кислоты, окисление иодоводорода персульфатом в присутствии закиси железа, окисление мышьяковистой кислоты бромноватой кислотой в присутствии закиси железа, окисление мышьяковистой кислоты персульфатом в присутствии закиси меди и т. п.). Н. А. Шилов применяет новые, более строгие методы для количественного определения фактора индукции, указывая при этом, что сам по себе фактор индукции определяет лишь стехиометрический состав промежуточного вещества, но не его природу и происхождение. Постепенно и систематически меняя природу веществ, участвующих в данной сопряженной реакции, Н. А. Шилову удается более точно подойти к решению вопроса о строении промежуточного соединения. Применение кинетических методов исследования дает возможность Н. А. Шилову изучать механизм образования активного промежуточного соединения. В результате своих исследований Н. А. Шилов приходит к выводу, что в одних случаях промежуточный продукт сопряженной реакции представляет собой неустойчивую степень окисления

индуктора (например, случай индукции при окислении закиси железа $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) или актора (например, окисление бромноватой кислоты $HBrO_3 \rightarrow HBrO_2$). В других случаях промежуточный продукт есть комплексное образование индуктора с акцептором (например, сопряженное окисление оксикислот с мышьяковистой кислотой и окисью сурьмы:

$$\underset{\text{индуктор}}{As_2O_3} + \underset{\text{акцептор}}{C_4H_6O_6} \rightarrow [As_2O_3 \cdot C_4H_6O_6])$$

или индуктора с актором (окисление хлорноватистокислого аммония перманганатом:

$$\underset{\text{актор}}{NH_3} + \underset{\text{индуктор}}{HClO} \rightarrow [NH_3 \cdot HClO]).$$

При изучении явлений гомогенного катализа в растворах Н. А. Шилов высказывает идею о тесной связи катализа с химической индукцией. По его представлениям, катализатор играет роль индуктора по отношению к химической системе, реагирующей под его воздействием. Однако катализатором может быть лишь такой индуктор, который способен регенерироваться в последующей стадии реакции. Возможность такой регенерации обоснована Н. А. Шиловым, исходя из теории электрохимических потенциалов. Механизм действия такого катализатора-индуктора заключается в том, что он образует с одним из исходных веществ неустойчивое соединение. Это промежуточное соединение реагирует с другим компонентом системы, приводя к образованию конечного вещества и восстановлению катализатора в его первоначальном виде. Так как каждая молекула катализатора, восстанавливаясь в каждом цикле, может ввести в реакцию неограниченное число исходных молекул, то фактор индукции в этом случае равен бесконечности. Таким образом, Н. А. Шилов рассматривает катализ как частный случай индукции. Изучая кинетическим методом переход от индукции к катализу, Н. А. Шилов нашел экспериментальное указание на химический характер цикла превращений, претерпеваемого катализатором. В качестве примера приведем механизм процесса каталитического действия окислов железа, предложенный Н. А. Шиловым:

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + nS_2O_3^{\cdot\cdot} \rightarrow [Fe^{\cdot\cdot\cdot} \cdot nS_2O_3^{\cdot\cdot}] \cdots \\ [Fe^{\cdot\cdot\cdot} \cdot nS_2O_3^{\cdot\cdot}] + K_2S_2O_8 \rightarrow [Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \cdot S_2O_3^{\cdot\cdot}] + K_2SO_4 \rightarrow \\ \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + S_4O_6^{\cdot\cdot} + K_2SO_4. \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{Цикл катализатора:} \\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow \\ \rightarrow \text{комплекс} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} \end{array}$$

Н. А. Шилов подробно экспериментально изучил два случая ускорения реакции конечным продуктом ($HBrO_3 + As_2O_3$ и $KMnO_4 + C_2H_2O_4$). Им было показано, что, по крайней мере, в этих двух случаях автоускорение связано с действием конечного продукта в качестве индуктора, образующего с одним из исходных веществ активное промежуточное соединение. Последнее, взаимодействуя с другим компонентом системы, приводит к образованию конечных продуктов реакции. Так как индуктор (конечный продукт для первой из упомянутых реакций — HBr) не только не исчезает, но, наоборот, накапливается с ходом реакции, то последняя автоускоряется со временем. Такого рода процессы Н. А. Шилов назвал самоиндуктивными. Не отрицая существования собственно автокаталитических процессов в понимании Оствальда, Н. А. Шилов настаивал на наличии аналогичных по внешнему характеру явлений самоиндукции.

Н. А. Шилов работал в области реакций в растворах, где широко распространено явление электролитической диссоциации и где в большинстве случаев основную роль в ходе процесса играют ионы. Дальнейшее развитие учения о такого рода ионных реакциях в растворах в основном пошло по тому направлению, которое развивал Н. А. Шилов в своих работах.

Явления гомогенного катализа в растворах электролитов в свете современных данных протекают в соответствии с взглядами Н. А. Шилова как сложные реакции, связанные с образованием ионных комплексов. Иное представление о прямом действии катализатора на константу скорости реакции исходных веществ, казалось, потеряло всякое значение. Только недавно, в результате наблюдения тримолекулярности некоторых реакций в растворах, Евгений Алексеевич Шилов пришел к заключению, что в некоторых случаях возможно непосредственное превращение исходных молекул в конечные при тройном соударении этих двух молекул с молекулой катализатора. Такой механизм напоминает механизм Оствальда. Следует еще раз отметить, что Н. А. Шилов признавал возможность существования обоих типов катализа.

Нет сомнения, что большая часть реакций в растворах и значительная часть газовых реакций протекают не как непосредственные моно-, би- или тримолекулярные реакции, но как сложный процесс с образованием малоустойчивых промежуточных образований (ионные комплексы, свободные радикалы). Среди сложных реакций, идущих при помощи свободных радикалов, большое значение имеют цепные реакции.

Цепная теория появилась в результате открытия уже после 1905 г. новых фундаментальных фактов (большой квантовой выход некоторых фотохимических реакций, явления пределов, получение и изучение свойств свободных радикалов).

Хотя работы Н. А. Шилова не имели прямого отношения к открытию и развитию теории цепных реакций, однако развитие этой теории так же, как и развитие теории ионных реакций в растворах, связано с именем Н. А. Шилова. Н. А. Шилов был одним из тех ученых, которые на рубеже XX в. своими работами показали общее значение для химической кинетики малоустойчивых промежуточных соединений, а также недостаточность простейших классических представлений в этой науке. Эти работы и направили мысль исследователей, изучавших динамику химического процесса, по новому, химическому пути.

Вторым большим циклом работ Н. А. Шилова были работы, связанные с проблемами адсорбции газов и растворенных веществ, а также с вопросами химии поверхностных соединений. Эти работы поглотили научные интересы Н. А. Шилова, начиная с 1915 г. и вплоть до последних дней его жизни.

Весьма характерен для Н. А. Шилова как ученого и как человека и гражданина тот путь, которым он пришел к широкому и всестороннему исследованию адсорбционных явлений.

Н. А. Шилов был одним из тех представителей русской химии, которые немедленно после применения в 1915 г. химического оружия самоотверженно и творчески включились в дело разработки эффективных способов противохимической защиты. Как уже указывалось выше, со свойственным ему размахом и широтой постановки задач он развил бурную научную и организационную деятельность. Нет никакого сомнения в том, что Н. А. Шилов, которому был глубоко чужд узкопрактический подход к разрешению стоящих перед ним вопросов, без глубокого научного проникновения в них, именно при изучении процессов, протекающих в противогазах, почувствовал живой интерес к природе поверхностных явлений, а вскоре и оказался полностью захваченным увлекательной областью этой науки.

Если вначале (1915—1916 гг.) в центре внимания Н. А. Шилова были только «текущие» задачи, задачи «сегодняшнего дня» по организации противохимической защиты, то во второй период (1916—1917 гг.) он проводит уже планомерное научное исследование процессов адсорбции в динамических условиях из тока воздуха на слое адсорбента. Результатом этих исследований явилась стройная система взглядов, позволившая не только описывать явления, но и давать рекомендации по усовершенствованию противогаза.

Эти работы Н. А. Шилова не утратили своего значения и в наше время, а область их применения значительно возросла, так как выяснилась глубокая аналогия между процессами, протекающими в противогазе, и многими другими процессами, играющими большую роль в промышленности и лабораторной практике. (В широком смысле этого слова такими процессами являются все сорбционные процессы, протекающие в динамических условиях в слое адсорбента, например в хроматографической колонке.)

Из работ Н. А. Шилова этого периода следует прежде всего остановиться на представляющемся в наше время почти тривиальным, но имевшем огромное значение в свое время, понятии не только о различии между статической и динамической активностями адсорбента, но и об отсутствии параллелизма между этими характеристиками адсорбента.

Четкое установление этого различия на основании анализа огромного экспериментального материала, установление таких понятий, как «время защитного действия», «проскок», роль длины слоя, представление о параллельном переносе фронта газа вдоль слоя адсорбента после того, как форма кривой, выражающей фронт газа, станет стационарной,— все эти понятия и представления привели к ясной картине явления в слое адсорбента. Методы, разработанные Н. А. Шиловым в этой области, сохранили свое значение до настоящего времени, а многие из его мыслей по этому поводу были в дальнейшем продолжены и развиты его последователями и учениками.

Вполне естественно и весьма типично для Н. А. Шилова, что в дальнейшем, когда отпала необходимость работы в полевых условиях, когда проблема испытания и усовершенствования противогаза перестала быть центральной проблемой, Н. А. Шилов не только не оставил области поверхностных явлений, а, наоборот, с большим размахом развернул их изучение, перенеся центр тяжести на общетеоретические вопросы, дающие в его представлении ключ к наиболее глубокому пониманию этих явлений.

В качестве общей характеристики этого этапа исследований Н. А. Шилова можно отметить ту же особенность, которая выше уже была отмечена при характеристике его работ по химической кинетике. Эта особенность такова: развитие учения об адсорбционных явлениях в значительной степени проходило под знаком применения к ним общих физических представлений. Успехи этого направления порождали (и продолжают порождать в наше время!) опасность игнорирования чисто химических особенностей при взаимодействии поверхности адсорбента с молекулами адсорбируемых веществ. Особенностью научного творчества Н. А. Шилова и было привнесение в проблемы физической химии чисто химических взглядов и концепций.

Без преувеличения можно сказать, что взгляды Н. А. Шилова об образовании окислов различного типа на поверхности «классического» адсорбента — активного угля— ни в малейшей степени не устарели почти за 30 лет, протекшие со времени их опубликования. Наоборот, именно теперь больше, чем когда-либо раньше, становится общепринятой идея, что без глубокого проникновения в понимание химической природы поверхности адсорбента, без изучения тех более или менее устойчивых соединений, которы

образуются при взаимодействии газов и паров (например, кислорода, водяных паров) с поверхностью адсорбента, нельзя понять многих адсорбционных явлений. Повидимому, можно считать твердо установленным, что поверхность, например, силикагеля нельзя представлять себе как поверхность, состоящую из SiO_3, поверхность угля — как поверхность углерода и т. д. Следует также отметить, что если Н. А. Шилов описывал различные типы окислов, образующихся на поверхности угля лишь на основании более или менее косвенных соображений, то в наше время существуют более непосредственные методы исследования структуры и состава поверхностных слоев адсорбентов. Эти методы позволяют утверждать, что основные идеи, высказанные Н. А. Шиловым по этому поводу, правильны, хотя одновременно, повидимому, следует учитывать электрохимические особенности угля как электрода.

Говоря о заслугах Н. А. Шилова в исследовании адсорбционных явлений, нельзя не упомянуть о том, что им создана большая школа, представители которой продолжают плодотворно изучать и углублять проблемы, вытекающие из его работ. Достаточно здесь упомянуть о множестве работ советских исследователей по вопросам изучения газовой адсорбции в статических условиях в связи со структурой и природой поверхности адсорбентов, работ по изучению адсорбции растворенных веществ, исследований термических эффектов, сопровождающих сорбцию, работ по динамике сорбции, по изучению сорбции газовых смесей и много других.

Таким образом, идеи Н. А. Шилова, давшие возможность обобщить опытный материал по химической кинетике и сорбции современной Шилову эпохи и наметившие главнейшие направления в развитии этих областей, и в наше время продолжают оказывать плодотворное влияние на работы крупнейших научных школ Советского Союза.

Русская наука вправе гордиться трудами Н. А. Шилова, выдающегося ученого, блестящего лектора и педагога, воспитавшего поколение русских химиков и проложившего в науке новые и оригинальные пути.

Б. М. Беркенгейм, Н. Н. Семенов, В. В. Серпинский