ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 3

ХРОНИКА

Д. Н. АБАШЕВ И ЕГО ВКЛАД В РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ

(К столетию исследований жидкостных растворов)

В 1957 г. исполнилось сто лет со дня опубликования первой в мировой науке работы, специально посвященной исследованию жидкостных растворов. Автором ее является крупный русский физико-химик Д. Н. Абашев (1829—1880)*.

Первые работы Д. Н. Абашева по растворам были проведены в лаборатории Московского университета и напечатаны в виде статьи [2], а затем отдельной монографией [3]; последующие исследования он вел в Киевском и Одесском университетах и опубликовал их в 1868 и 1873 гг. [4, 5].

К исследованию жидкостных растворов Д. Н. Абашев обратился не только потому, что вопрос этот был почти не изучен, но и, главным образом, на основании соображения, что «взаимные простые отношения двух жидкостей должны представлять самое простое и самое полное выражение явлений растворения» ([3] стр. 17): с одной стороны, явление образования жидкостных растворов не осложнено изменением агрегатного состояния одного из компонентов; с другой стороны, налицо взаимное растворение обеих составных частей раствора друг в друге. Имея в виду это соображение, Д. Н. Абашев надеялся посредством изучения жидкостных растворов открыть путь к познанию закономерностей, управляющих образованием растворов вообще.

Труды Д. Н. Абашева по растворам группируются около трех основных вопросов: растворимость жидкостей друг в друге; переход от неполной к полной взаимной растворимости жидкостей (критические явления в растворах); тепловые явления при образовании жидкостных растворов.

Исследованию взаимной растворимости жидкостей посвящены более ранние работы Д. Н. Абашева [2, 3]. Применив изобретенный им волюмометрический метод, он изучил взаимную растворимость 45 пар жидкостей. В восьми случаях он обнаружил явление ограниченной взаимной растворимости и определил ее величину при комнатной температуре.

Специальные опыты были проделаны для определения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры. Д. Н. Абашев измерил величину растворимости двух пар жидкостей друг в друге в интервале от от 3 до 40 °С и нашел, что она возрастает с температурой. Кроме того, он провел опыты по охлаждению трубок с расслаивающимися жидкостями; при этом он обнаружил характерное явление помутнения, обусловленное уменьшением взаимной растворимости жидкостей при снижении температуры. Сходное явление лежит в основе известного метода определения взаимной растворимости жидкостей, разработанного В. Ф. Алексеевым [6]. На основании опытов Д. Н. Абашев заключил, что взаимная растворимость жидкостей всегда повышается с ростом температуры.

Результаты этих опытов привели Д. Н. Абашева к вопросу о критических явлениях в растворах. Он сделал вывод, что «при подходящих температурах все жидкости, которые взаимно растворяются в определенных пропорциях при обыкновенной температуре,— будут смешиваться во всех отношениях» ([2] стр. 281—282). При этом случай полной смесимости жидкостей Д. Н. Абашев рассматривает как предельный: по мере увеличения взаимной растворимости составы сосуществующих растворов сближаются и, в конце концов, совпадают; при этом все их свойства становятся идентичными, так что неоднородная система превращается в однородную. Таким образом, фактически Д. Н. Абашев дает термодинамическую характеристику критического состояния, как тождества сосуществующих фаз [7, 8], хотя, конечно, сам он еще не мог рассматривать свой вывод с этой общей точки зрения.

Экспериментальной проверке своего теоретического вывода Д. Н. Абашев посвятил специальное исследование [5]. Он изучил 130 пар жидкостей в широком интервале температур (от —30 до +130° С) и нашел 11 систем, обнаруживающих переход от ограниченной к неограниченной взаимной растворимости при повышении температуры**.

---

* Биографические сведения о Д. Н. Абашеве и разбор его отдельных работ см. [1].

** Три из этих систем Д. Н. Абашев указал уже в 1868 г. [9].

Интересно, что к таким системам Д. Н. Абашев относит систему вода—фенол, на которой три года спустя В. Ф. Алексеев независимо обнаружил критические явления в жидких растворах [10]. Обсуждая полученные результаты, Д. Н. Абашев указывает, что «если изобразить графически изменение состава обоих растворов, образуемых двумя жидкостями, с температурою, то получатся, очевидно, две кривые, которые будут сходиться при той температуре, при которой начинается возможность смешивания во всех пропорциях для двух изучаемых жидкостей... Вероятно, что обе кривые, представляющие состав обоих растворов, будут лишь ветви одной и той же кривой» ([5] стр. 29). Здесь, следовательно, выдвигается предположение о непрерывном переходе одного из сосуществующих растворов в другой при температуре полного смешения.

Мы видим, таким образом, что Д. Н. Абашеву принадлежит заслуга теоретического предсказания и экспериментального открытия критических явлений в растворах.

Расширяя круг своих исследований жидкостных растворов, Д. Н. Абашев приступил к изучению тепловых эффектов их образования. Он впервые в мире (1857) провел наблюдения изменения температуры при смешении жидкостей, не образующих между собою устойчивых определенных соединений [2].

Впоследствии Д. Н. Абашев проделал специальную большую работу [4] с целью выяснить, «не существует ли каких-либо простых отношений между термическим результатом соединения и теми физическими явлениями, которые происходят при его образовании» ([4] стр. 1). Он исследовал 110 пар жидкостей и для некоторых из них попытался выявить зависимости между тепловыми эффектами, сопровождающими образование жидкостных растворов и изменениями объема и теплоемкости; оказалось, что простых связей между этими группами явлений не наблюдается.

Вопрос, поставленный Д. А. Абашевым, оказался слишком трудным для разрешения, однако и отрицательный результат, выявивший исключительную сложность задачи, представлял ценность для начинавшего тогда интенсивно развиваться учения о растворах. Н. Н. Бекетов заслуженно оценил это исследование Д. Н. Абашева как «истинно классический труд в области экспериментальных наук» [11]*.

По своим теоретическим взглядам Д. Н. Абашев примыкает к главному направлению учения о растворах, развивавшемуся в России, и является одним из первых его представителей. Характерным для этого направления является рассмотрение растворов как своеобразных физико-химических систем, отличающихся как от механических смесей, так и от химических соединений постоянного состава. Д. Н. Абашев рассматривал растворы как «соединения химические, но отличные от всех остальных химических соединений отсутствием постоянства в пропорциях составных частей их» [3]. Это своеобразие растворов Д. Н. Абашев объяснял с молекулярно-кинетической точки зрения, использовав понятие о силах взаимодействия между частицами вещества: «соединения без определенных пропорций суть соединения физических единиц — молекул; соединения в определенных пропорциях суть соединения химических единиц—атомов. Одни и те же силы производят сцепление между частицами твердых тел, явления капиллярности и соединения без определенных пропорций» [9]. Таким образом, по Д. Н. Абашеву, «растворы могут быть названы соединениями молекулярными» [15] — представление, развитое впоследствии (в различных направлениях) Д. И. Менделеевым [16] и В. Ф. Алексеевым [17].

Работы Д. Н. Абашева по целям, которые он ставил, и по достигнутым им результатам имели серьезное значение не только для дальнейшего изучения жидкостных растворов, но и для развития учения о растворах вообще. Именно с Д. Н. Абашева в России начинаются систематические исследования в области учения о растворах, и в этом смысле справедлив отзыв В. В. Марковникова о Д. Н. Абашеве: «Это был очень умный и талантливый человек. Он первый из русских стал работать по физической химии» [18].

Непосредственное продолжение и значительное развитие работы Д. Н. Абашева получили в трудах виднейших деятелей в области учения о растворах в России — В. Ф. Алексеева [19] и Д. П. Коновалова [20].

Исследования Д. Н. Абашева по взаимной растворимости жидкостей явились той основой, на которой В. Ф. Алексеев смог построить свои классические работы в этой области; без предварительных данных, полученных Д. Н. Абашевым, было бы невозможно ни создание знаменитого синтетического метода В. Ф. Алексеева, ни проведение образцовых исследований жидкостных растворов, опирающихся на этот метод. Хотя сам В. Ф. Алексеев и критиковал экспериментальные данные Д. Н. Абашева как неточные [6], но он же указывал на его сочинение как на «крупный вклад в химию растворов» ([17] стр. 5).

Открытие Д. Н. Абашевым критических явлений в растворах несколько позже было независимо повторено В. Ф. Алексеевым. Он собрал обширный экспериментальный материал в этой области и установил правило прямолинейного диаметра [21]. Значительный вклад в изучение критических явлений в растворах внес Д. П. Коновалов. В 1884 г. он впервые выдвинул положение о единстве критических явлений в однокомпонентных системах жидкость — пар и явлений перехода от неполной к пол-

* Вокруг работы Д. Н. Абашева завязалась оживленная полемика, причем Н. Н. Соколов [12] и позже П. П. Алексеев [13] отзывались о ней отрицательно; это мнение оспаривали Н. Н. Бекетов [11] и В. И. Лапшин [14].

ной взаимной растворимости жидкостей* ([22], стр. 68), а впоследствии установил независимость упругости пара жидкостного раствора от его состава в критической области растворения; Д. П. Коновалов предсказал также существование критических явлений в твердых растворах [23].

Получили развитие и исследования Д. Н. Абашева относительно тепловых явлений при образовании жидкостных растворов. Как указывал В. Ф. Алексеев, «найденные Д. Н. Абашевым и Бюсси с Бюиньс факты позволяли уже наметить дорогу для новой работы» ([24] стр. 109); эту работу проделали В. Ф. Алексеев [24], В. Ф. Тимофеев [25], позже М. С. Вревский [26] и др.

Как и предвидел Д. Н. Абашев, исследование жидкостных растворов явилось чрезвычайно плодотворным для развития учения о растворах вообще.

Одним из первых, вслед за Д. Н. Абашевым, по этому пути пошел Д. Н. Коновалов. Его классический труд «Об упругости паров растворов» [22] был выполнен именно на жидкостных растворах, на которых он остановился, как он сам указывает ([22], стр. 26), под влиянием Д. Н. Абашева. Это исследование Д. П. Коновалова представило собой важнейший вклад как в менделеевскую теорию растворов, так и в термодинамику фазовых равновесий в растворах [20] и положило начало многочисленным работам в этом направлении как в России, так и за границей.

Жидкостные растворы послужили объектом ряда значительных работ по выяснению природы растворов — Д. И. Менделеева [16], В. Ф. Алексеева [17], В. Ф. Тимофеева [25], Е. В. Бирона [27], М. С. Вревского [26] и др.

На растворах жидкостей в жидкостях был получен богатый и важный материал для бурно развившегося в начале XX в. физико-химического анализа; изучение внутреннего трения двойных жидких систем позволило Н. С. Курнакову сформулировать основные положения учения о сингулярных точках и дать новое понятие о химическом индивиде [28].

Труды Д. Н. Абашева были известны и ценились также за рубежом. Его первая и наиболее важная работа была изложена в распространенном в Европе реферативном журнале [29]; сам Д. Н. Абашев за свои исследования по предложению А. Бюрца был избран членом Парижского химического общества [30]. Впоследствии заслуги Д. Н. Абашева в области изучения жидкостных растворов были весьма высоко оценены в знаменитом руководстве Б. Розебома по гетерогенным равновесиям [31].

За сто лет, прошедших со времени опубликования первой статьи Д. Н. Абашева, посвященной жидкостным растворам, в этой области выполнено огромное число исследований. Начало им было положено трудами Д. Н. Абашева, внесшего большой вклад в развитие учения о растворах.

А. Я. Кипнис

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Кипнис, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн., 12 55, 1956, см. Турченко Я. И. Киев, 1955, стр. 173—177.
2. D. Abacheff, Recherches sur la Dissollubilitè Mutuelle des Liquides. Bull de la Soc. Imp. Natur de Moscou, 30, N III, 271, 1857.
3. Д. Н. Абашев, Исследования о явлениях взаимного растворения жидкостей, М., 1858.
4. Д. Н. Абашев, О тепловых явлениях, обнаруживающихся при соединении жидкостей, Одесса, 1868 (То же без предисловия и «Положений») в Зап. Новорос. ун-та, 1, вып. 6, 13, 1868.
5. Д. Н. Абашев, О явлениях растворения жидкостей в жидкостях. Протоколы засед. Новорос. об-ва естествоисп. за 1873 г. (заседание 25 апреля), стр. 26—29. Одесса, 1874.
6. В. Ф. Алексеев, О взаимной растворимости жидкостей, СПБ, 1879.
7. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М. — Л., 1950, стр. 182.
8. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 29, 1078, 1955.
9. Д. Н. Абашев, «Положения» для защиты докторской диссертации, в кн. [4].
10. В. Ф. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим., 8, 329, 1876.
11. Н. И. Бекетов, Проток. Засед. Совета Имп. харьковск. ун-та, отд. 11, 789, 1868; Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич. 1870.
12. Н. Н. Соколов, Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич., 13, 1870.
13. П. П. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим., отд. 11, 15, 436, 1883, В кн. С. А. Венгеров, Критико-биограф. словарь русских писателей и ученых, т. 1, СПб, 1889, стр. 899—900.
14. В. И. Лапшин, Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич., стр. 7, 1870.
15. Д. Н. Абашев, «Положения» для защиты магистерской диссертации. В кн. [3], а также в Журн. Мин. нар. просвещ., 97, отд. VII, 168, 1858 и в Московских ведомостях, № 16, 6 февраля, 133, 1858.

* Заслуга этого обобщения до настоящего времени неправильно приписывается Орме-Масону.

16. Д. И. Менделеев, Избр. соч., т. III, Л., 1934, Соч. т. IV, Л., 1937.
17. В. Ф. Алексеев, О растворах, СПб, 1885.
18. В. В. Марковников, Исторический очерк развития химии в Московском университете, «Ломоносовский сборник» М., 1901, отд. нач., стр. 82—83.
19. Я. И. Герасимов, Работы В. Ф. Алексеева по взаимной растворимости жидкостей, в Сб. «Материалы по истории отечественной химии», М.—Л., 1950.
20. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 5, 167, 1954.
21. С. А. Погодин, Усп. химии, 19, 125, 1950.
22. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, ч. хим., 16, 11, 1884.
23. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, ч. хим., 34, 738, 1902.
24. В. Ф. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим. 16, 109, 1884.
25. В. Ф. Тимофеев, О теплоте образования неводных растворов, Киев, 1905.
26. М. С. Вревский, Избранные работы по теории растворов, М.—Л., 1953.
27. Е. В. Бирон, Сжатие при смешении нормальных жидкостей, СПб, 1912.
28. Ю. И. Соловьев, Очерки истории физико-химического анализа, М., 1955, стр. 143—146.
29. Abacheff, Jahresber für Chem., 11, 52, 1858.
30. Краткий отчет по Университету Св. Владимира в 1860/61 учебном году, Киев, 1861, стр. 8.
31. H. W. Bakhuis, Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Stand punkt der Phasenlehre, II Heft, 2. Teil Sisteme mit zwei flüssigen Phasen. Von Dr E. H. Büchner Braunschweig, 1918, стр. 2.