

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В АКАДЕМИИ НАУК



а двести двадцать лет своего существования Академия Наук была не только тесно связана с развитием физической химии, но и явилась тем очагом, в котором зародились первые проблески этой новой самостоятельной химической дисциплины. В кратком очерке трудно дать исчерпывающее представление о том вкладе, который был сделан «академической» физической химией в сокровищницу мировой науки; здесь будут рассмотрены лишь наиболее существенные исследования, открытия и законы.

Физическая химия как наука была создана в Академии Наук. Ее основателем был бессмертный гений М. В. Ломоносов. Его «Курс истинной физической химии» (1752) начинается настолько ясным и точным определением задач новой науки, что еще и теперь оно было бы уместным в физико-химических руководствах: «Физическая химия — наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах». Еще в 1749 году М. В. Ломоносов приступил к составлению первой программы курса физической химии. С 1752 по 1753 год дважды в неделю Ломоносов читал двухчасовые лекции студентам академического университета, иллюстрируя их многочисленными опытами. В рапорте академической конференции он следующим образом пишет о характере и объеме этого курса: «Для ясного понятия и краткого познания всей химии диктовал студентам и толковал сочиненные мною к физической химии пролегомены на латинском языке, которые содержатся на 13 листах в 150 параграфах, со многими фигурами на 6 полулистах, показывая притом физические эксперименты, которых мог бы присовокупить еще больше, если бы требуемые инструменты поспели». В 1748 году М. В. Ломоносов строит академическую лабораторию — первую русскую химическую научную лабораторию. Задолго до Либиха (1825) Ломоносов вводит практическую лабораторную работу в систему подготовки студентов. До нас дошла

выполненная под его руководством диссертационная экспериментальная работа студента Клементьева, а также и описание физико-химического «практикума». Ломоносов предпринимает также ряд исследований, посвященных теории растворов: определения растворимости солей, термохимические определения — измерения теплот растворения, температуры замерзания растворов.

Нередко датой основания физической химии считают 1886 год, когда В. Оствальд в Лейпциге начал читать этот новый предмет студентам, организовав одновременно практические занятия в лаборатории. Из сказанного выше вытекает, что это неверно. Интересно добавить, что в 1865 году, за 21 год до Оствальда (научная деятельность которого, впрочем, тоже началась в России), Н. Н. Бекетов, впоследствии академик, в Харьковском университете официально открыл чтение курса физической химии, организовав Отделение физико-химических наук и физико-химический практикум.

Два основных физико-химических закона, на которых основана классическая физическая химия, — законы сохранения массы и сохранения энергии — неразрывно связаны в своем возникновении с историей русской академической химии.

Ломоносов в 1748 году в письме к академику Эйлеру впервые ясно высказывает закон сохранения массы. Однако он воздерживался от его опубликования до тех пор, пока поставленные им опыты не убедили его в справедливости этого закона. С этой целью он предпринимает ревизию исследований Бойля, посвященных прокаливанию металлов; установив, что «славного Бойля мнение ложно» и что металл, прокаливаемый в контакте с воздухом в герметически закрытом сосуде, превращается в «землю», причем вес всей системы не меняется, он приходит к правильной формулировке установленного им таким образом экспериментально закона сохранения материи и в 1758 году на заседании академической конференции докладывает эту работу, а в 1760 году публикует на латинском языке свое знаменитое «Рассуждение о твердости и жидкости тел», содержащее обобщенную формулировку закона сохранения материи и энергии, которая так близка современной науке: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщей естественной закон простирается и в самые правила движения: ибо тело движущее своей силой другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает». Только почти двумя десятилетиями позже Лавуазье ставит совершенно те же опыты, что и Ломоносов, и приходит тем же путем к закону сохранения массы, изложенному им в «Элементарном курсе химии» (1789).

М. В. Ломоносов может также по праву почитаться одним из основателей теории теплоты как вида хаотического движения частиц, высказанной им в его «Размышлениях о причине теплоты и холода» (1744—1747). В § 3 «Размышлений» он пишет: «Тепло состоит во внутреннем движении вещества», и далее вводит понятие об абсолютном нуле температуры, отвечающем отсутствию тепловых движений. Приблизительно в те же годы в «Попытке теории упругой силы воздуха» Ломоносов дает основы кинетической теории газов, которая только намного позже, а именно во

второй половине XIX века, была развита трудами Максвелла, Клаузиуса и других ученых.

Еще в 1840 году, т. е. до точной формулировки закона сохранения энергии, петербургский академик, работавший ранее в Дерпте и в Сибири, химик-минералог и термохимик Герман Иванович Гесс нашел, что количество тепла, выделяющегося при химической реакции, не зависит от пути процесса и определяется только исходным и, конечным состояниями системы; им была дана, таким образом, экспериментально обоснованная формулировка «закона постоянства сумм тепла», являющегося термохимическим выражением закона сохранения энергии. Трудно переоценить значение закона Гесса, послужившего основой современной термохимии. Термохимия получила свое дальнейшее развитие в Академии Наук в обширных исследованиях академика Н. Н. Бекетова по теплотам окисления и теплотам гидратации.

Принципы сохранения массы и энергии могут быть трактованы как в равной мере относящиеся и к физике, и к химии. Непосредственно химическим законом и краеугольным камнем всей системы современной неорганической химии явился периодический закон химических элементов, созданием которого мы обязаны величайшему из русских химиков, гениальному ученому, члену-корр. Академии Наук Дмитрию Ивановичу Менделееву¹. Этот физико-химический закон, гласящий, что свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от их атомного веса, со времени своего опубликования (1869) и до сих пор служит путеводной нитью не только для самых разнообразных химических исследований, но и для всей современной теории строения вещества. Он позволил привести в одну систему весь материал неорганической химии и предсказать огромное количество новых фактов. Периодическая система химических элементов — это основа всей современной химической науки.

Большое значение для развития физической химии и химической термодинамики в конце прошлого и начале этого века имело исследование свойств растворов. Академик Д. П. Коновалов в 1884 году установил идентичность состава жидкости и пара для смесей, отвечающих экстремуму на кривой упругости пара. На исследованиях Коновалова основывались ван-дер-Ваальс и Розебум, и из этих исследований исходит современная теория разделения смесей.

Изучая растворимость углекислоты (а частично и других газов) в солевых растворах, представляющую существенный интерес для понимания процессов в живых организмах, знаменитый физиолог член-корр. Академии Наук И. М. Сеченов установил важную закономерность, согласно которой растворимость газа в растворах электролитов является экспоненциальной функцией концентрации последних. До сих пор это правило, выраженное в терминах активностей, является основой во всех исследованиях в данной области.

Химическая теория растворов, подготовившая почву как для физико-химического анализа, созданного в XX веке академиком Н. С. Курнаковым, так и для представлений о гидратации и соль-

¹ Как известно, в результате борьбы реакционеров в Академии Наук против Д. И. Менделеева он не был избран в действительные члены Академии.

ватации вообще, была предложена и обоснована Д. И. Менделеевым.

Распространению у нас физической теории растворов вант-Гоффа — Аррениуса больше всего способствовали академик В. А. Кистяковский и почетный член Академии И. А. Каблуков, исследовавший электропроводности неводных растворов (именно хлористого водорода в этиловом эфире и в амиловом спирте) и в 1889 году открывший явление аномальной электропроводности. Эти работы дали толчок весьма плодотворному развитию электрохимии неводных растворов, которой были посвящены многочисленные работы русских химиков.

Работам сочленов Академии, частью выполненным непосредственно в ее стенах, мы обязаны рядом выдающихся открытий в области поверхностных явлений и электродных процессов. Один из наиболее замечательных химиков XVIII века академик Товий Ловиц, исследуя действие угля на окрашенные растворы винной кислоты, в 1786 году открыл явление адсорбции на угле из растворов. Другим важнейшим применением явлений адсорбции — использованием активированного угля в противогазе, спасшим тысячи человеческих жизней, мы обязаны академику Н. Д. Зелинскому (1916).

Начало развитию исследования явлений электролиза в России положил академик В. В. Петров, напечатавший в 1803 году свой замечательный труд «Известие о гальвани-вольтовых опытах посредством огромной батареи, состоявшей иногда из 4200 медных и цинковых кружков».

В 1837 году академик Борис Якоби открыл гальванопластику и практически разработал этот важный, отдел электрохимии. В введении к своему труду он пишет: «Гальванопластика исключительно принадлежит России; здесь она получила свое начало и образование». В 1860—1861 годах Д. И. Менделеев открыл существование абсолютной температуры кипения, впоследствии названной Эндрьюсом «критической температурой». Рациональная зависимость величины адсорбции от упругости пара была впервые установлена членом-корр. АН СССР А. В. Раковским, изучавшим явление поглощения воды крахмалом.

Дореволюционная физическая химия, благодаря трудам сочленов Академии Наук, внесла крупнейший вклад в развитие физико-химической науки¹. Необходимо, однако, отметить одно в высшей степени важное обстоятельство: вплоть до Великой Октябрьской социалистической революции физическая химия была представлена в Академии только единичными учеными. Не было специальной физико-химической лаборатории. Небольшая лаборатория на Васильевском Острове в Ленинграде использовалась главным образом для работ по органической и неорганической химии. Только частично в ней проводили свои исследования физико-химики Якоби, Гесс и Бекетов; в основном они были вынуждены ставить интересовавшие их работы в лабораториях высших учебных заведений. Это имело место как на протяжении всего XIX, так и в XX веке.

Октябрьская революция создала широкие возможности для развития коллективной исследовательской работы по физической

¹ В нашей статье не освещены работы по теории строения органических соединений, которые вошли в обзор академика А. Е. Арбузова (см. стр. 103).

химии и охвата важнейших разделов этой науки в Академии. Первым среди академических институтов, ставших на этот путь, явился Институт физико-химического анализа, организованный в 1918 году академиком М. С. Курнаковым и вошедший в 1934 году в состав Института общей и неорганической химии, которому присвоено имя его основателя. Работы этого института представляют в настоящее время, вероятно, наиболее крупный комплекс исследований химических равновесий в многокомпонентных системах в мировой науке. Они особенно глубоко проникли в изучение солей, металлических сплавов, а последнее время — и систем из органических соединений, и выдвинули нашу страну на одно из первых мест в этой области химии. Продолжая традиции, заложенные в работах Менделеева по удельному весу жидких растворов, широко используя разнообразные физические методы измерения, многие из которых были доведены до высокой степени совершенства (регистрирующий пирометр Н. С. Курнакова), применяя для обработки полученных результатов приемы топологии, Н. С. Курнаков и его школа развили учение о физико-химическом анализе как общем методе исследования равновесных систем и химических превращений. Особенное значение имели работы Н. С. Курнакова для уточнения понятия о химическом соединении. По словам известного ученого Тиммерманса, в работах Н. С. Курнакова «противоречивые и кажущиеся несовместимыми концепции Пруста и Бертолле как бы становятся рядом, объединяясь в одно гармоническое целое». Работы Н. С. Курнакова и его учеников широко осветили зависимость между составом и свойствами простых и сложных тел; многие типы диаграммы состав — свойство были впервые подвергнуты изучению в школе Н. С. Курнакова. Совокупность исследований в области физико-химического анализа — большой коллективный труд, в котором иногда трудно отделить долю каждого из участников. Укажем, однако, имена С. Ф. Жемчужного, члена-корр. АН СССР Н. И. Степанова, члена-корр. АН СССР Г. Г. Уразова, В. И. Николаева, А. Г. Бергмана, Н. Н. Ефремова, В. А. Немилова, Н. Г. Агеева. Размеры настоящей статьи не позволяют подробно остановиться на прикладном значении работ по физико-химическому анализу Н. С. Курнакова и его школы. Скажем только, что приложения его к исследованию природных богатств СССР, в частности соляных месторождений, к изучению условий выпадения солей и их химической переработке расширили сырьевую базу химической промышленности, помогли обеспечить нашу страну калием, бором и бромом и легли в основу ряда химико-технологических процессов. Физико-химический анализ руд и огнеупоров, исследование равновесий при переработке цветных металлов оказали существенную помощь металлургии. В Институте общей и неорганической химии и под влиянием его работы в промышленности было создано большое число легких, высокопрочных и жароупорных сплавов.

Вопросы энергетики неорганических химических реакций были предметом работ члена-корр. АН СССР А. Ф. Капустинского. Им и его учениками в Институте прикладной минералогии исследовались равновесия при высоких температурах, теплоты реакций и теплоемкости для таких систем, как металл — кислород, металл — сера и др. Полученные результаты были использованы для разработки теории генезиса руд и пирометаллургии. А. Ф. Ка-

пустинским было предложено новое уравнение кристаллической решетки, позволяющее вычислять энергии по ионным радиусам и нашедшее широкое применение в геохимии. Экспериментальные работы по термохимии водных растворов, выполненные им в Институте общей и неорганической химии, позволили получить ряд новых данных по энтропии водных ионов.

Ценным вкладом в физико-химическую науку явились работы академика В. Г. Хлопина и члена-корр. АН СССР Б. А. Никитина в Радиевом институте, относящиеся к одному из интереснейших случаев равновесий — явлениям распределения растворенных веществ между растворами и кристаллами, которые определяют условия образования разнообразных смешанных кристаллов. Истоки этих работ лежали в изучении дробной кристаллизации солен бария — радия, с которой советским радиохимикам пришлось иметь дело на первых этапах организации радиевой промышленности; необходимо отметить, что возникшие таким образом теоретические работы Радиевского института помогли в дальнейшем разрешить ряд других вопросов, которые возникли при развитии этой же промышленности. Применение радиоэлементов позволило впервые доказать наличие простого закона распределения Генри — Дальтона для разбавленных твердых растворов при полном изоморфизме между микрокомпонентом и солью, образующей твердую фазу, и выявило природу различий между истинными смешанными кристаллами и так называемыми аномальными смешанными кристаллами, или смешанными кристаллами второго рода. В последнем случае замещение происходит не «ион на ион» или «атом на атом», а целыми участками кристаллической решетки, причем образование смешанных кристаллов прекращается, если концентрация одного из компонентов делается очень мала. Исследование условий кристаллизации изоморфных соединений из газовой фазы привело к открытию условий существования соединений благородных газов.

Одной из характерных особенностей физической химии в нашей стране и, в частности, в Академии Наук в послеоктябрьский период является широкий размах, который получили в ней работы по химической кинетике. В более раннюю эпоху русская наука могла гордиться исследованиями по кинетике в растворах Н. А. Меншуткина, теорией окислительных процессов А. Н. Баха; необходимо также отметить работы по сопряженным реакциям и автокатализу Н. А. Шилова. Однако работы эти протекали вне Академии Наук, а замечательные исследования А. Н. Баха — даже вне пределов нашей страны. С 1939 года в систему Академии Наук перешел руководимый академиком Н. Н. Семеновым Институт химической физики, основной задачей которого является развитие химической кинетики. Исследование сложных и подчас неожиданных явлений, как существование верхнего и нижнего пределов давления, которые отграничивают область возможного протекания реакций, влияние размеров сосуда на скорость реакции, привело Н. Н. Семенова в 1927 году к теории распространения химических реакций с помощью разветвленных цепей. При цепном механизме каждый элементарный акт реакции облегчает наступление последующих и входит таким образом в реакционную цепь. Цепи эти могут разветвляться, обрываться на стенках сосуда или в объеме.

До этого времени представление о цепных реакциях хотя и использовалось для объяснения некоторых явлений, однако впервые работы Н. Н. Семенова, давшие общую количественную теорию цепных реакций, выявили значение цепного механизма как одного из важнейших механизмов химической кинетики. Это было принципиально новым шагом в развитии учения о скоростях химических реакций. Первая работа Н. Н. Семенова была встречена виднейшим авторитетом в области химической кинетики — Боденштейном весьма скептически. Вскоре, однако, взгляды Н. Н. Семенова получили общее признание. Для понимания механизма цепных реакций чрезвычайно большое значение имеет исследование природы малоустойчивых химических продуктов, радикалов, являющихся промежуточными стадиями протекания процесса. В Институте химической физики АН СССР был разработан ряд оригинальных методов, которые позволяют обнаружить наличие таких продуктов и изучить их природу. Особенное значение имеют спектроскопические исследования члена-корр. АН СССР В. Н. Кондратьева, который измерил, например, концентрации радикала OH при окислении водорода и открыл новый радикал CS при окислении сероуглерода.

Возникновение свободных радикалов при процессах полимеризации было доказано исследованиями члена-корр. АН СССР С. С. Медведева по механизму полимеризационных процессов, которые ведут к образованию каучука и пластмасс. Эти исследования проводились в Физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова.

Чрезвычайно велико значение работ Института химической физики, посвященных теории взрывных реакций (Н. Н. Семенов, О. М. Тодес, С. З. Рогинский). Работы эти разъяснили, каким образом медленно протекающая химическая, в частности цепная, реакция может перейти во взрыв; была дана полная теория теплового самовоспламенения. Я. Б. Зельдовичу удалось построить теорию распространения пламени, которая позволяет на основании кинетической характеристики реакции, протекающей без повышения температуры, вычислить скорость распространения пламени и пределы детонации. Теория горения и детонации взрывчатых веществ была развита Ю. Б. Харитоном. В остроумных опытах Харитона был выяснен механизм передачи детонации в вакууме летящими ультрамикроскопическими частицами с большой кинетической энергией. А. С. Соколик перенес опыт и представления школы Семенова на явления, происходящие в двигателях внутреннего сгорания. Благодаря работам Семенова и его школы наша страна является в настоящее время передовым центром в области цепной химической кинетики и теории горения.

В Академии Наук получили также широкое развитие работы по теории катализа. Напомним, что каталитическое действие кислот было открыто в 1811 году адъюнктом, а впоследствии академиком К. Т. Кирхгофом, который обнаружил превращение крахмала в сахар при кипячении с серной кислотой. После организации Института органической химии АН СССР замечательные исследования академика Н. Д. Зелинского и его учеников по органическому катализу, до того развивавшиеся в основном в Московском университете, получили продолжение в отделе органического катализа этого Института. Физико-химическое направление этой школы возглавляется членом-корр. АН СССР А. А. Баландиным.

Предложенная им «мультиплетная» теория гетерогенного катализа устанавливает геометрическое соответствие между строением поверхности катализатора и реагирующей молекулы и во многих случаях позволяет указать, какие твердые тела могут служить катализаторами определенной реакции.

Другое направление в области гетерогенного катализа развивалось членом-корр. АН СССР С. З. Рогинским сначала в Институте химической физики, а последнее время — в Коллоидно-электрохимическом институте АН СССР. С. З. Рогинским дана теория приготовления катализаторов, связывающая их активность с отдалением от равновесных условий при получении катализатора, открыто явление газового промотирования катализаторов — зависимость их активности от содержания небольших количеств газовых примесей; впервые применены для исследования механизма каталитических реакций радиоактивные изотопы обычных элементов, что позволило раскрыть механизм ряда каталитических процессов (метод «меченых» атомов).

Член-корр. АН СССР А. И. Бродский в Институте физической химии АН УССР широко использовал тяжелый водород и кислород для выяснения механизма реакций органической и неорганической химии.

Большое развитие получил в нашей стране в советский период один из наиболее интересных разделов физической химии — исследование поверхностных явлений и, в частности, электрохимических процессов на поверхностях тел, связанное в основном с Коллоидно-электрохимическим институтом АН СССР и Физико-химическим институтом имени Л. Я. Карпова, организованным академиком А. Н. Бахом.

Коллоидно-электрохимический институт был организован в 1934 году по инициативе академика В. А. Кистяковского. Академик В. А. Кистяковский явился в нашей стране пионером в разработке вопросов теории электродных процессов, явлений пассивности и коррозии. Им была дана теория электродного поведения таких металлов, как магний, железо, хром, широко развита и обоснована оксидная теория пассивности Фарадея. В. А. Кистяковский впервые указал, что на большинстве металлов окисная пленка образуется уже при простом соприкосновении с воздухом; он связал также коррозионное поведение и устойчивость металлов с различными свойствами окисной пленки. В продолжение этих работ П. Д. Данков, применяя электроно-графические и рентгенографические методы, определил структуру пленок, образующихся при различных температурах на железе, алюминии и других металлах. При этом было установлено, что для возникновения и устойчивости таких пленок существенно кристаллохимическое соответствие между строением пленки и металла, на котором она образуется. Многочисленные работы члена-корр. АН СССР Н. А. Изгарышева и его учеников были посвящены вопросам электроосаждения металлов, влиянию коллоидных добавок, образованию сплавов при электролизе; они имели большое влияние на развитие гальваностегии.

Работы по теории коррозии и борьбе с ней получили в Коллоидно-электрохимическом институте свое дальнейшее развитие в лаборатории члена-корр. АН СССР Г. В. Акимова. Опытами над влиянием механической обработки на электродное поведение металлов последнему удалось дать особенно наглядное доказатель-

ство роли окисной пленки в процессах пассивации металлов. Г. В. Акимовым и его сотрудниками разрешен ряд практически важных вопросов в области борьбы с коррозией, в частности легких металлов.

Совершенно новое направление в физической химии было создано работами члена-корр. АН СССР П. А. Ребиндера. Оно может быть определено как физическая химия процессов механической обработки твердых тел и особенно металлов. Работы П. А. Ребиндера показали, что небольшие количества посторонних веществ, адсорбируясь на поверхности микроцелей, образующихся при разрушении твердых тел, существенно облегчают процесс разрушения, понижают сопротивляемость твердого тела внешним воздействиям. Такие же эффекты получаются и при поляризации поверхности металла. Эти работы привели к установлению новых взаимоотношений между механическими свойствами, адсорбционными и электрохимическими процессами на поверхностях металла. В своих работах П. А. Ребиндер развил также теорию ряда других поверхностных явлений, как процесса флотации, образования и разрушения эмульсий и пен, коагуляции суспензий.

Большое значение для теории поверхностных явлений имеют работы Б. В. Дерягина, которому впервые удалось обнаружить и измерить молекулярные силы между двумя телами, погруженными в жидкость, на расстояниях, в сотни и тысячи раз превышающих размеры молекул; на основании этих результатов им была построена теория устойчивости коллоидов.

К области поверхностных процессов относятся и работы академика А. Н. Фрумкина и его сотрудников (Н. А. Бах, Р. Х. Бурштейн, Б. Н. Кабанов, В. Г. Левич, М. А. Проскурнин, Б. В. Эршлер), которые (велись в Физико-химическом институте имени Карпова, а в последние годы в значительной мере в Коллоидо-электрохимическом институте АН СССР. В этих работах была поставлена задача объединения в одно целое данных о строении, поверхностного слоя, полученных различными (особенно электрохимическими) методами. Измерения разностей потенциалов на поверхности жидкостей позволили сделать ряд выводов о строении и ориентировке молекул органических соединений, адсорбции, и гидратации ионов. Ряд работ был посвящен выяснению проблемы, интересовавшей электрохимиков со времен Вольта, — о природе электродных потенциалов и их взаимоотношениях с контактными разностями потенциалов, наблюдаемыми между металлами в вакууме. Эти работы показали, что после удаления с поверхности металлов ионных слоев между ними остаются разности потенциалов, совершенно аналогичные контактными. Далее была установлена связь между адсорбционными процессами на поверхностях твердых тел и возникновением разностей потенциалов на тех же поверхностях, между разностями потенциалов, смачиваемостью и подвижностью частиц в электрическом поле. Впервые была правильно измерена емкость молекулярного конденсатора — двойного слоя. Работы, посвященные исследованию кинетики различных стадий электрохимических процессов, позволили по-новому подойти к явлениям пассивности и коррозии металлов. Работы по диффузионной кинетике выяснили физическую природу так называемого диффузионного слоя Нернста на границе между твердым телом и движущейся жидкостью (Левич).

Коллоидо-электрохимический институт является в настоящее время основным научным центром исследований процессов на поверхностях раздела тел в Академии Наук. Работы этого Института и работы Института химической физики, которые охватывают область гомогенной кинетики, взаимно дополняют друг друга.

Ценный вклад в учение о поверхностных явлениях был сделан членом-корр. АН СССР Д. Л. Талмудом. Им был впервые предложен метод измерения вязкости слоев толщиной в одну молекулу с помощью интересного «двухмерного» вискозиметра, получившего затем распространение у нас и за границей. Д. Л. Талмуд показал также, что при посадке на поверхность тел молекул, ориентированных определенным образом, мы можем искусственно создавать слои с заранее заданными адсорбционными свойствами.

Еще во время первой мировой войны Н. А. Шиловым была заложена основа теории поглощения паров из струи газа — процесса, который лежит в основе действия противогаза. Ученику Н. А. Шилова академику М. М. Дубинину мы обязаны широким развитием учения о сорбционных процессах на активированном угле, явлениях адсорбции и капиллярной конденсации. Эти исследования, проводившиеся в Военно-химической академии имени К. Е. Ворошилова, сыграли большую роль в развитии нашей военно-химической науки.

В Институте коллоидной химии в Воронеже, организованном членом-корр. АН СССР А. В. Думанским, более ранние работы которого положили начало современной коллоидной химии в России, развивались исследования А. В. Думанского и его школы по вопросам сольватации, образования и устойчивости коллоидных систем.

Работы по строению вещества, т. е. в области, основы современного развития которой были заложены трудами Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, получили новый размах в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции. К этому времени на почве теории атома Нильса Бора возродилась электростатическая трактовка полярной химической связи; впоследствии на основе волновой механики возникла теория гомеоплярной (ковалентной) связи.

Первые систематические работы по строению вещества с использованием этих новых физических представлений и современных физических методов исследования были поставлены в Физико-химическом институте имени Карпова, где членом-корр. АН СССР И. А. Казарновским были исследованы строение и свойства соединений щелочных металлов с водородом, впервые вычислено, пользуясь теорией ионных решеток, сродство водорода к электрону, выяснено строение так называемых тетраоксидов щелочных металлов, доказана устойчивость молекулярного иона кислорода.

Волновая механика открыла новую страницу в теории химической связи и впервые позволила понять физический смысл гомеоплярной связи. С точки зрения волновой механики электронное облако молекулы может быть приближенно описано как результат наложения отдельных состояний, причем чисто гомеоплярная и чисто ионная связь — предельные формы, которые оказываются синтетически слитыми во всякой реальной химической связи. Эти представления (теория электронного резонанса)

легли в основу работ члена-корр. АН СССР Я. К. Сыркина и его сотрудников. Работы Я. К. Сыркина позволили объяснить ряд структурных особенностей различных групп органических соединений, появление полярности у углеводов, количественно определить степень полярности химической связи. Им была дана теория строения бороводородов, группы соединений, представляющей особые трудности для классической теории строения.

Открытие академиком Л. И. Мандельштамом и членом-корр. АН СССР Г. С. Ландсбергом эффекта комбинационного светорассеяния, позволяющего по смещению длины волны при рассеянии света определить характерную частоту колебаний для данной связи, было крупнейшим достижением советской -физики и физической химии. Оно предоставило в распоряжение ученых химиков новый мощный метод исследования структуры молекул. Благодаря этому открытию стало возможным идентифицировать отдельные вещества, химически крайне трудно разделяемые, например изомерные углеводороды в смесях, обнаружить присутствие таутомерных форм без химического воздействия на систему.

Метод комбинационного светорассеяния был использован как для выяснения природы химической связи в разнообразных соединениях, так и для аналитических целей в работах Я. К. Сыркина и Г. С. Ландсберга (Физический институт АН СССР).

Большое значение для развития учения о строении вещества имели фотохимические исследования академика А. Н. Теренина, проводившиеся в Государственном оптическом институте. Им было обнаружено, что при действии света молекула NaI распадается с образованием возбужденного атома натрия, испускающего характерную для него желтую линию. Раскрытие механизма элементарного акта фотохимического распада послужило началом систематического исследования энергии диссоциации молекул в парах солей. Дальнейшие работы академика Теренина и его учеников были посвящены исследованию фотохимических свойств более сложных молекул; они привели к созданию теории, охватывающей оптические свойства и реакционное поведение ароматических соединений. А. Н. Терениным было непосредственно доказано ослабление связей в молекулах при процессе адсорбции, что имеет большое значение для теории катализа.

Выяснение строения комплексных соединений, в частности соединений металлов группы платины, было предметом систематических работ, проведенных в Институте общей и неорганической химии. Уже к концу XIX века стало ясно, что химию комплексных соединений невозможно уложить в рамки классической структурной теории, и потребовалось расширение теории валентности, которое было проведено А. Вернером. В России исследованию комплексных соединений положил успешное начало Л. А. Чугаев, работы которого сыграли существенную роль в установлении правильности координационной теории. Чугаев создал большую школу, представителями которой — академик И. И. Черняев, член-корр. АН СССР А. А. Гринберг, В. В. Лебединский — и по сей день успешно работают в области комплексных соединений. Л. А. Чугаев был основателем Института по изучению платины (1918), впоследствии вошедшего в состав Института общей и неорганической химии, который стал крупнейшим научным центром по химии платины и платиновых металлов.

Из структурных работ по комплексным соединениям следует

указать в первую очередь на работы академика И. И. Черняева по стереохимии платины и особенно по теории трансвлияния. И. И. Черняев показал, что прочность связи группы, находящейся во внутренней координационной сфере, зависит от того, какая группа расположена по отношению к данной в транс- (т. е. в более отдаленном), а не цис- (ближайшем) положении. В области неорганической химии правило трансвлияния имеет значение, аналогичное правилам замещения в ароматических соединениях и другим закономерностям органической химии, определяющим направление реакций. Большие успехи были достигнуты в работах члена-корр. АН СССР А. А. Гринберга, академика И. И. Черняева и их сотрудников благодаря применению физико-химических методов изучения комплексных соединений. В последнее время Я. К. Сыркину и М. Я. Дяткиной, исходя из рассмотрения валентных состояний атомов, образующих комплекс, удалось показать, что, не привлекая особых типов связей, как координационная связь, можно описать структуру комплексных соединений в рамках представлений волновой механики.

Современные представления об электронном резонансе были также широко использованы академиком А. Н. Несмеяновым для объяснения замечательных свойств ряда открытых и изученных им металлоорганических соединений.

Физическая химия стекла была предметом обширных работ академика И. В. Гребенщикова и его сотрудников в Государственном оптическом институте. Его исследования легли в основу новых методов обработки стекол и технологических процессов получения оптического стекла; развитые им представления о структуре стекла привели его, в частности, к открытию новых типов стекла с большим количеством внутренних молекулярных пустот, обладающих рядом чрезвычайно интересных особенностей.

Благодаря тесной связи между физикой и химией в настоящее время в физических институтах зачастую проводятся работы, которые могут быть с полным правом отнесены к физической химии. Примером могут служить работы по высокомолекулярным соединениям в Физико-техническом институте АН СССР членов-корр. АН СССР Я. И. Френкеля, А. П. Александрова и П. П. Кобеко. Большое значение для физической химии имели работы Я. И. Френкеля по электропроводности в твердых телах и нарушению упорядоченности в твердых решетках.

Подводя итог, мы можем констатировать, что в послеоктябрьский период по ряду основных разделов физической химии у нас достигнуты значительные успехи, благодаря которым удельный вес советской физико-химии в мировой науке неуклонно растет.

Через несколько лет физико-химии Советского Союза и всего мира будут отмечать 200-летие со дня основания физической химии нашим великим соотечественником М. В. Ломоносовым. Да будет приближение этой знаменательной даты дополнительным стимулом к плодотворной и успешной работе советских ученых, к развитию физической химии в нашей стране и особенно в Академии Наук, в которой она зародилась.