

УДК 541

## СОВЕТСКАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЗА 50 ЛЕТ

*Н. М. Эмануэль*

Советский период развития физической химии в нашей стране характеризуется исключительно высокими темпами увеличения объема научных исследований и ростом числа разрабатываемых научных направлений.

Кардинально изменился облик физико-химических лабораторий. На глазах советского поколения ученых физико-химиков неоднократно происходило почти полное материально-техническое перевооружение лабораторий благодаря широкому внедрению экспериментальных методов современной физики, радиоэлектроники и вычислительной техники. В настоящее время практически полностью стерлись грани между физической, органической, неорганической и аналитической химией. Физико-химические методы и представления стали доминировать при изучении и трактовке результатов исследований основных явлений во всех областях химической науки.

Быстрое и плодотворное проникновение теоретических и экспериментальных методов современной физики касается практически всех вопросов физической химии — строения вещества, теории валентности, химических равновесий, кинетики и механизма химических превращений, вопросов фото- и радиационной химии, электрохимии, химии полупроводников, теории гетерогенного катализа, химии поверхностных явлений, коллоидной химии. Во всех этих областях за истекшее пятидесятилетие достигнуты существенные успехи, которые привели к изменению многих важнейших основных представлений химии. Тесное переплетение органической и неорганической химии с физической, «химизация» последней вызвало, с одной стороны, появление новых, быстро развивающихся разделов науки, таких как физическая органическая химия, с другой стороны, — далеко идущую математизацию всей теоретической и прикладной химии. Перспективы последней еще более расширяются благодаря возрастающему применению современной вычислительной техники.

На основе развития физической химии (и одновременно являясь одной из причин его) достигнут большой прогресс в принципах и методах индустриальной химии. Быстро внедрялись в промышленность новые методы проведения химических реакций, разделения и очистки жидкостей и газов, сорбционной техники, широко внедряются новые непрерывные каталитические процессы, сделаны определенные шаги в рациональном управлении химическими реакциями, развивается химическая кибернетика. Физическая химия поверхностных явлений, электрохимия, радиационная химия решают новые большие технические задачи, такие как создание новых методов получения дисперсных материалов, превращение химической энергии в электрическую, проблемы радиационно-химического синтеза. Развитие физической химии имело громадное значение и для области полимеров. В данной статье мы не касаемся спе-

циально этой области, превратившейся в самостоятельный раздел современной химии.

Сравнение развития советской и мировой химии показывает, что в ряде важных областей химии наша советская наука идет впереди или вровень с наукой и техникой развитых капиталистических стран. Сюда относятся химическая кинетика, теория катализа, электрохимическая кинетика, теория адсорбции, физико-химическая механика, вопросы горения и взрывов и некоторые другие.

Значительный прогресс физической химии нельзя не связать с предшествующей историей развития этой науки. Хорошо известно, что возникновение физической химии в нашей стране относится примерно к тому же периоду, когда химия возникла в качестве самостоятельной науки. М. В. Ломоносов первый предложил термин «физическая химия» для области науки, пограничной между химией и физикой, и дал этой научной дисциплине следующее определение: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях»<sup>1</sup>. М. В. Ломоносов выполнил и первые экспериментальные физико-химические исследования в химической лаборатории Академии наук, организация которой неразрывно связана с его именем.

Во второй половине XIX в. постепенно оформились почти все основные разделы физической химии. Этому способствовало установление первых представлений о катализе, создание учения о химическом средстве, успехи в изучении электрохимических явлений, систематическое изучение тепловых эффектов химических превращений, установление универсального газового закона, формулировка простейших законов химической кинетики и, в первую очередь, установление основных законов термодинамики.

Особенно существенное развитие получила физическая химия в период, непосредственно предшествующий рассматриваемому в настоящей статье (с 80-х годов XIX в. по 20-е годы XX в.). В этот период многое было сделано, в частности, в области развития химической термодинамики.

В XIX и особенно в начале XX в. некоторые высшие учебные заведения в Петербурге, Москве, Казани, Киеве, Харькове, Юрьеве и других городах обладали лучшими лабораториями, чем академическая, и поэтому роль Академии наук в развитии химии (и, в особенности, физической химии) заключалась не столько в развертывании в своих стенах экспериментальных исследований, сколько в стимулировании научной жизни страны путем избрания своими сочленами выдающихся ученых, присуждения премий, печатания научных трудов<sup>2</sup>.

После Великой Октябрьской социалистической революции, в связи с указанием В. И. Ленина, в Академии наук, начавшей систематическое изучение и обследование естественных производительных ресурсов России, были организованы первые химические институты. Одновременно был создан ряд отраслевых научно-исследовательских институтов, некоторые из них сыграли важную роль в развитии физической химии в нашей стране<sup>3, 4</sup>.

В настоящее время наиболее крупными институтами физико-химического профиля в Академии наук являются Институт химической физики, Институт физической химии и Институт электрохимии.

В мае 1958 г. состоялся Пленум ЦК КПСС, вынесший важные решения об ускорении развития химической промышленности и науки. За время, прошедшее после этого Пленума, в Академии наук создан и успешно развивается еще ряд институтов физико-химического профиля.

Это — Институт электрохимии Уральского филиала, специализирующийся в области электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов, а также институты Катализа и Химической кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР.

Кроме того, исследования по различным проблемам физической химии в той или иной степени проводят и многие другие академические институты: Институт элементоорганических соединений, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Институт высокомолекулярных соединений, Институт нефтехимического синтеза и др.

Большой удельный вес имели физико-химические исследования и в работе одного из старейших химических институтов Академии наук — Радиевого института, который в 1961 г. передан из Академии наук в другое ведомство.

Из других институтов физико-химического профиля в первую очередь необходимо назвать Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского Академии наук Украинской ССР и Химический факультет Московского государственного университета.

Научным центром, в котором зародилась и сделала свои первые шаги химическая физика, являлся Ленинградский физико-технический рентгеновский институт (ГФТРИ), руководимый А. Ф. Иоффе. В 1921 г. в стенах ГФТРИ начала работать небольшая лаборатория электронной химии, которой руководил Н. Н. Семенов<sup>5</sup>. Эта лаборатория развернула исследования в области электрических полей, молекулярной физики и электронных явлений. К началу 1931 г. работы лаборатории электронной химии уже явно выходили за рамки тематики отдела научно-исследовательского института. К этому времени исследования в области химической физики во всей мировой науке уже прочно связываются с именами Н. Н. Семенова и его сотрудников. В связи с исключительно сильным ростом ГФТРИ в сентябре 1931 г. было принято решение о реорганизации его в физико-технический научно-исследовательский комбинат, состоящий из трех самостоятельных научно-исследовательских институтов. Среди этих институтов 15 октября 1931 г. был создан Ленинградский научно-исследовательский институт химической физики. С этого дня, начав самостоятельное существование, Институт химической физики (ИХФ) развернул работу над решением своей основной задачи — внедрением физических теорий и методов в химию, в химическую промышленность и в ряд других отраслей народного хозяйства.

Большой путь прошли ученые института от первых исследований, выполненных тридцать пять лет тому назад, до современных работ в самых различных областях химической физики. В 1939 г. институт вошел в систему Академии наук СССР.

Хорошие результаты начинает приносить созданный в 1957 г. филиал института, укомплектованный почти целиком молодыми учеными. Основатель и бессменный руководитель института — лауреат Нобелевской премии, Герой Социалистического труда, Н. Н. Семенов.

В настоящее время институт занимается изучением кинетики и механизма химических реакций, особенно цепных реакций, кинетики и механизма каталитических процессов; исследованием химических процессов под действием проникающих излучений, при низких и высоких температурах, высоких давлениях и др.; созданием новых и усовершенствованием существующих процессов получения полимеров и мономеров; исследованием деструкции и стабилизации полимеров; разработкой но-

вых физических методов и приборов для химических исследований (масс-спектрометрия, радиоспектроскопия, эффект Мессбауэра и др.); разработкой теории процессов горения и детонации в газообразных и конденсированных системах; изучением кинетики биологических процессов; физико-химическим изучением механизма действия химических препаратов и физических агентов на различные биологические системы.

В 1967 г. за успехи в развитии химической науки и подготовке кадров Институт химической физики был награжден орденом Ленина.

Крупным центром физической химии в Академии наук СССР является Институт физической химии. История этого института начинается с организации в 1930 г. Лаборатории коллоидо-электрохимии (ЛАКЭ) по инициативе В. А. Кистяковского<sup>6</sup>. В этой лаборатории он, совместно со своими учениками, проводил исследования по вопросам коррозии металлов, электрокристаллизации и флотации.

После перевода Академии наук в 1934 г. в Москву Президиум Академии наук реорганизовал Лабораторию в Коллоидо-электрохимический институт (КЭИН) с более обширной программой исследований. В нее вошли кроме указанных выше задач также проблемы коллоидной химии, физико-химического диспергирования металлов, теории смазочного действия, образования металлических покрытий и некоторые другие.

В. А. Кистяковский был директором этих учреждений до 1939 г., когда его сменил на этом посту А. Н. Фрумкин, основная работа которого до того времени протекала в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова и МГУ.

В 1945 г. на базе Коллоидо-электрохимического института создан Институт физической химии (ИФХ).

С 1949 по 1953 г. директором ИФХ был Г. В. Акимов. За эти годы в институте сильно вырос возглавлявшийся им Отдел коррозии.

В Институте в настоящее время развиваются следующие направления: физико-химическая механика металлов, бетонов и коллоидных систем; изучение сил, действующих вблизи раздела фаз и в тонких пленках; изучение процессов образования и разрушения аэрозолей; изучение термодинамики и кинетики сорбции на углеродных и минеральных сорбентах, хроматография; защита металлов от коррозии; создание полимерных покрытий. Большое место в работах института занимают также вопросы радиохимии и радиационной химии.

С 1953 г. по настоящее время директором института является В. И. Спицын, возглавляющий в нем работы в области радиохимии.

В 1958 г. на базе Отдела электрохимии Института физической химии по инициативе А. Н. Фрумкина создан Институт электрохимии (ИЭЛАН), в связи с необходимостью расширить работы в области электрохимической кинетики, являющейся теоретической основой важнейших практических применений электрохимии.

В 50-е годы стали отчетливо вырисовываться актуальные народнохозяйственные задачи, потребовавшие усиления работ в области электрохимической кинетики — создание электрохимических генераторов (топливных элементов), непосредственно и непрерывно превращающих химическую энергию топлива в электрическую; разработка электрохимических преобразователей для средств автоматизации, контроля и управления, обладающих рядом ценных качеств и, в частности, способностью работать в области низких частот; создание методов электросинтеза органических соединений, позволяющих получать продукты высокой степени чистоты, и ряд других задач.

В настоящее время в институте проводятся работы по следующим основным направлениям; теория электрохимических процессов и строения

границы раздела металл — электролит; электрохимия органических соединений; механизм процессов в электрохимических источниках тока, главным образом в топливных элементах, в электрохимических преобразователях и при электрохимической размерной обработке металлов; поверхностные явления на полупроводниках, в том числе органических; механизм радиационных процессов; квантовая теория химических реакций; физико-химическая гидродинамика и ее применение к теории технологических процессов.

Директором института с момента его основания является Герой Социалистического труда А. Н. Фрумкин, в 1965—1966 гг. президент Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике (ЦИТЦЕ).

В Институте элементоорганических соединений (ИНЭОС) широко изучается строение и реакционная способность разнообразных элементоорганических соединений. В Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского (ИОХ) проводится спектроскопическое изучение молекул органических соединений, почти половина работ института посвящена изучению каталитических взаимопревращений углеводов. В Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева (ИНХС) разрабатываются каталитические методы превращения углеводов в продукты высшей химической ценности, по плазмохимии, по физической химии полимеров. В Институте высокомолекулярных соединений (ИВС) сильно развиты работы по физической химии ориентированного состояния. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ) в нашей стране является основным центром развития созданного Н. С. Курнаковым направления — физико-химического анализа, — охватывающего исследование физико-химических свойств разнообразных групп соединений, металлов, солей, полупроводников, органических соединений и условия равновесия в многофазных системах. В институте широко представлены работы по строению комплексных соединений самых различных металлов, в частности платиновых, трансурановых и редких элементов. В Институте органической и физической химии в Казани (ИОФХ) проводятся исследования в области электрохимических методов обработки металлов и их электрокристаллизации.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова был первым и до 30-х годов единственным институтом страны физико-химического профиля. Институт начал свою деятельность в 1918 г. как Центральная лаборатория химического отдела ВСНХ. Одним из организаторов Института и бессменным руководителем в течение 28 лет был А. Н. Бах<sup>7-9</sup>.

С первых лет руководства институтом А. Н. Бах собрал вокруг себя талантливую молодежь и при поддержке правительства создал образцово оборудованный институт, девизом научных исследований которого является неразрывная связь науки и практики.

Деятельным участником развития института как физико-химического учреждения был А. Н. Фрумкин, заместитель директора института с 1929 по 1947 г., а в более позднее время — В. А. Каргин. Директором института в настоящее время является Я. М. Колотыркин.

Передовой физико-химический эксперимент и крупные теоретические работы, выполненные в институте, принесли ему научную славу в нашей стране и за ее пределами. Для довоенного периода деятельности института наиболее характерны работы по трем большим разделам физической химии: поверхностные явления и электродные процессы, строение вещества, химическая кинетика и катализ. В послевоенный период значительно увеличился объем исследований в области полимеров и в

области катализа. В самостоятельные направления выросли исследования по радиационной химии и по разделению смесей. В институте были решены важные задачи разработки новых и совершенствования старых процессов химической технологии.

Институт им. Л. Я. Карпова провел также большую организационную работу по развитию советской физической химии. Он выступил инициатором созыва регулярных конференций и издания журналов по физической химии. Институт до настоящего времени сохраняет тесные связи с Академией наук. Из этого института вышли многие десятки ученых, работающих по всей стране.

Институт физической химии Академии наук Украинской ССР<sup>10</sup> возник несколько позднее Института им. Л. Я. Карпова (1927 г.), однако также сумел занять видное место в ряду отечественных учреждений физико-химического профиля.

Большое место в работах института занимает изучение методами ЭПР, инфракрасной спектроскопии и другими методами строения, реакционной способности и превращений свободных радикалов, возникающих при электрохимическом восстановлении, и стерически стабилизированных радикалов-ингибиторов окисления полимеров; масс-спектрометрическое и изотопное изучение механизма различных органических реакций, механизма реакций окисления различных ионов перекисями, явлений адсорбции, механизма радиационной и окислительной деградации полимеров; изучение с помощью ЭПР кинетики быстрых протолитических реакций.

Широкое развитие получило изучение механизма и кинетики промышленных каталитических процессов и роли в них макрокинетических факторов, связь каталитической активности с термодинамическими характеристиками, систематизация и обработка данных по катализу в связи с разработкой теории подбора катализаторов.

Кроме того, в настоящее время в институте успешно разрабатываются следующие проблемы: поиски путей использования солнечной энергии, использование ядерных излучений в химии, синтез и изучение механизма сорбции на цеолитах.

Большой удельный вес имеют физико-химические исследования в Институте общей и неорганической химии АН УССР. Это в первую очередь работы по термодинамике и кинетике реакций комплексообразования и теории химической связи в комплексных соединениях (К. Б. Яцимирский); обширные исследования по различным вопросам электрохимии расплавленных солей (Ю. К. Делимарский), коллоидной химии и другим вопросам.

Ряд важных физико-химических работ проводится в других республиканских академиях: в Академии наук ЛитССР (Ю. Ю. Матулис) — в области электроосаждения металлов; в Академии наук КазССР (Д. В. Сокольский и М. И. Усанович) — в области гетерогенного катализа и теории кислот и оснований; в Академии наук ЛатвССР — в области механики полимеров; в Академии наук МолдССР — в области строения неорганических соединений и др.

Важное место в ряду учреждений, проводящих исследования по различным проблемам физической химии, занимает Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова<sup>11, 12</sup>. История этого факультета начинается с создания в первые годы Советской власти (1919—1921) Химического отделения Физико-математического факультета и организации в 1922 г. в системе университета Научно-исследовательского института химии. В качестве самостоятельной организации Химический факультет МГУ возник в 1929—1930 гг.

В 1929 г. при организации химического факультета была учреждена кафедра физической химии. Вскоре ее пришлось расширить, создав в ее составе ряд лабораторий. В 1930—1932 гг. в составе кафедры действовали лаборатории: электрохимии (А. Н. Фрумкин), контактных процессов основной химической промышленности (Н. Н. Петин), галургии (А. В. Раковский), фотохимии (А. И. Рабинович) и коллоидной химии (В. А. Наумов). Некоторые из этих лабораторий превратились позже в самостоятельные кафедры.

После организации химического факультета заведывание кафедрой физической химии было поручено А. В. Раковскому. После его смерти (1941 г.) оно перешло к А. В. Фросту. В настоящее время заведующим кафедрой является Я. И. Герасимов.

Кафедра физической химии является большим научно-исследовательским учреждением, в котором проводятся широкие исследования по химической термодинамике и термохимии, изучению механизма каталитических превращений, адсорбции, молекулярной спектроскопии, коллоидной химии, газовой электрохимии, электронографии молекул. На других кафедрах факультета ведутся работы по физической химии дисперсных систем, электрохимической кинетике, физико-химии высокополимеров, химической кинетике. Ряд кафедр возглавляется академиками и членами-корреспондентами АН СССР. На химическом факультете Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова проводятся исследования по теории ионного обмена (Б. П. Никольский), термодинамике многокомпонентных систем, электрохимической кинетике. Физико-химические исследования проводятся и в других вузах страны, в первую очередь таких, как МХТИ им. Д. И. Менделеева, Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Одесский государственный университет, Томский государственный университет и др.

Таким образом, в отличие от дореволюционного периода, физико-химические исследования в стране ведутся в настоящее время не учеными-одиночками, располагающими, в лучшем случае, небольшим числом сотрудников, а большими научными коллективами, работающими по определенным планам, отражающим современные пути развития науки, а также нужды народного хозяйства.

В заключение отметим, что за послевоенные годы сильно выросла сеть физико-химических журналов, хотя их количество все еще пока меньше, чем в развитых капиталистических странах. До войны в стране издавались лишь два специализированных журнала физико-химического профиля: Журнал физической химии и Коллоидный журнал, а также прекративший свое существование в 1946 г. журнал на иностранных языках *Acta physicochimica USSR*. Теперь, кроме указанных, существуют журналы: Электрохимия, Химия высоких энергий, Журнал структурной химии, Кинетика и катализ (последние два издаются Сибирским отделением АН СССР), Защита металлов (издается Госкомитетом по науке и технике, Министерством химической промышленности и Академией наук).

Охарактеризовав вкратце рост сети научных учреждений страны физико-химического профиля и их место в общем фронте науки, рассмотрим основные результаты, полученные в этих учреждениях за 50 лет. Естественно, что из-за малых размеров статья носит фрагментарный характер, и многие существенные достижения не нашли в ней отражения.

### Строение молекул. Реакционная способность. Квантовая химия. Фотохимия

Советскими учеными ведутся успешные работы по установлению связи между строением и реакционной способностью молекул, по теории элементарных химических процессов и процессов передачи энергии, по теории применения радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР) к исследованию строения и свойств вещества, по химической спектроскопии, эффекту Мессбауэра, по рентгено- и электронографии, по теории колебаний молекул. По многим из этих вопросов достигнуты серьезные успехи, несмотря на сравнительно малое число занятых на этих работах исследователей.

Учеными Советского Союза сделан выдающийся вклад в развитие химии комплексных соединений, в изучение закономерностей их строения. основополагающую роль сыграли здесь труды Л. А. Чугаева, которые еще в предреволюционные годы развернул систематические исследования комплексных соединений платиновых металлов и некоторых других элементов<sup>13</sup>. Л. А. Чугаев создал одну из ведущих школ в области комплексных соединений. Сгруппировавшиеся вокруг Л. А. Чугаева талантливые ученики: И. И. Черняев, А. А. Гринберг, В. В. Лебединский, Н. К. Пшеницын, О. Е. Звягинцев и др. — продолжили дело своего учителя и достигли блестящих результатов. Ими получены сотни ранее неизвестных комплексных соединений, изучены их свойства и найдены практические применения. И. И. Черняев открыл закономерность трансвлияния — важное обобщение о взаимном влиянии внутрисферных заместителей в координационных соединениях. Идея трансвлияния позволила теоретически обосновать пути проведения многостадийных синтезов комплексных соединений с заданной структурой и конфигурацией. Изучение взаимного влияния лигандов, частным случаем которого является трансвлияние, стало центром внимания многих химиков в СССР и за границей. Трансвлияние было установлено не только на платине, но и на многих других элементах: родии, кобальте, иридии, рении и др. На соединениях рутения было прослежено не только транс-, но и цис-влияние, впервые обнаруженное А. А. Гринбергом.

А. А. Гринберг и его сотрудники одними из первых применили радиоактивные изотопы к исследованию строения и свойств комплексных соединений. Особенно важные результаты получены им при исследовании кинетики обмена лигандов с посторонними ионами раствора.

Структурные исследования последних лет, выполненные в основном в ИОНХ им. Н. С. Курнакова, значительно расширили наши представления о формах пространственного строения комплексных ионов различных металлов. В частности, была показана большая распространенность менее обычных полиэдров (координационные числа пять и семь) среди переходных металлов, обнаружено во многих случаях полимерное строение многих соединений как за счет мостиковых атомов и групп атомов (галогенов, кислорода, молекулы воды, гидразина и т. д.), так и за счет связей металл — металл (например, комплексные ацетаты одно- и двухвалентного родия и галогениды двухвалентного рения). Структурные исследования совместно с результатами других физико-химических исследований позволили выявить и охарактеризовать некоторые новые типы химических связей (многоцентровые связи в соединениях переходных металлов, кратные связи и, особенно, связи металл — металл). Много ценной информации о строении неорганических соедине-



ний было получено при изучении инфракрасных спектров координационных соединений.

Большое место в этих работах занимают исследования по квантовой химии, проводимые под руководством Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной.

Я. К. Сыркиным одним из первых в СССР были начаты и успешно развиваются до настоящего времени работы по квантовой химии. Произведенные им квантовохимические расчеты энергий и других свойств органических и неорганических соединений позволили сделать ряд существенных предсказаний. Он последовательно развивает теорию ковалентных связей в неорганических соединениях, представления о ковалентном характере связей в кристаллах, что весьма существенно для понимания полупроводниковых свойств.

Я. К. Сыркин много занимался вопросами физики элементарного химического акта. Он выдвинул оригинальную идею о том, что элементарные акты многих химических реакций протекают через пяти-, шести- или семичленные циклы с секстетом электронов.

В последние годы он активно ведет исследования механизма превращений ароматических комплексов металлов (ферроцен, рутеноцен и др.) и  $\pi$ -комплексов некоторых металлов платиновой группы.

Значительный вклад в теорию неорганической химии был внесен М. Е. Дяткиной. Ею был выполнен ряд работ по теории направленных валентностей и теории валентных состояний атомов в молекулах. Сюда относится наиболее систематическое исследование валентных состояний как переходных, так и непереходных элементов, позволившее сделать ряд существенных для неорганической химии выводов.

Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной развита наиболее совершенная из существующих теория ароматических и  $\pi$ -комплексов металлов и проведено систематическое исследование электронного строения тетраэдрических окси-анионов переходных металлов.

Фундаментальный вклад в применение рентгеноструктурного метода к проблемам неорганической химии и развитие кристаллохимии был сделан Н. В. Беловым и его учениками (Институт кристаллографии АН СССР). Они установили структурные единицы, из которых строятся силикаты, выявили роль катионов и расшифровали большое количество сложных кристаллических структур силикатов.

В ИНЭОС с 1944 г. под руководством А. И. Китайгородского изучается упаковка органических молекул в кристаллах. Идея плотной упаковки молекул, принципы нахождения структуры на основе этой идеи (так называемый геометрический анализ), законы симметрии, следующие из основного закона упаковки, — все это нашло быстрое распространение и признание как в области низкомолекулярных веществ, так и в области высокополимеров. В этой лаборатории развиты совершенные физические методики исследования структуры органических и элементоорганических веществ, создан и разработан новый раздел кристаллохимии — органическая кристаллохимия, создан метод количественного конформационного анализа и ведутся успешные работы по созданию основных глав физики органических кристаллов.

В этом же институте проводятся широкие исследования по реакционной способности органических и, в особенности, элементоорганических молекул.

Большой цикл работ Д. Н. Курсанова, посвященный химии иона карбония, изучению механизма дегидратации спиртов, исследованию реакций четвертичных солей аммония, показал, что эти процессы протекают по карбониевому механизму.

Другие работы Д. Н. Курсанова по изучению гетеролитических реакций посвящены исследованию реакций гидридных переходов. Эти работы внесли много нового в современные представления о гидридной подвижности водорода в органических соединениях.

Широко известны классические работы Д. Н. Курсанова в области реакционной способности небензольных ароматических систем.

На примере металлоорганических соединений удалось ярко продемонстрировать возможность двойственной реакционной способности при отсутствии таутомерии. На этой основе М. И. Кабачником было произведено разграничение явлений двойственной реакционной способности и таутомерии как равновесной изомерии. В дальнейшем им была разработана количественная теория таутомерного равновесия как равновесия кислотноосновного и найдены новые пути экспериментального исследования этих явлений.

Широкую известность получили исследования Р. Х. Фрейдлиной в новых областях органической химии — радикальной теломеризации, перегруппировки радикалов в растворе и синтезов на этой основе.

Огромное значение для развития учения о строении вещества имело открытие советскими физиками Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом одновременно с индийским физиком Раманом метода молекулярного светорассеяния. Метод этот был широко использован для изучения углеводов Б. А. Казанским в ИОХ.

Систематическое исследование спектров соединений с различными типами сочетания атомных групп, проводимое в ИОХ П. П. Шорыгиным, позволило установить основные закономерности, связывающие строение молекул и специфику параметров, характеризующих химические связи и систему энергетических уровней молекулы. Эти исследования позволили охарактеризовать влияние заместителей на системы  $\pi$ -связей в зависимости от положения атомов заместителей в периодической системе элементов, от типа промежуточных звеньев, от пространственной ориентации взаимодействующих групп и от длины цепи сопряженных структурных элементов. Обнаружено и изучено специфическое влияние тяжелых атомов, примыкающих к системам  $\pi$ -связей через промежуточный атом (через кислородный, метиленовый и другие мостики).

Основополагающую роль сыграли работы А. Н. Теренина<sup>14</sup> по фотодиссоциации молекул, которые впервые дали правильное представление о механизме первичного воздействия кванта света на молекулу. Они легли в основу электронной теории строения и энергетики молекул. Классические работы А. Н. Теренина по фотохимии паров галоидных солей имеют фундаментальное значение для основной проблемы фотохимии — механизма первичного элементарного процесса. В настоящее время эти исследования стали особенно актуальными в связи с проблемой квантовых генераторов света.

Изучение веществ в газовой среде привело к открытию ряда новых явлений: «возгорание» флуоресценции сложных молекул при добавлении посторонних газов, открытие эффекта влияния легких газов (гелия и водорода) на интенсивность поглощения сложных газообразных молекул.

Крупным вкладом в спектроскопию сложных молекул явилась предложенная учеником А. Н. Теренина Б. С. Непорентом рациональная физическая классификация по признаку внутримолекулярных взаимодействий состояний различных видов (электронных и колебательных).

Цикл работ Б. С. Непорента связан со спектральным изучением межмолекулярных взаимодействий в концентрированной среде. Им было найдено решение запутанного вопроса о влиянии растворителей на

интенсивность молекулярных спектров, дающее основу для создания общих методов спектрального адсорбционного метода анализа.

М. В. Волькенштейн (ИВС АН СССР) провел ряд теоретических исследований, посвященных интенсивностям в инфракрасных и комбинационных спектрах многоатомных молекул, проблемам поворотной изомерии в молекулах и вопросам молекулярной оптики. Ряд работ М. В. Волькенштейна посвящен проблемам квантовой химии.

Большой цикл исследований в области квантовой химии выполнен в последние годы в ИХФ в лаборатории Н. Д. Соколова. Так, разработана квантово-механическая модель водородной связи, найден эффективный метод нахождения оптимальных приближенных волновых функций и оптимальных операторов для расчета различных характеристик атомов и молекул, предложен простой эффективный метод вычисления констант магнитного экранирования ядер в спектрах ЯМР.

При рассмотрении элементарных процессов в газах разработана теория термического распада молекул, учитывающая его неравновесный характер. В области применения радиоспектроскопии в химии был разработан эффективный метод вычисления вероятностей переходов при спин-решеточной релаксации парамагнитных ионов и радикалов в твердом теле.

Широкие исследования в области строения молекул и их реакционной способности проводятся в МГУ.

Под руководством О. А. Реутова разрабатывается ряд теоретических проблем органической химии, преимущественно на материале химии металлоорганических соединений с широким использованием физико-химических методов исследования: вопросы стереохимии и кинетики реакций замещения у насыщенного атома углерода, механизма радикальных реакций в жидкой фазе, механизма синтеза металлоорганических соединений и многое другое.

В лаборатории В. М. Татевского исследуются закономерности связей между спектрами и строением углеводородов различных классов, разрабатываются некоторые вопросы теории строения молекул, динамики и статистики молекулярных систем.

А. И. Шатенштейном (Институт им. Л. Я. Карпова) систематически изучались кинетика и механизм водородного обмена в неводных растворителях ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HFi}$  др.). Предпосылкой для этих исследований явилась идея о кислотноосновной природе обмена водорода в растворах и мысль о том, что углеводороды способны участвовать в протолитических реакциях с сильными основаниями и кислотами.

Существенным вкладом в проблему строения вещества и выяснения природы химической связи внесен также работами рентгеновской лаборатории этого института (Г. С. Жданов), где ведутся систематические кристаллохимические исследования важных групп химических соединений.

### **Химическая кинетика. Теория процессов горения и взрывов**

За последние десятилетия стало ясно, что химические реакции являются, как правило, сложными процессами, состоящими из многих элементарных актов, происходящих с участием различных, часто не стабильных, промежуточных продуктов. Поэтому естественно, что еще в 20-е годы этого столетия начинается расширение рамок химической кинетики; ученые ищут законы сложных реакций, ищут те общие внутренние причины, которые делают столь своеобразным течение большинства

химических реакций. Молодая советская физическая химия активно участвует в создании новой химической кинетики; во многих ее разделах советская наука идет в авангарде<sup>15</sup>.

Общепризнанным всесоюзным центром этих исследований является Институт химической физики (включая его филиал). Однако представления и методы современной кинетики получили широкое распространение и в других институтах страны, как академических, так и отраслевых, а также в лабораториях вузов.

Наибольший вклад в развитие этой области сделан школой Н. Н. Семенова. Главным вкладом школы Семенова в науку является создание современной теории цепных реакций, объединившей огромное количество фактов, которые получили исчерпывающее объяснение на основе представления о соотношении между скоростями различных процессов, входящих в механизм цепной реакции,— процессов зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей.

Толчком к разработке теории цепных реакций явились результаты, полученные в 1926 г. сотрудниками Н. Н. Семенова — Ю. Б. Харитоном и З. Ф. Вальта при изучении тушения свечения смеси паров фосфора с кислородом. При этом были открыты новые явления, не укладывающиеся в рамки существовавших представлений о механизмах химических превращений, а именно, случаи поразительно резких переходов от почти полной инертности смеси способных химически реагировать веществ к бурному их взаимодействию, которое сопровождается возникновением пламени.

Для объяснения этих явлений Н. Н. Семенов выдвинул ставшую вскоре чрезвычайно популярной идею о разветвленных цепных реакциях. Если число разветвлений цепи превышает число обрывов, то реакция прогрессивно ускоряется за счет возникновения все новых цепей, вплоть до воспламенения смеси реагирующих веществ («цепной взрыв»). Н. Н. Семенов ввел представление об обрыве цепей на стенках. Одновременно с С. Н. Хиншелем им была развита теория обрыва цепей в объеме реакционного сосуда.

Н. Н. Семенов и его сотрудники — Ю. Н. Рябинин, А. В. Загулин, А. А. Ковальский и др. — открыли в 1928—1930 гг. четкие предельные явления при окислении паров серы, водорода, окиси углерода, сероуглерода, умножив тем самым число примеров воспламенения и показав распространенность цепных разветвленных реакций.

Кроме процессов цепного взрыва существует и другой весьма важный и распространенный тип воспламенения. Это так называемый тепловой взрыв. Причина взрыва заключается в нарушении теплового равновесия в системе, в прогрессивном росте скорости реакции вплоть до взрывной.

В 1928 г. Н. Н. Семенов в своей работе «К теории процессов горения» наряду с теорией цепного воспламенения дал количественную теорию теплового взрыва. В том же году А. В. Загулин на ряде примеров (взрыв закиси хлора, взрыв смеси водорода с хлором и др.) подтвердил правильность формулы Н. Н. Семенова, связывающей взрывное давление с температурой, и тем самым правильность теории теплового взрыва. Все эти представления легли в основу книги Н. Н. Семенова «Цепные реакции», опубликованной в СССР в 1934 г. и в Англии в 1935 г. В этой книге с точки зрения цепной теории рассмотрен накопившийся к тому времени огромный экспериментальный материал по кинетике газовых и, частично, жидкофазных реакций<sup>16, 17</sup>.

В последующие годы исследования в области цепных химических реакций как в нашей стране, так и за рубежом приобрели огромные

масштабы. Из работ сотрудников ИХФ назовем работы М. Б. Неймана и его сотрудников, давшие многочисленные доказательства того, что окисление углеводов протекает по механизму вырожденных разветвлений. Нейманом было также подробно изучено двухстадийное воспламенение органических веществ, сущность которого состоит в том, что горение углеводов, альдегидов, спиртов и т. д. часто осуществляется в две стадии: стадию холоднопламенного горения и стадию горячего пламени. Далее следует назвать работы А. А. Ковальского и М. В. Полякова по гомогенно-гетерогенным реакциям и метод раздельного калориметрирования Ковальского, на основании которого было показано, что многие каталитические реакции, начинающиеся на поверхности катализатора, продолжают в газовой фазе и следуют цепному механизму; работу А. Б. Налбандяна, доказавшего возможность управления разветвленно-цепной реакцией путем регулирования скорости гетерогенного обрыва цепей; работы А. Б. Налбандяна и Н. М. Эмануэля и их сотрудников по гомогенному катализу в окислительных реакциях и многие другие. Работы по влиянию каталитических добавок на начальную стадию цепных окислительных реакций, протекающих в газовой и жидкой среде, открыли новые пути управления химическим процессом в условиях производства.

В последнее время в этих работах наметились новые эффективные принципы стимулирования медленных цепных разветвленных процессов окисления, использующие их способность к самоускоренному и самоподдерживающему развитию за счет разветвления цепей.

В работах, проведенных А. Б. Налбандяном совместно с Институтом промышленности, гомогенный катализ был использован для разработки нового технологического принципа получения формальдегида путем окисления природного газа.

Закономерности цепной теории, сформулированные на основании формально-кинетических схем, нуждались и в других химических обоснованиях: необходимо было установить природу активных центров цепной реакции, природу элементарных процессов, входящих в механизм цепной реакции, измерить константы скорости этих процессов. Решение этих задач оказалось возможным только на основе новых физических методов. На протяжении ряда лет В. Н. Кондратьевым и его сотрудниками был разработан ряд таких методов, позволивших изучать свободные атомы и радикалы в условиях идущей химической реакции (спектроскопический метод линейчатого поглощения, метод каталитической рекомбинации); при помощи этих методов в зоне горения водорода, окиси углерода и других газов было установлено наличие радикалов  $\text{OH}$  и атомов  $\text{H}$  в концентрации в условиях пламени. Было показано, что эти активные частицы играют ведущую роль в развитии реакции. Были измерены константы скорости элементарных реакций, участниками которых являются радикалы  $\text{OH}$  и атомы  $\text{H}$ , и таким образом получена полная количественная характеристика одной из разветвленных цепных реакций — реакции окисления водорода, являвшейся в известном смысле модельной газовой окислительной реакцией. Подробному количественному анализу этой реакции посвящена монография А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского.

В. В. Воеводский ввел представление о роли гетерогенных факторов в теорию крекинга парафиновых углеводородов. Это позволило объяснить ряд вопросов, не укладывающихся в рамки общепринятой теории Райса. В результате исследования строения и свойств свободных радикалов им был открыт новый тип радикальных реакций и построена количественная теория крекинга олефиновых углеводородов. Изучая процес-

сы рекомбинации атомарного водорода на поверхности каталитически активных веществ, В. В. Воеводский обнаружил два режима протекания этих процессов: низкотемпературный и высокотемпературный и определил эффективность рекомбинации на металлических и окисных катализаторах. Эти результаты и ряд теоретических обобщений привели к формулировке возможности протекания гетерогенно-каталитических процессов по механизмам, сходным с цепными.

В. И. Гольданским была подробно рассмотрена общая теория туннельных переходов в кинетике химических реакций при максвелловском и квантовом распределении по энергиям взаимодействующих молекул.

В этих и большом числе других исследований на примерах разнообразных реакций различного класса веществ получила яркое подтверждение высказанная Семеновым в его книге мысль о большой распространенности цепных реакций.

Более того, уже в 1939—1940 гг. — через год после открытия Ганом и Штрассманом деления атомных ядер — сотрудники Н. Н. Семенова Ю. Б. Харитон и Я. Б. Зельдович опубликовали первую принципиальную правильную теорию цепной реакции деления урана.

В лаборатории В. Н. Кондратьева впервые в мире был применен масс-спектрограф для решения задач химической кинетики. Сейчас благодаря работам В. Л. Тальрозе масс-спектрометрический метод широко применяется для исследования сложных химических смесей, а также процессов.

С. З. Рогинский с сотрудниками были одними из первых (одновременно с А. И. Бродским в ИФХ АН УССР), применивших меченые атомы в химической кинетике.

Применение полярографии к изучению молекулярных промежуточных веществ в сложных цепных реакциях позволило выяснить механизм многих реакций окисления органических веществ (В. Я. Штерн и др.).

Сейчас на службу изучения механизма электронных процессов поставлены новые методы — методы парамагнитного электронного и ядерного резонанса, гамма-резонансной спектроскопии (В. В. Воеводский, В. И. Гольданский, Л. А. Блюменфельд, В. Б. Казанский и др.).

Открытый советским физиком Е. К. Завойским в Казани метод электронного парамагнитного резонанса сделался во всем мире стандартным методом обнаружения и исследования строения свободных радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов реакций или иными путями.

В Институте химической кинетики и горения СО АН СССР широко проводится изучение кинетики и механизма цепных и радиационно-химических реакций. Изучается кинетика химических превращений в газовой и конденсированной средах.

Интересные исследования в области химической кинетики проводятся М. Г. Гоникбергом в Институте органической химии. Главным направлением этих исследований является изучение влияния давления на константы скорости реакций в жидкой фазе. Один из важнейших результатов этих работ — это установление на весьма широком экспериментальном материале закономерности, согласно которой ускоряющий эффект давления возрастает по мере пространственной затрудненности реакции. Причиной этого является происходящее в активированном комплексе частичное взаимное перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер атомов, экранирующих реакционные центры, приводящие к дополнительному сжатию при образовании активированного комплекса. Эти данные были положены в основу нового метода изучения строения и свойств

переходного состояния и механизма органических реакций путем кинетического исследования при высоких давлениях.

Большое количество исследований, особенно начиная со второй половины 50-х годов, посвящено изучению кинетики полимеризационных процессов. В связи с недостатком места, здесь будут названы лишь некоторые работы.

Пионером в этой области явился С. В. Лебедев, который в конце 20-х годов изучал кинетику полимеризации диеновых и алленовых углеводородов.

Существенный вклад в развитие учения о процессах полимеризации внесли С. С. Медведев и его школа (Х. С. Багдасарьян, А. Д. Абкин, А. Р. Гантмахер и др.). Рассматривая полимеризацию на основе теории цепных реакций, они выдвинули основные положения о полимеризации как процессе, протекающем через свободные радикалы, что позволило понять химическую природу элементарных стадий процессов полимеризации и сополимеризации.

Значительное внимание в работах С. С. Медведева уделено вопросам кинетики анионной и катионной полимеризации, а также координационной полимеризации углеводородных и полярных мономеров.

Важные исследования в области кинетики полимеризации выполнены Б. А. Долгопловом, научная деятельность которого прежде всего связана с химией синтетического каучука. В частности, большой цикл его работ посвящен окислительно-восстановительному инициированию цепных радикальных процессов полимеризации, структурированию и деструкции полимеров.

В. А. Каргин и его школа широко известны своими фундаментальными исследованиями строения и свойств полимеров в конденсированной фазе и в растворах. В последние 10 лет на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ и в Институте нефтехимического синтеза В. А. Каргин развивает исследования, цель которых заключается в нахождении новых путей синтеза макромолекул и управления полимеризационными процессами, которые в значительной степени основаны на использовании методов химической кинетики.

В последние годы исследованию кинетики полимеризационных процессов уделяется большое внимание в Институте химической физики.

В лаборатории Н. С. Ениколопова было проведено детальное исследование кинетики и механизма ионной полимеризации мономеров, содержащих гетероатом, что привело к открытию нового элементарного акта передачи цепи с разрывом.

В этом же институте Н. М. Чирковым с 1958 г. проводятся исследования процессов полимеризации и сополимеризации олефиновых углеводородов на комплексных катализаторах. А. А. Берлиным при исследовании трехмерной полимеризации олигоэфироакрилатов была показана определяющая роль относительного уменьшения констант обрыва и роста цепи с увеличением вязкости среды по мере развития процесса.

К работам в области химической кинетики вплотную примыкают исследования по процессам горения и взрыва. Крупным вкладом ученых Академии наук в развитие этой области явилась разработка тепловой теории распространения пламени (Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Н. Н. Семенов, 1939—1948) и теория детонации (Я. Б. Зельдович, 1940). В тепловой теории горения наиболее последовательно учитываются кинетика химической реакции, осуществляющейся во фронте пламени, теплопередача и диффузия. В некоторых наиболее простых случаях тепловая теория приводит к простому аналитическому выражению

для скорости нормального горения, что является большим преимуществом перед другими существующими теориями распространения пламени и позволяет выявить основные факторы, определяющие скорость нормального горения. Тепловая теория применима также и к горению конденсированных систем, поскольку экспериментально (А. Ф. Беляев, ИХФ, 1938) было показано (на примере взрывчатых веществ), что горению в данном случае предшествует испарение или сублимация горючего конденсированного вещества.

Советской физико-химической школе принадлежат первые работы по теории турбулентного горения.

В основе теории детонации, сформулированной Я. Б. Зельдовичем, лежит представление о ничтожной роли теплопроводности в детонационном распространении пламени и вытекающее отсюда предположение об определенной структуре фронта детонационной волны. В работах Я. Б. Зельдовича особенно подчеркивается роль химического (кинетического) фактора в явлении детонационного горения. Важный случай детонации — сферическую детонацию — открыл в своих работах С. М. Когарко. Ему также принадлежит открытие расширения пределов детонации в трубах большого диаметра и значительное число исследований по технике безопасности. Особые режимы горения открыты и изучены в работах К. И. Щелкина и его сотрудников.

Обширные исследования важных характеристик взрыва и взрывчатых веществ выполнили В. К. Боболев, П. Ф. Похил, А. Я. Апин, Ф. И. Дубовицкий и др.

В том же институте в 1936 г. А. С. Соколик и А. Н. Воинов предложили и всесторонне исследовали новый способ зажигания топливной смеси в двигателях внутреннего сгорания — форкамерно-факельное зажигание. Этот способ приводит к снижению удельного расхода топлива и дает существенный экономический эффект. В настоящее время институт (Л. А. Гуссак) в содружестве с работниками промышленности разрабатывает новый тип автомобильного форкамерного двигателя. Результаты работы внедряются на автомобильных заводах страны.

### Катализ

В области теории катализа наша наука имеет большие и общепризнанные достижения.

Каталитические исследования развивались наряду с формированием ряда смежных областей. В первую очередь это относится к химической кинетике, термодинамике, адсорбции, теории твердого тела.

В настоящее время каталитические реакции лежат в основе большинства современных промышленных химических и нефтехимических процессов и, в первую очередь, таких многотоннажных процессов, как крекинг и риформинг, получение многочисленных продуктов и полупродуктов тяжелого органического синтеза путем окисления, дегидрирования, дегидратации, изомеризации, алкилирования, деалкилирования и др. В современной химии исследования, посвященные превращениям углеводородов, содержащихся в природных газах и образующихся при переработке нефти, имеют большое значение. В результате этих исследований за последние десятилетия возникла новая отрасль химической промышленности — нефтехимия, производящая многие сотни ценнейших продуктов, имеющих первостепенное практическое значение.

Широкое развитие в короткий срок этой новой ветви химической промышленности стало возможным, в первую очередь, благодаря огромной научной работе школы советских химиков-органиков — катализаторов



во главе с Н. Д. Зелинским. Ее работы почти целиком посвящены изучению каталитических превращений углеводов; основное направление этих работ прекрасно охарактеризовано Н. Д. Зелинским в его докладе на сессии Академии наук СССР в 1936 г., озаглавленном «Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводов»<sup>18</sup>. К школе Зелинского принадлежат А. А. Баландин, Б. А. Казанский, Н. И. Шуйкин, далее А. Ф. Платэ, А. М. Рубинштейн, Л. Х. Фрейдлин, Х. М. Миначев, Р. Я. Левина, М. Б. Турова-Поляк, С. Р. Сергиенко, Я. Т. Эйдус и многие другие. Работы этой школы (в значительной степени связанной с ИОХ им. Н. Д. Зелинского и МГУ) в основном относятся к изучению органических реакций. В этой статье освещена лишь физико-химическая сторона вопроса.

Одним из ближайших учеников Н. Д. Зелинского, А. А. Баландиным была выдвинута и широко развита мультиплетная теория катализа, в значительной степени определившая направление советских работ в области органического катализа. Эта теория (основы ее опубликованы еще в 1929 г.)<sup>19</sup> базируется на современном учении о строении материи и на теории строения органических соединений и успешно объясняет каталитическое превращение органических веществ. А. А. Баландин показал, что элементарный каталитический акт возможен лишь при определенных соотношениях межатомных расстояний в реагирующих молекулах и в кристаллической решетке катализатора (принцип структурного соответствия), а также дал объяснение роли таких факторов, как энергии связей, образующихся и разрывающихся в ходе реакции, адсорбционных потенциалов и теплот реакции (принцип энергетического соответствия).

Эти принципы дают возможность учитывать специфику каталитической реакции и необходимых для ее осуществления катализаторов и открывают возможность предсказания поведения молекул на поверхности катализатора.

Наряду с этими работами А. А. Баландиным и его сотрудниками внесен также существенный вклад в изучение кинетики гетерогенно-каталитических реакций.

Среди других работ ИОХ в области гетерогенного катализа физико-химического профиля в первую очередь необходимо отметить работы А. М. Рубинштейна и его сотрудников по топочимии катализаторов; по изучению влияния фазового состава, дисперсности и деформаций кристаллических решеток на каталитические свойства и текстуру катализатора; по детальному изучению генезиса катализаторов и разработке методов их получения и др.

Большой интерес представляют работы Х. М. Миначева с сотрудниками по исследованию каталитических свойств окислов редкоземельных элементов, а также по применению различных типов синтетических цеолитов в качестве катализаторов процессов изомеризации и алкилирования углеводов.

Другим большим теоретическим достижением советских ученых в области гетерогенного катализа является электронная теория. Пионером электронного направления в советской физической и неорганической химии был Л. В. Писаржевский<sup>20</sup>. Ему принадлежат известные определения окисления как потери электрона, первые работы по влиянию радиации на каталитические реакции, идея об участии электронов катализатора в катализе и связи электронных свойств твердых тел с каталитическими<sup>21</sup>.

Основы электронного направления в теории катализа заложены С. З. Рогинским. Согласно этому направлению, в окислительно-восста-

новительных реакциях принимают участие электроны катализатора, а каталитическая активность связана с электронной структурой вещества катализатора. Вполне естественным является переход от гипотезы о связи каталитической активности с электронной структурой веществ к изучению полупроводниковой природы катализаторов. В дальнейшем это привело С. З. Рогинского совместно с Ф. Ф. Волькенштейном к электронной теории катализа на полупроводниках и к открытию совместно с О. В. Крыловым новых типов окислительно-восстановительных катализаторов. Применение электронной теории к реакциям мягкого окисления углеводородов и процессу синтеза аммиака позволило значительно улучшить существующие катализаторы и тем самым наметить пути интенсификации этих важных производств (Институт химической физики, Институт физической химии).

Работами С. З. Рогинского и его сотрудников (О. В. Крылов, Л. Я. Марголис, Г. М. Жаброва и др.) установлены новые закономерности, связывающие каталитические свойства твердых тел с положением входящих в их состав элементов в периодической системе элементов, связь каталитических свойств с полупроводниковыми, особенностями каталитического спектра и подбора катализаторов.

Еще одним важным результатом, связанным с именем С. З. Рогинского, является предложенный в последние годы принципиально новый метод проведения каталитических реакций в хроматографическом режиме. При этом методе в реакторе совмещаются каталитическое превращение исходных веществ с хроматографическим разделением продуктов реакции. В результате удается достичь более значительных глубин превращения, чем в обычных условиях, и существенно снизить температуру процесса. Кроме того, при этом появляется возможность получения целевого продукта более высокой степени чистоты. Позднее Рогинским и Яновским предложен метод проведения каталитических реакций в импульсном хроматографическом режиме, что позволяет также сильно ускорить лабораторные и полупромышленные испытания катализаторов.

Другим интересным направлением является выдвинутая Н. Н. Семеновым, В. В. Воеводским и Ф. Ф. Волькенштейном гипотеза о важной роли в гетерогенном катализе адсорбированных свободных радикалов и, как следствие этого, возможность протекания каталитических реакций по цепному механизму. Хотя в дальнейшем оказалось, что цепные реакции распространены в катализе не столь широко, как это предполагалось первоначально, в ряде случаев эти представления подтвердились (работы Я. Т. Эйдуся по каталитической инициированной гидрополимеризации олефинов, работы С. З. Рогинского по синтезу Фишера — Тропша и т. д.). Изучение же адсорбированных радикалов приобрело особый интерес в последние годы в связи с широким развитием метода ЭПР. При этом в ряде случаев удалось подробно изучить их структуру и химические свойства и установить важную роль в процессах адсорбции, катализа и радиационного катализа (В. Б. Казанский).

Успешно развиваются исследования в области катализа в недавно созданном Институте катализа СО АН СССР под руководством Г. К. Борескова.

Г. К. Борескову принадлежат фундаментальные исследования в области теории катализа и научных основ практического осуществления каталитических реакций. Им введено понятие удельной каталитической активности и показано приблизительное постоянство этой величины для большинства катализаторов. С помощью изотопных методов развит способ оценки энергии связи реагирующих веществ с катализатором и установлено ее значение для предвидения каталитической активности, выпол-

нен ряд принципиальных исследований кинетики каталитических реакций, сформулировано в общей форме значение воздействия реакционной смеси на катализатор.

Институтом разработаны принципы создания оптимальных пористых структур катализаторов, в результате чего удалось создать новый катализатор для производства серной кислоты, повышающий интенсивность процесса в два раза.

Большое место в работах этого института занимают исследования по моделированию и оптимизации каталитических процессов, направленные на максимальное сокращение сроков между лабораторными исследованиями каталитических реакций и их использованием в промышленности.

Автором теории кинетики реакций на неоднородных поверхностях является М. И. Темкин (Институт им. Л. Я. Карпова). Им была предложена логарифмическая изотерма адсорбции (изотерма Темкина), которая в настоящее время широко используется во всем мире в работах по хемосорбции, гетерогенному катализу и электрохимической кинетике. Используя эту изотерму, М. И. Темкин теоретически обосновал кинетические уравнения ряда промышленных каталитических процессов. Первым примером плодотворного применения упомянутых идей явилось создание теории одного из важнейших процессов химической технологии — синтеза аммиака. Эта теория прочно вошла в науку и практику катализа. М. И. Темкиным установлены также кинетика и механизм других важных процессов, как конверсия окиси углерода, газификация угля, изотопный обмен, окисление аммиака, окисление этилена, гидратация ацетилена, гидратация этилена.

Работы М. И. Темкина по кинетике каталитических процессов широко используются для проектирования контактной аппаратуры и оптимизации процессов с помощью электронных вычислительных машин. Для экспериментального изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций им предложен проточно-циркуляционный метод, обладающий рядом преимуществ. М. И. Темкин внес также большой вклад в развитие общих основ кинетики многостадийных химических реакций.

Необходимо отметить большую группу исследований Института нефтехимического синтеза по термокаталитическим методам переработки нефти и нефтепродуктов (К. П. Лавровский) и по каталитическому получению из углеводородов нефти высших жирных спиртов, пригодных для изготовления моющих средств (А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин).

Институтом физической химии (П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин) в последние годы разработаны основы регулирования и управления механической прочностью катализаторов на основе применения принципов физико-химической механики. При этом удалось, в частности, повысить прочность висмут-молибденового катализатора для окислительного дегидрирования пропилена и бутилена.

Большой цикл каталитических исследований за годы Советской власти был проведен в МГУ. В середине 20-х годов Е. И. Шпитальский, а позже Н. Н. Петин и Н. И. Кобозев развили и экспериментально обосновали теорию промежуточных соединений в гомогенном катализе. В 1939 г. Н. И. Кобозевым была выдвинута теория активных ансамблей. В работах А. В. Фроста и Г. М. Панченкова была развита теория кинетики реакций в потоке. Успешная работа в области алюмосиликатного катализа проведена А. В. Фростом, Г. М. Панченковым и К. В. Топчиевой.

Нельзя не отметить также вклад Института физической химии АН УССР (А. И. Бродский, В. А. Ройтер) в изучение механизма каталитических реакций методом меченых атомов и Казахского университета (Д. В. Сокольский) в создание непрерывных методов каталитического гидрирования растительных жиров при низких температурах.

Д. В. Сокольским разработаны новые методы исследования и контроля катализаторов реакций гидрирования, в частности открыто новое интересное явление резкого уменьшения электропроводности смоченного растворителем катализатора при удалении из него адсорбированного водорода.

Все эти исследования, так же как и некоторые другие в области гетерогенного катализа, дали богатый материал по кинетике гетерогенно-химических реакций и методам ее изучения, по теории топохимических процессов, статистике неоднородных поверхностей. Наконец, для расчетов промышленных гетерогенно-каталитических процессов большое значение имеет оригинальное и глубокое развитие в СССР макроскопической кинетики гетерогенных процессов, включающей диффузионную кинетику, физико-химическую гидромеханику, расчет тепловых режимов, теорию реакций во взвешенном слое (В. Г. Левич, О. М. Тодес, Д. А. Франк-Каменецкий).

Фундаментальный вклад в эту область внесли работы В. Г. Левича, который и предложил термин «физико-химическая гидродинамика» для раздела науки, охватывающего совокупность вопросов, связанных с влиянием движения жидкостей и газов на химические превращения и влиянием физико-химических факторов на движение жидкостей. В. Г. Левичем и сотрудниками создана теория конвективной диффузии и теплопередачи в турбулентных потоках жидкости, теория элементарного акта жидкостной экстракции и барботаж, методы решения задач переноса частиц и тепла в неподвижном и кипящем зернистом слое. Пионером в области диффузионной кинетики явился у нас Д. А. Франк-Каменецкий. К этим же проблемам относятся работы С. Ю. Еловича и О. М. Тодеса.

Исследования в области кинетики промышленных систем, связанные в первую очередь с созданием совершенных методов переработки нефти, проводили М. Ф. Нагиев, Ю. Г. Мамедалиев и С. Д. Мехтиев (АН АзербССР).

Объем исследований по гомогенно-каталитическим реакциям в нашей стране также очень велик, однако работ по выяснению механизма гомогенного катализа существенно меньше.

Так, Институтом химической физики в результате изучения кинетики и механизма медленных реакций окисления олефинов в жидкой фазе создан метод получения уксусной кислоты, метилэтилкетона и этилацетата путем окисления сжиженного бутана, а также перспективный метод получения окисей олефинов путем сопряженного окисления олефинов с другими органическими соединениями в жидкой фазе.

Серьезный вклад в изучение гомогенно-каталитических реакций внесен Е. А. Шиловым (АН УССР).

Самостоятельное значение имеет проблема гомогенно-каталитических реакций синтеза с помощью металлоорганических комплексных катализаторов. Большое распространение эти катализаторы получили в химии высокомолекулярных соединений. Здесь мы отметим только работы ИНЭОС, которые доказали принципиальную возможность фиксации атмосферного азота с помощью такого рода соединений (М. Е. Вольпин) и аналогичные работы в филиале ИХФ (А. Е. Шилов).

## Электрохимия

Первые работы в области электрохимии в нашей стране связаны с именами М. В. Ломоносова, В. В. Петрова, Ф. Ф. Гротгуса, Б. С. Якоби, Э. Х. Ленца, А. С. Савельева, А. П. Соколова и др.

В советское время началось широкое и всестороннее развитие исследований, позволивших советской электрохимии занять одно из ведущих положений в мировой науке.

В последние годы интерес к проблемам электрохимии и особенно к электрохимической кинетике еще более возрос.

Выполненные в нашей стране, в первую очередь в Академии наук, работы по теории двойного электрического слоя, влиянию адсорбции на кинетику электродных процессов, роли диффузионных факторов, теории водородного перенапряжения, квантово-механической теории электродных переходов, электрохимической теории коррозии и пассивности, механизму электроосаждения металлов, электрохимии расплавов сыграли большую роль в развитии теоретических основ и экспериментальных методов современной электрохимии<sup>22-23</sup>.

Над решением этих проблем работают Институт электрохимии АН СССР, Институт физической химии АН СССР, Институт электрохимии УФАН, Институт физической и органической химии АН СССР (Казань), Институт химии АН ЛитССР, институты Академии наук УССР, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова и ряд вузов.

Самой крупной электрохимической школой в нашей стране является школа А. Н. Фрумкина, работы которого в разное время были связаны с Физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова, ИФХ АН СССР и, наконец, с 1958 г. с ИЭЛАН<sup>24</sup>.

А. Н. Фрумкин и его сотрудники (Б. Н. Кабанов, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Бах, Я. М. Колотыркин, М. А. Проскурнин, О. А. Есин, Б. В. Эршлер, В. И. Веселовский, П. Д. Луковцев, П. И. Долин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Б. Б. Дамаскин и др.) исходили из представления о наличии тесной связи между механизмом электрохимических процессов, с одной стороны, строением и электрохимическими свойствами поверхности металлов и границы металл — раствор, — с другой. Теоретические и экспериментальные исследования, для проведения которых были разработаны новые методы, существенно углубили наши сведения о строении этих поверхностей раздела, в частности позволили впервые установить правильное значение емкости двойного электрического слоя, связать явления адсорбции из растворов с возникновением электродных скачков потенциала и дали решение так называемой проблемы Вольта (занимавшей электрохимиков с начала прошлого столетия) о взаимоотношении между электродвижущими силами гальванических элементов и контактными потенциалами, возникающими при соприкосновении металлов в вакууме.

В электрохимию было введено представление о потенциале нулевого заряда как характерной величине, определяющей адсорбционные и многие электрохимические свойства металлов, и разработан ряд методов ее определения.

Благодаря работам советских электрохимиков достигнуты большие успехи в области развития теоретических представлений о строении двойного электрического слоя. В работе А. Н. Фрумкина 1919 г. было термодинамически выведено и проверено основное уравнение электрокапиллярности, с помощью которого на основе измерений пограничного натяжения можно рассчитать заряд электрода и адсорбцию различных компонентов раствора на поверхности электрода. Электрокапиллярный

метод был использован для исследования двойного электрического слоя в неводных растворах. В дальнейшем электрокапиллярные измерения и измерения емкости электродов широко использовались советскими электрохимиками для изучения двойного электрического слоя на различных жидких и твердых металлах.

Существенный вклад в развитие теории двойного слоя внесли работы О. А. Есина, Б. В. Эршлера и В. Г. Левича.

Работами этой школы были установлены механизм и кинетика важных электродных процессов, как, например, процессы выделения водорода, выделения и восстановления кислорода, восстановления хлора ряда анионов и органических соединений, причем оказалось, что во многих случаях скорости процессов в целом определяются скоростью стадии перехода электронов с поверхности металла на реагирующую частицу.

Б. В. Эршлер и П. И. Долин показали возможность определения скорости быстро протекающих электрохимических реакций измерениями в переменном токе, что положило начало переходу к исследованию электродных процессов в нестационарных условиях.

Совокупность проведенных работ сыграла большую роль при возникновении нового раздела химической науки — электрохимической кинетики и позволила перебросить мост между электрохимией, коллоидной химией, теорией адсорбции, теорией катализа и др.

В последнее время В. Г. Левич впервые разработал физически обоснованную теорию диффузии вещества в движущейся жидкости и подачи его к поверхности электрода, позволяющую определить максимально возможный ток при данных условиях размещения. На основе этой теории им был предложен вращающийся дисковый электрод в качестве орудия исследования явлений диффузии и электрохимических процессов, в настоящее время широко применяемый у нас и за рубежом. В ИЭЛАН и на кафедре электрохимии МГУ была разработана теория строения двойного слоя на металлах группы платины (А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, О. А. Петрий), обнаружена новая форма разряда, так называемый безбарьерный разряд, впервые экспериментально определена важная константа — энергия адсорбции атома водорода на поверхности ртутного электрода (Л. И. Кришталек).

Среди теоретических работ в области электрохимии органических соединений следует также отметить проведенный в ИЭЛАН (Г. А. Тедорадзе) и ИОХ АН СССР (С. Г. Майрановский) большой цикл исследований по реакциям электровосстановления с участием адсорбированных органических молекул.

Теоретическая электрохимия является основой для решения ряда проблем большого народнохозяйственного значения. Важнейшей задачей является создание топливных элементов — устройств, в которых осуществляется непосредственное превращение химической энергии топлива в электрическую. Как известно, топливные элементы уже используются в космонавтике. В относительно недалеком будущем они найдут применение на транспорте и для решения ряда специальных задач, а в более отдаленной перспективе может быть и в энергетике. Пионерскими в этой области у нас явились выполненные в ЭНИН АН СССР работы О. К. Давтяна. За последние годы достигнуты успехи в исследовании механизма процессов в топливных элементах. Проведен анализ модельных систем и развита теория пористых электродов, позволяющая эффективнее использовать их поверхность (ИЭЛАН, Институт им. Л. Я. Карпова, Одесский государственный университет, Днепропетровский химико-технологический институт). Разработан наиболее совершенный метод — дисковый электрод с кольцом — исследования механизма процес-

са электровосстановления кислорода на положительном электроде топливного элемента (ИЭЛАН и МГУ). Успешно развиваются работы по механизму электроокисления органических веществ, перспективного электрохимического горючего (ИЭЛАН). Разработана теория электронной проводимости твердых электролитов в равновесии с газовой фазой и действия топливных элементов на их основе (Институт электрохимии УФАН СССР).

Большое значение приобретают разработанные в последнее время электрохимические преобразователи (ячейки памяти, интеграторы, датчики давлений и ускорений и т. п.), существенно дополняющие полупроводниковые устройства в области низких частот и управления сигналами малой мощности. Особенно перспективно использование этих устройств в самообучающихся и самоорганизующихся системах. В настоящее время создан ряд преобразователей и разработаны электрохимические датчики, детектирующие механические колебания, чувствительность которых при значительно меньших габаритах в ряде случаев на порядки превышает чувствительность известных систем (П. Д. Луковцев — ИЭЛАН, Н. С. Лидоренко — ВНИИТ).

Проводятся исследования по прогрессивным электрохимическим методам обработки металлов: электрохимической размерной обработке, основанной на интенсивном анодном растворении при высоких плотностях тока, электрохимическому шлифованию. Во многих случаях эти методы более эффективны, быстры и дешевы, чем механические методы, в частности в случае высокотвердых и жаропрочных сплавов (ЦНИМС, ИЭЛАН). Исследован механизм этих процессов, определена роль кинетических и омических факторов. Содружество промышленности и Академии наук дало в этом случае положительные результаты.

Среди работ институтов Академии наук необходимо отметить еще работы Института органической и физической химии АН СССР по электрокристаллизации, анодному растворению и электрополировке металлов (Г. С. Воздвиженский) и работы ИФХ по электроосаждению металлов.

Работа К. М. Горбуновой и П. Д. Данкова по механизму роста кристаллов и возникновению зародышей в процессе электролиза явилась пионерской. Позже в ИФХ был проведен ряд важных исследований по электроосаждению сплавов (К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров), механизму роста дендритов при электролизе, влиянию посторонних адсорбированных веществ на электроосаждение металлов, влиянию температуры на поведение электродов с замедленным процессом обмена (А. Т. Ваграмян и сотрудники).

В Химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева кинетика электродных процессов изучалась в широком интервале температур (С. В. Горбачев), в связи с проблемой электросинтеза исследовался механизм электрохимической димеризации (М. Я. Фиошин), разрабатывались новые методы нанесения гальванических покрытий и изучался их механизм (Н. Т. Кудрявцев). В последнее время исследован механизм действия выравнивателей (С. С. Кругликов).

Как с практической, так и с теоретической точки зрения особого внимания заслуживает исследование электрохимической кинетики в расплавленных солях. Первые работы в этой области были выполнены С. В. Карпачевым еще в 30-х годах. Систематические измерения поляризации проводились О. А. Есиным в расплавленных шлаках, М. В. Смирновым и С. И. Ремпелем — в галогенидах. Эти исследования показали, в частности, что хотя большинство электрохимических реакций при высоких температурах идет с диффузионным торможением, но в некоторых

случаях наблюдаются и процессы с замедленным разрядом (например, выделение водорода).

В нашей стране получены также все основные данные по строению двойного электрического слоя на границе между расплавленными металлами и электролитами (С. В. Карпачев, А. Т. Стромберг, В. А. Кузнецов, Е. А. Укше).

В работах Ю. К. Делимарского и других украинских электрохимиков была разработана полярография и исследованы особенности диффузионной кинетики в расплавленных солях. Существенным результатом этих работ было установление возможности использования твердых электродов для полярографических целей, применение полярографии для изучения комплексообразования в расплавах и т. д.

Необходимо также отметить развивающиеся в последние годы исследования по кинетике электрокристаллизации из расплавленных солей (К. М. Горбунова — ИФХ, М. В. Смирнов — ИЭЛ УФАН и др.). В этих работах, имеющих принципиальное значение для электролитического получения тугоплавких металлов, были впервые обнаружены и изучены применительно к расплавленным солям такие явления, как зависимость числа центров кристаллизации от параметров электролиза и т. п.

Практически важным направлением электрохимии является изучение процессов коррозии. Основы исследования процессов коррозии и борьбы с ней заложил в Академии наук В. А. Кистяковский. Большое значение для развития этого направления имели работы Н. А. Изгарышева. Широкое развитие исследования процессов коррозии получили в работах Г. В. Акимова и его учеников (Н. Д. Томашов, И. Л. Розенфельд), в которых была разработана теория многоэлектродных систем, позволяющая определить, каким образом каждая составная часть сложной системы должна вести себя в коррозионном отношении, развить учение о структурной коррозии и роли местных элементов, выяснить механизм процессов при коррозии в присутствии кислорода воздуха, изучить природу и защитные свойства окисных пленок<sup>24</sup>.

А. Н. Фрумкиным, Я. М. Колотыркиным, Я. В. Дурдиным и другими был установлен механизм коррозии металлов с однородной поверхностью и переброшен мост между теорией коррозии и электрохимической кинетикой.

Наряду с решением перечисленных теоретических вопросов коррозии коррозионисты Академии наук оказали содействие в решении ряда актуальных проблем (атомная энергетика, самолето- и ракетостроение, судостроение, химическая и нефтяная промышленности).

В ИФХ (основном центре коррозионных исследований Академии наук) был выполнен ряд важных работ: проведены испытания ряда покрытий, некоторые из которых внедряются на магистральных трубопроводах, в том числе на нефтепроводе «Дружба». Разработан и получил широкое распространение метод электрохимической защиты подземных и морских сооружений. Осуществлена защита протекторами новых газопроводов. Предложен и внедряется новый метод от блуждающих токов, основанный на одновременном использовании протекторов и германиевых выпрямителей. Синтезирован новый класс соединений (соли аминов и нитробензойных кислот), обнаруживших высокие защитные свойства по отношению к черным и цветным металлам. Разработаны и переданы в промышленность новые методы защиты изделий и сложных конструкций от коррозии летучими и контактными ингибиторами. Разработаны научные принципы коррозионноустойчивого легирования. Предложены новые коррозионноустойчивые сплавы на основе титана и циркония, обладающие высокими механическими и антикоррозионными свойствами.



ми. Разработаны методы защиты строительных конструкций, принятые и рекомендованные Госстроем.

Разработан метод нанесения тонких ферромагнитных пленок путем химического никелирования. Осадки, полученные таким путем, обладают низкой коэрцитивной силой и могут быть использованы для целей магнитной защиты радиодеталей сложной конфигурации. Изучены основные закономерности электроосаждения сплавов тугоплавких металлов (титан, вольфрам и др.). Предложенные рецептура и режимы процессов электрополировки нашли широкое практическое использование при обработке жаростойких сплавов, применяемых для авиационных двигателей.

Важные результаты в области защиты металлов от коррозии получены в Институте им. Л. Я. Карпова. Так, Я. М. Колотыркиным выполнены работы по изучению коррозионного и электрохимического поведения ряда металлов и сплавов в водных средах и выяснению закономерностей их пассивации. Это способствовало обоснованию и дальнейшему развитию адсорбционной теории пассивности, основы которой были заложены Б. В. Эршлером и Б. Н. Кабановым.

Результаты работ Я. М. Колотыркина по исследованию механизма действия пассиваторов, позволившие сформулировать основные положения теории действия ингибиторов типа окислителей и типа катодных присадок, были использованы для решения ряда вопросов, связанных с повышением коррозионной устойчивости металлов и сплавов при повышенных температурах и давлениях, а также при действии излучений высокой энергии. В настоящее время им проводится работа по практическому осуществлению анодной защиты металлов от коррозии.

Я. М. Колотыркин сформулировал основные положения теории возникновения питтингов, которая подтверждена результатами систематических исследований процессов растворения циркония, железа и сплавов на его основе.

На кафедре электрохимии МГУ (В. Н. Коршунов) и в Институте им. Л. Я. Карпова (Я. М. Колотыркин, Т. М. Флорианович) в последнее время показано, что коррозия металлов в водных растворах может происходить не только по электрохимическому, но и по химическому механизму, т. е. без разделения катодного и анодного процессов. Л. И. Антроповым (Киевский политехнический институт) проведен большой цикл исследований по влиянию положения точки нулевого заряда на коррозионное поведение металлов и на адсорбцию ингибиторов коррозии.

### Жидкости. Растворы

В изучении растворов отечественные ученые всегда занимали одно из ведущих мест. Те из них, которые переступили порог Октября уже маститами исследователями, как, например, М. С. Вревский, И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, Д. П. Коновалов, в дальнейшем сконцентрировали вокруг себя молодые силы и тем положили начало возникновению нескольких советских школ физико-химиков, имена ряда представителей которых теперь широко известны.

Прежде всего следует упомянуть работы, имеющие наиболее общее значение для всей проблемы в целом. Я. И. Френкель впервые предпринял попытку построения последовательной феноменологической теории жидкого состояния, исходя из представлений о характере движения молекул жидкости. Для данной молекулы оно определяется молекулярным полем, создаваемым ее окружением, и ее собственной кинетической энергией, носит скачкообразный характер и характеризуется средним временем жизни в положении временных равновесий. Выдвинутые Френкелем основные идеи послужили базой для многих работ ряда авторов.

Н. Н. Боголюбовым был развит весьма общий подход к расчету термодинамических свойств однокомпонентных и многокомпонентных систем, основанный на изучении молекулярных функций распределения групп частиц. Статистически последовательный метод расчета термодинамических свойств растворов сильных электролитов, основанный на методе коррелятивных функций и вариационных производных, широко используется ныне советскими и зарубежными теоретиками при решении стохастических задач. Дальнейшее развитие этот метод получил в трудах И. З. Фишера, рассмотревшего, в частности, его применение для решения вопроса о структуре жидкостей. В. И. Даниловым и его школой выполнены фундаментальные работы по разработке экспериментальной методики определения структуры чистых жидкостей и растворов.

Наиболее интересным и общим результатом, полученным этим методом, было установление в жидкостях наличия ближнего порядка, напоминающего таковой в кристаллах. М. И. Шахпаронов в серии теоретических и экспериментальных работ развил методику изучения микроструктуры жидкостей и растворов на основе применения радиофизических, оптических и акустических измерений. Основные полученные им результаты указывают на наличие флуктуации в положениях молекул, приводящих к отличию локальных/физических свойств жидкостей от их макроскопического значения. А. В. Сторонкин на основе формального термодинамического анализа установил возможные типы кривых фазового равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах, включающих паровую фазу.

Цикл работ И. Р. Кричевского по исследованию фазовых превращений в растворах неэлектролитов при высоких давлениях дал ценный материал для более правильного понимания связи междучастичных взаимодействий с термодинамическими свойствами.

В области теории растворов электролитов был получен ряд важных результатов. В. К. Семенченко первый выдвинул идею о роли образования ионных пар в поведении растворов электролитов и дал физическую картину этого явления и его упрощенное математическое описание. Немного позднее аналогичное представление было независимо сформулировано Бьеррумом, а улучшение его математической обработки продолжается и по сей день. С. В. Тябликов и В. В. Толмачев, используя метод коррелятивных функций Боголюбова, показали, что при последовательно статистическом подходе к расчету свободной энергии раствора электролитов поправка Семенченко — Бьеррума на ассоциацию ионов получается автоматически. В работе В. Г. Левича и В. А. Кирьянова метод Боголюбова был применен для получения наиболее общего выражения для свободной энергии раствора электролита, для чего кулоновский потенциал на малых расстояниях был заменен на произвольный потенциал. Полученное выражение, в зависимости от выбранной формы потенциала, может списывать чисто кулоновское взаимодействие, а при некулоновском потенциале короткодействия оно включает эффект «специфического» взаимодействия ионов Бренстеда — Гуггенгейма. Ю. М. Косслер рассмотрел физические причины возникновения некулоновских составляющих потенциала. Г. И. Микулин предложил численный метод решения уравнения Пуассона — Больцмана, в котором учитывается зависимость диэлектрической проницаемости от расстояния от центра иона. Этот метод является строгим в отличие даже от более поздних работ некоторых зарубежных авторов.

Термодинамика сольватации ионов была значительно продвинута вперед усилиями ряда ученых. В. А. Плесков выдвинул идею о том, что с ростом радиуса иона его энергии сольватации в различных раствори-

телях будут сближаться. Тогда, выбрав электрод, обратимый по иону, для которого эти энергии практически равны, можно сравнивать химические энергии сольватации отдельных ионов, не определимые экспериментально. Проведенные им исследования в ряде неводных растворителей показали, что таким электродом может быть цезий или рубидий. Интересна идея А. Ф. Капустинского о причинах отличия истинных радиусов ионов в водных растворах от кристаллохимических. Введенные им поправки  $\pm 0,28 \text{ \AA}$  были использованы Н. А. Измайловым для разделения суммарной энергии гидратации на ионные составляющие. В отличие от других попыток такого рода Н. А. Измайлов предложил экстраполировать суммы и разности энергий сольватации данного иона с рядом других со все возрастающим радиусом на бесконечный радиус последних. Такой метод не связан с гипотезами о структуре растворов. Значительный вклад представляют труды К. Б. Яцимирского, рассмотревшего отдельные закономерности в энергиях образования ионов, вопросы протонного сродства и гидратации ионов.

В настоящее время в СССР уделяется большое внимание проблеме структуры растворов электролитов. Их развитие в значительной мере связано с именем А. Ф. Капустинского, использовавшего в своей работе по теплоемкости ионов в водных растворах тетраэдрическую модель структуры воды по Берналу и Фаулеру и указавшего на необходимость учета структуры растворителя при рассмотрении теплового движения ионов. О. Я. Самойлов, усовершенствовав тетраэдрическую модель рассмотрением частичного заполнения пустот льдоподобного каркаса молекулами воды в результате его нарушения тепловым движением и, применив идеи Френкеля, построил последовательную картину структуры водных растворов и гидратации ионов. Введенное им представление о положительной и отрицательной гидратации оказалось весьма продуктивным и позволило связать структурные представления с термодинамическими свойствами, такими как, например, распределение электролита между водой и несмешивающимся с ней растворителем. В цикле работ К. П. Мищенко и сотрудников используются термодинамические относительные парциальные молярные свойства для характеристики структуры растворов электролитов. Специфическое пересечение изотерм состав — свойство привело К. П. Мищенко к введению понятия о границе полной сольватации, отражающего структурную и энергетическую стороны этого процесса.

Несколько особняком по тематике стоит большая группа работ В. А. Плотникова и его учеников, исследовавших физико-химические и электрохимические свойства широкой группы неводных растворов. Их основным результатом было установление связи указанных свойств с комплексообразованием и накоплением богатого фактического материала по катодному выделению металлов.

Исследования растворов при высоких параметрах (температура до  $400^\circ$ ) были впервые в СССР широко поставлены И. С. Галинкером и дали интересные экспериментальные результаты, полезные для понимания структурных особенностей воды.

Для измерения электродных потенциалов ионов водорода и щелочных металлов, необходимых в термодинамических расчетах, большую роль сыграл стеклянный электрод, теория которого была детально развита Б. П. Никольским. В его же лаборатории разработана и методика изготовления этих электродов применительно к различным задачам измерений.

Теория кислот и оснований была существенно развита в трудах А. И. Шатенштейна, Н. А. Измайлова и М. И. Усановича. А. И. Шатен-

штейн и М. И. Усанович расширили и обобщили понятие кислоты и основания так, чтобы оно учитывало кислотно-основное взаимодействие, не завершившееся ионизацией, что позволило охватить реакции, не укладывавшиеся в прежнюю схему Бренстеда, ввели понятие о кислотоподобных апротонных веществах и показали, что кислотные (основные) свойства данного вещества существенно зависят от протонотфильных (кислотных) свойств партнера по реакции. Н. А. Измайлов обнаружил и исследовал влияние растворителя на относительную силу кислот и оснований, являющееся следствием взаимодействия (сольватации) с растворителем, и обосновал единую школу кислотности.

### Радиационная химия

Радиационная химия сформировалась как самостоятельная дисциплина за два последних десятилетия, когда началось практическое использование атомной энергии.

Ученые нашей страны внесли значительный вклад в создание теоретических основ радиационной химии, в том числе в изучение ионно-молекулярных реакций, переноса энергии при радиолизе, радиолиза водных и органических систем, возникновения и превращения свободных радикалов и ионов в облученных твердых телах, радиационной полимеризации в твердой фазе<sup>26-28</sup>.

В настоящее время можно констатировать, что радиационная химия в Советском Союзе стоит на уровне мировой радиационной химии.

Разработкой проблем радиационной химии заняты как институты Академии наук (ИХФ, ИЭЛАН, ИФХ, ИНХС), так и Институт им. Л. Я. Карпова и химический факультет МГУ.

Значительное место в советских работах занимают исследования радиолиза неорганических и органических систем.

Исследования радиационно-химических превращений в твердых и жидких органических соединениях проводились в основном Н. А. Бах, Х. С. Багдасарьяном, М. А. Проскурным, Н. Я. Бубеном, Л. С. Полаком, В. Л. Тальрозе. При этом была выяснена роль ионов, свободных термолизированных электронов и свободных радикалов в процессах радиолиза в конденсированных средах. Идентифицированы и изучены продукты радиолиза, а также получен ряд количественных характеристик радиационно-химических превращений органических соединений.

Основная часть исследований радикалов в конденсированной фазе осуществлялась методом ЭПР, который был развит при существенном участии советских ученых. Этот метод позволяет обнаружить, идентифицировать и определить количественно свободные радикалы как промежуточные продукты радиолиза. Эти работы проводились Н. А. Бах, Н. Я. Бубеном, В. В. Воеводским, Л. С. Полаком, С. Я. Пшежецким и др.

Исследование радиационного окисления в Советском Союзе началось с 1949 г. главным образом под руководством Н. А. Бах. Впервые были определены и идентифицированы продукты окисления жидких углеводородов различного строения. Установлено, что выход зависит от природы углеводорода и условий облучения, а характер механизма протекающих процессов — от температуры.

Радиолиз воды и водных растворов является наиболее изученным разделом радиационной химии, что связано с широким использованием воды в атомной технологии и реакторостроении. Работы советских ученых П. И. Долина, В. И. Веселовского, Б. В. Эршлера, М. А. Проскурнина и др., проведенные в 1946—1955 гг., привели к созданию радикаль-

ного механизма радиолиза воды, что согласовалось с аналогичными представлениями, развиваемыми в то время за рубежом.

Сенсибилизирующее действие поверхности твердых тел на радиационно-химические процессы в жидких системах впервые обнаружили советские ученые Л. В. Писаржевский и В. И. Веселовский. В настоящее время указанные исследования проводятся в ИНХС, ИФХ АН УССР и др.; изучается также влияние излучения на каталитические процессы в целом (ФХИ им. Карпова, ИХФ АН СССР, ИФХ АН СССР и т. д.).

Первые публикации по ускорению топохимических процессов в результате предварительного воздействия ионизирующего излучения появились в 1955—1956 гг. За последующие годы было опубликовано большое число работ в этой области, выполненных под руководством С. З. Рогинского, Г. М. Жабровой, В. В. Болдырева.

Систематические исследования в области радиационной химии полимеров проводились главным образом в ФХИ им. Л. Я. Карпова и ИФХ АН СССР. В первый период эти исследования были связаны с решением вопросов применения полимерных материалов в процессах переработки и использования радиоактивных продуктов. В этих работах исследовались главным образом процессы радиационного разрушения полимерных материалов и изменение их физико-механических свойств под действием излучений. Однако уже тогда были установлены основные экспериментальные факты, относящиеся к радиационно-химическим превращениям в полимерных системах, и развиты первые представления о характере протекающих процессов.

Позже в исследование различных вопросов радиационной химии полимеров включилось уже большое число научно-исследовательских организаций, основное внимание которых сосредоточено на изыскании возможностей использования радиационно-химических процессов для направленного изменения полимерных материалов, главным образом в сторону радиационной вулканизации.

В. А. Каргиным и В. Л. Карповым было предложено использовать ионизирующие излучения для вулканизации полиэтилена, вулканизация которого другим способом не могла быть осуществлена. С. С. Медведев и А. Д. Абкин подробно исследовали процесс радиационной полимеризации различных мономеров в жидкой и газообразной фазах. Весьма эффективным оказался разработанный В. И. Гольданским метод сшивания различных полимерных материалов локализованным действием тепловых нейтронов.

Радиационный метод открывает широкие возможности для проведения полимеризации в твердой фазе. Очень перспективен разработанный в ИНЭОС АН СССР и ИФХ АН СССР метод газофазной радиационной привитой полимеризации, позволяющий получать комбинированные минерально-органические материалы, двухслойные волокна и пленки, сочетающие свойства исходного (внутреннего) слоя со свойствами наружного слоя, образованного привитым полимером.

Весьма важное техническое значение приобрел предложенный в 1958 г. в Советском Союзе способ облагораживания древесины пропиткой ее различными мономерами с последующей их полимеризацией действием гамма-излучения.

В настоящее время разработан и находится в стадии строительства опытно-промышленных производств ряд радиационно-химических процессов, в том числе сшивание термостабилизированного полиэтилена, теломеризация этилена, окисление парафинов, сульфохлорирование синтина, получение спецкаучуков.

### Физическая химия поверхностных явлений. Адсорбция. Хроматография

Зависимость свойств коллоидных систем от степени раздробления дисперсной фазы и устойчивость таких систем были предметом изучения А. В. Думанского (ИОНХ АН УССР) и Н. П. Пескова. Сделанные ими выводы были широко использованы в советском почвоведении, с одной стороны, и в контроле многих производств пищевой промышленности, — с другой.

Быстрый рост промышленности высокомолекулярных веществ — пластиков, эластомеров, вязкозы, синтетического волокна — стимулировал развитие изучения лиофильных коллоидов — название, под которым в то время в коллоидной химии фигурировали полимеры. Здесь следует отметить работы А. В. Думанского, С. М. Липатова, В. А. Каргина, Б. А. Догадкина<sup>29</sup>. Это направление было впоследствии перекрыто развитием области полимеров.

Исследования в области физико-химии поверхностных явлений сосредоточены в настоящее время в ИФХ, Институте им. Л. Я. Карпова, МГУ и в некоторых отраслевых институтах.

В 1935 г. еще в составе Коллоидно-электрохимического института был организован Отдел дисперсных систем под руководством П. А. Ребиндера. П. А. Ребиндером и его сотрудниками (А. Б. Таубманом, В. И. Лихтманом, Е. Д. Щукиным и др.), с одной стороны, разработан ряд направлений современной коллоидной химии, с другой, — создана новая пограничная область химической науки — физико-химическая механика дисперсных структур, твердых тел и технических материалов. Изучались закономерности и механизм процессов возникновения и развития пространственных дисперсных структур, приводящих к синтезу мелкозернистых высокопрочных и долговечных твердых тел и технических материалов, а также процессы деформации и разрушения твердых тел различной природы и дисперсности, от предельно плотных высокопрочных тел до тонкопористых твердых тел с различной, иногда очень высокой пористостью<sup>30</sup>.

Эти работы привели к ряду существенно новых результатов крупного научного и народнохозяйственного значения. В первую очередь следует указать на эффект облегчения деформации твердых тел и понижения их прочности под влиянием активной среды или малых добавок адсорбирующихся веществ (так называемый эффект Ребиндера). Открытие этого явления привело к разработке используемых в настоящее время в производственных условиях методов тонкого измельчения, метода понизителей твердости для повышения эффективности бурения в твердых породах. Были предложены новые высокоэффективные смазочно-охлаждающие жидкости для процессов обработки металлов давлением и резанием; разработаны научные основы оптимальной технологии производства сборного бетона и железобетона, а также песчаного бетона без крупных заполнителей.

П. А. Ребиндером были развиты новые физико-химические представления о типах пространственных структур, возникающих в дисперсных и коллоидных системах; установлены реологические особенности структур разных типов — закономерности их структурно-механических свойств и пути управления этими свойствами. Теоретически и экспериментально изучены закономерности образования дисперсных систем — путем диспергирования и конденсации (образования новых дисперсных фаз) в зависимости от величины межфазной поверхности энергии, включая и условия самопроизвольного диспергирования. Детальное изучение

свойств мылообразных поверхностно-активных веществ — полукolloидов как ионогенного, так и неионогенного типа привело в этих работах к научному обоснованию ценных применений поверхностно-активных веществ в различных областях народного хозяйства (моющие средства, смачиватели, флотореагенты, стабилизаторы и диспергаторы, деэмульгаторы, смазочно-охлаждающие жидкости и смазки и др.).

В том же 1935 г. в КЭИН под руководством Б. В. Дерягина было начато развитие нового направления — изучения поверхностных явлений на основе исследования действия поверхностных сил вблизи поверхностей раздела. Многочисленные исследования Б. В. Дерягина и его сотрудников имели фундаментальное значение для разработки учения о поверхностных силах и их роли в кинетике физико-химических процессов в гетерогенных системах и коллоидной химии.

Открыв и исследовав одну из фундаментальных термодинамических характеристик тонких слоев — расклинивающее давление, Б. В. Дерягин разработал количественную теорию устойчивости лиофобных коллоидов. Разработанные им впервые методы расчета сил отталкивания при перекрытии ионных атмосфер легли в основу современной теории устойчивости лиофобных коллоидов.

В этой же лаборатории развита теория флотации минеральных частиц, выводы которой применены в практике. Учет диффузии ионов позволил усовершенствовать современную теорию электрокинетических явлений, в том числе и электрофореза. Удалось связать химические и морфологические особенности отдельных частиц почвы с поведением грунта при нагрузке, разгрузке, сдвиге, фильтрации. Изучение физической химии тонких водных пленок позволило разработать теорию и выяснить механизм миграции влаги и нефти в пористых телах.

Б. В. Дерягиным впервые непосредственно измерено молекулярное притяжение в функции расстояния между различными твердыми телами. Позднее результаты этих измерений были воспроизведены исследователями в Англии и Голландии. Полученные результаты подтвердили современную теорию молекулярных сил.

Ряд методов, разработанных Б. В. Дерягиным, привел к выводу о том, что поверхность лиофильного твердого тела способна модифицировать строение и свойства прилегающих слоев жидкостей на глубину десятков и более молекулярных диаметров. В последнее время эти исследования привели к обнаружению ранее неизвестных свойств жидкостей в объеме.

Широкое применение получили исследования в области аэродисперсных систем, в частности развиты новые методы воздействия на облака и туманы с целью их рассеяния и ссаждения; разработаны высокоэффективные и экономические конденсационные фильтры для очистки воздуха в шахтах.

В ИФХ А. А. Трапезниковым развиты новые представления, разработаны методы исследования и приборы в области реологии структурированных систем и сочетания деформационно-прочностных свойств и релаксации в предстационарной стадии; предложены обобщенные понятия пределов текучести. Развита область изучения механических свойств монослоев и мыльных пленок, образованных нерастворимыми и растворимыми поверхностно-активными веществами.

Еще в 1924 г. в Институте им. Л. Я. Карпова была основана А. П. Рабиновичем лаборатория коллоидной химии. Электрохимическими методами была исследована связь между процессами адсорбции ионов и стабильностью гидрофобных коллоидов и показана большая роль ионного обмена на поверхность коллоидных частиц. Им же была создана адсорб-

сионная теория проявления, вошедшая сейчас в основу научной фотографии.

Продолжение работ в этой лаборатории, осуществляемое В. А. Каргиным и З. Я. Берестневой, выявило большую роль химических явлений в поведении коллоидных систем. Оказалось, что практически все коллоидные растворы содержат значительные количества стабилизирующих электролитов, химически реагирующих с коагуляторами, и что рассмотрение только физических процессов при коагуляции коллоидов является лишь грубым приближением. Было обнаружено, что химические реакции между веществами, находящимися в коллоидном состоянии, протекают в истинном растворе путем последовательного растворения частиц.

Позднее применение электронной микроскопии позволило выявить сам механизм возникновения коллоидных частиц. Оказалось, что первой стадией является образование больших, обычно сферических аморфных частиц, которые впоследствии распадаются в результате рекристаллизации на те мелкие кристаллические частицы, которые обычны для коллоидных растворов.

Обширные работы в области физической химии аэродисперсных систем выполнены И. В. Петряновым-Соколовым в Институте им. Л. Я. Карпова. Результаты многолетних исследований И. В. Петрянова-Соколова и его сотрудников по изучению физико-химических свойств аэрозолей являются фундаментальным вкладом в науку. Ими созданы количественные методы экспериментального исследования дисперсности аэрозолей, получившие широкое применение. Эти методы позволили разрешить ряд проблем в области электрических свойств аэродисперсных систем.

И. В. Петряновым-Соколовым подробно изучена проблема устойчивости неразряженных аэрозолей. Цикл его исследований посвящен ранее не затронутой в науке проблеме поведения дисперсной фазы аэрозоля после осаждения частиц на волокнах фильтра. Эти работы привели к созданию оригинальных, важных и широко применяемых процессов.

Важные исследования в области изучения образования и коагуляции аэрозолей выполнены в институте А. Н. Фуксом и Н. Н. Туницким.

Я. И. Коганом выполнялись работы по развитию экспериментальной техники исследования аэрозолей, разработке методов, приборов и аппаратуры для производственного контроля эффективности противоаэрозольных фильтров самого широкого назначения.

На основе изучения оптических свойств аэрозолей Я. И. Коганом с сотрудниками созданы высокочувствительные нефелометры, получившие широкое распространение. Применение разработанного Я. И. Коганом метода укрупнения аэрозолей привело его к открытию молекулярных ядер конденсации и созданию особо чувствительных методов измерения газовых примесей в воздухе, в результате появилась возможность создания счетчика молекул газовой примеси.

А. Г. Амелиным проведена большая серия исследований, в которых изучены все случаи образования пересыщенного пара. Получены расчетные формулы, позволяющие предсказать возможность образования тумана, определить его концентрацию и разработать мероприятия по его предупреждению. Им разработана общая теория конденсационного образования аэрозолей, которая широко используется для решения всевозможных практических задач.

В 1946 г. в ИФХ АН СССР была организована под руководством М. М. Дубинина Лаборатория (в дальнейшем — Отдел) сорбционных процессов. Основная научная задача лаборатории заключалась в создании и усовершенствовании теории физической адсорбции газов на пористых твердых телах. В своей деятельности лаборатория сохраняла пре-



емственную связь и научные традиции школы Н. А. Шилова — одного из пионеров учения об адсорбции в нашей стране<sup>31</sup>.

В результате обширных экспериментальных и теоретических исследований была предложена рациональная классификация пористости, одновременно являющаяся классификацией самих сорбционных процессов. Для так называемых микропористых адсорбентов (активные угли, цеолиты и др.) была создана количественная теория адсорбции — теория объемного заполнения, позволяющая по весьма ограниченному исходному экспериментальному материалу предвычислять параметры адсорбционного равновесия с точностью, безусловно недоступной для других современных теорий физической адсорбции. В дальнейших исследованиях эта теория была усовершенствована и сделана более универсальной.

Значительные результаты были получены в малоизученной, но крайне важной в практическом отношении области исследований адсорбции смесей газов.

Помимо исследований равновесной адсорбции в Отделе были получены существенные результаты по кинетике адсорбции, позволившие успешно решить ряд важных задач сорбционной техники. Нельзя не упомянуть также о большой организующей и координирующей роли Отдела в общем потоке научных и научно-технических исследований сорбционных процессов в СССР. В последние годы эта роль организационно оформлена созданием Научного совета по адсорбентам.

В Лаборатории химии поверхности того же института (А. В. Киселев) основное внимание было уделено всестороннему исследованию химии поверхности адсорбентов и природе адсорбционного взаимодействия. Методами молекулярной статистики вычислены основные адсорбционные и газо-хроматографические термодинамические характеристики для ряда молекул, включая углеводороды. В новых чувствительных калориметрах определены теплоты адсорбции и теплємкости ряда важных систем. Установлена прямая связь между энергией адсорбции и структурой адсорбирующих молекул, включая макромолекулы.

В 1946—1949 гг. в СССР начали широким фронтом развиваться работы в области хроматографического анализа, в связи с чем назрела необходимость создания единого координационного центра, объединяющего эти исследования. В 1949 г. в ИФХ АН СССР под руководством К. В. Чмутова организуется лаборатория хроматографии и в 1950 г. создается Научный совет по хроматографии. Лабораторией проведена большая работа по развитию теоретических и прикладных направлений в хроматографии, основными из которых являются: изучение закономерностей в области статики, кинетики и динамики хроматографического процесса, разработка и теоретическое обоснование методов разделения редкоземельных элементов, изучение комплексобразования в хроматографическом процессе, изучение радиационной устойчивости ионообменных материалов, развитие новых методов хроматографии (адсорбционно-комплексобразовательный метод, распределительная хроматография неорганических веществ), интенсификация хроматографических процессов (высокие температуры и давления), моделирование хроматографических процессов, создание новейших автоматических приборов для хроматографии. Многие из этих работ имеют большое прикладное значение и внедрены в промышленность.

Существенный вклад в развитие ряда научных направлений: термодинамики поверхностных явлений, динамики процессов адсорбции, теории хроматографии и новых вариантов хроматографического анализа — внесли исследования А. А. Жуховицкого. А. А. Жуховицкий разработал теорию адсорбции смеси паров и теорию адсорбции из растворов. Он

внес также серьезный вклад в создание теоретических основ газовой и газо-жидкостной хроматографии и предложил новые методы хроматографического анализа.

В работах по теории хроматографии Н. Н. Туницким (Институт им. Л. Я. Карпова) было показано, что размытие хроматографических полос связано с флуктуациями времен жизни частиц в сорбированном состоянии. Им были разработаны новые методы расчета сорбционных процессов разделения, которые имеют значение для глубокой очистки веществ. Н. Н. Туницким была дана теория скорости обмена ионов с учетом подвижности ионов, участвующих в обмене.

Г. В. Самсоновым (ИВС АН СССР) развита теория обмена ионов на набухающих ионитах, позволившая решать вопросы выбора сорбентов для извлечения определенных ионов органических веществ из сложной смеси. Им были синтезированы карбоксильные катиониты, обладающие повышенной избирательностью по отношению к определенным ионам органических веществ (стрептомицин, колимицин). Его работы в области сорбции тесно связаны с решением практических задач — созданием технологических методов выделения и очистки.

Помимо широкого применения уже известных методик и аппаратуры в области газовой хроматографии ряд учреждений внесли свой значительный вклад в дело дальнейшего развития прогрессивных хроматографических методов. Результатом этих исследований явилось резкое повышение чувствительности, универсальности, точности и надежности хроматографических методов. Известную роль в создании и внедрении в практику аппаратуры для газовой хроматографии сыграли СКБ ИНХС и СКБ ИОХ.

### Термодинамика

В Советском Союзе достигнуты важные в практическом отношении успехи при исследовании термодинамических свойств отдельных групп веществ, используемых в новой технике (новое топливо, полупроводниковые материалы, создание редких металлов, прочные сплавы, жаропрочные покрытия, твердые сплавы и др.).

Крупный центр термодинамических исследований в нашей стране — Кафедру физической химии МГУ возглавляет Я. И. Герасимов.

Основным направлением научной деятельности Я. И. Герасимова и его сотрудников является работа в области химической термодинамики в цветной металлургии, термодинамики жаропрочных сплавов, металлических окислов и полупроводниковых соединений. Я. И. Герасимов совместно с сотрудниками успешно разработал ряд новых методов измерения и исследования термодинамических величин при высоких температурах, что имеет существенное значение для энергетики высоких параметров и других областей новой техники.

На этой же кафедре, в Лаборатории термохимии им. В. Ф. Лугинина, С. М. Скуратов проводит точное определение теплот сгорания органических соединений, лаборатория разработала ряд оригинальных методов.

Широко известны работы в области термодинамики, проводимые М. Х. Карапетьянцем в МХТИ им. Д. И. Менделеева. Он возглавляет новое научное направление, занимающееся разработкой и применением предложенной им системы методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ и параметров процесса. Эти методы позволяют вычислять большое число значений физических и физико-химических констант, имея в распоряжении весьма ограниченное количество экспериментальных данных (опорные точки). Особенно плодотворным было применение М. Х. Карапетьянцем методов сравнительного

расчета для вычисления свойств в гомологических рядах органических соединений (нефтехимические расчеты), изотопных эффектов, свойств комплексных соединений, физических и физико-химических свойств полупроводников, силикатных стекол и т. д.

И. Р. Кричевским (ГИАП) обнаружено и количественно исследовано в случае ряда систем новое явление ограниченной смешиваемости газовых фаз; необходимо также отметить серию работ под его руководством по растворимости газов в жидкостях при высоких давлениях. Разработав точные методы исследования в трудной области высоких давлений до десятков тысяч атмосфер, И. Р. Кричевский и его сотрудники провели ряд измерений, важных для технологической практики; они же продвинули вперед разработку термодинамики разбавленных растворов и дали материал для развития теории межмолекулярных сил.

Проблема химических равновесий в сложных смесях при высоких температурах важна для многих разделов техники. Следует отметить экспериментальные исследования равновесий термического и каталитического крекинга углеводородов (А. В. Фрост, А. А. Введенский и др.), разработку методов термодинамического расчета процессов горения и взрывов (Я. Б. Зельдович, А. Н. Гурвич, Ю. М. Шаулов).

К этому же направлению относятся исследования, имеющие целью систематическое проведение статистических расчетов термодинамических величин для газов при высоких температурах (А. В. Фрост, И. Н. Годнев, группа сотрудников ИГИ и ГИПХ).

Из теоретических работ принципиального характера следует указать на интересные работы по фазовым переходам второго рода (Л. Д. Ландау, В. К. Семенченко). А. В. Сторонкин провел интересные работы по изучению равновесия раствор — пар в сложных монокомпонентных системах. Д. С. Коржинский развил учение о гетерогенных равновесиях в многофазных и многокомпонентных открытых системах в применении к геологическим процессам.

Исследования термодинамических функций для отдельных неорганических соединений, групп соединений, растворов и сплавов в связи с теоретическими обобщениями и практическими проблемами (в основном металлургии) проводились многими исследователями. Можно упомянуть Э. В. Брицке (НИУИФ), А. Ф. Капустинского, В. А. Соколова, Н. К. Воскресенскую (ИОНХ), А. И. Вольского (Минцветметзолото), Я. И. Герасимова (МГУ), А. А. Жуховицкого (Институт стали), В. А. Киреева (ФХИ им. Карпова), Г. В. Курдюмова (ЦНИИЧЕРМЕТ), К. П. Мищенко (ЛХТИ), М. М. Попова, К. Г. Хомякова, А. В. Раковского, С. М. Скуратова, Ан. Н. Несмеянова (МГУ), А. М. Самарина, Н. В. Агеева, И. И. Корнилова (ИМЕТ), С. А. Шукарева (ЛГУ).

### Физико-химический анализ

К термодинамическим исследованиям вплотную примыкают исследования в области физико-химического анализа, возникшего и получившего широкое развитие в нашей стране благодаря Н. С. Курнакову и его школе (Н. В. Агеев, В. Я. Ансэв, А. Г. Григорьев, Н. Н. Ефремов, С. Ф. Жемчужный, В. А. Немилов, С. А. Погодин, Н. И. Степанов, Г. Г. Уразов, И. Н. Лепешков и др.).

В результате работ школы Н. С. Курнакова были установлены общие положения физико-химического анализа, предложены новые экспериментальные методы, накоплен и обобщен огромный фактический материал по системам, состоящим из самых различных компонентов: металлов, окислов, сульфидов, солей, органических соединений и т. д.

Изучение этих диаграмм позволило сделать точные выводы о характере взаимодействия компонентов системы, о природе и границах существования образующихся фаз, которые могут быть как индивидуальными соединениями, так и твердыми и жидкими растворами.

Введенное Н. С. Курнаковым понятие о сингулярных точках химических диаграмм позволило четко разобраться в вопросе химической индивидуальности веществ и разграничить дальтониды и бертоллиды, азеотропы, эвтектики, криогидраты и т. п.

Невозможно переоценить значение работ Н. С. Курнакова и его учеников в направлении рационализации пиromеталлургических процессов, получении множества ценных сплавов, в освоении минеральных, в особенности солевых, богатств нашей страны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, т. 2, стр. 483 (1951).
2. А. Ф. Капустинский, Очерки по истории неорганической и физической химии в России, М.—Л., Изд. АН СССР (1949).
3. Советская химия за двадцать пять лет. Сборник, М.—Л., Изд. АН СССР (1944).
4. А. Н. Несмеянов, Усп. химии, **16**, 513 (1947).
5. Н. М. Эмануэль, Вестн. АН СССР, **3**, 69 (1957).
6. Очерки по истории Академии наук, Химические науки, М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
7. К сорокалетию ФХИ им. Л. Я. Карпова, ЖФХ, **32**, 2657 (1958).
8. Н. Н. Семенов, ЖФХ, **17**, 275 (1943).
9. А. Н. Бах, ИФХ, **17**, 273 (1943).
10. А. И. Бродский, Работа в области химии изотопов.— В кн. Акад. наук УССР. Юбилейный сборник (1917—1942), т. I, Уфа, 139 (1944).
11. Химический факультет, изд. МГУ, 1955.
12. Н. А. Фигуровский, Химия в Московском университете за 200 лет. Изд. «Знание», М., 1955.
13. А. А. Гринберг, Успехи общей и неорганической химии в СССР за 25 лет, Усп. химии, **12**, 165 (1943).
14. В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **26**, 1310 (1957).
15. Н. М. Эмануэль, Химическая кинетика и перспектива ее развития в XX веке, В кн. Вопросы истории естествознания и техники, АН СССР, 1963, в. 14, 23—36.
16. Н. Н. Семенов, Ценные реакции, М.—Л., ОНТИ, 1934.
17. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1954 (1-е изд.) и 1958 (2-е изд.).
18. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. II, М.—Л., 1940.
19. А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, М., Изд. МГУ, 1963 (ч. 1), 1964 (ч. 2).
20. Л. В. Писаржевский, Электрон в химии растворов и электрохимии, Харьков, Госиздат УССР, 116 (1923).
21. А. И. Бродский, Ж. общ. химии, **9**, 86 (1939).
22. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
23. Труды 4-го совещания по электрохимии, М., Изд. АН СССР, 1959.
24. Усп. химии, **34**, вып. 10 (1965).
25. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1959.
26. Сборник работ по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1955.
27. Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1958.
28. Труды 2-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962.
29. П. А. Ребиндер, Усп. химии, **26**, 1326 (1957).
30. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика — новая область науки, М., «Знание», 1958.
31. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники. 2-е изд. ОНТИ, Ред. хим. лит., 1935.