

19. Несмеянов А. Н. К вопросу о положении трансурановых элементов в периодической системе элементов — Там же, с. 602—610.
20. Тресвятский С. Г. Размещение лантанидов и актинидов в периодической системе Д. И. Менделеева. — Хим. технология, 1981, № 6, с. 62—63.
21. Тресвятский С. Г. Размещение лантанидов и актинидов в периодической системе Д. И. Менделеева. — Там же, 1982, № 1, с. 62—63.
22. Тресвятский С. Г. Внутрішньоатомний донорно-акцепторний ефект у елементів f -родин періодичної системи Д. І. Менделєєва і уточнення місцезнаходження цих елементів у періодичній таблиці. — Вісн. АН УРСР, 1982, № 6, с. 15—22.
23. Таблицы спектральных линий. — 4-е изд. — М.: Наука, 1977.—798 с.
24. *Gmelin Handbuch der Anorganic Chemie*. Berlin; Heidelberg; New York: Spring. Verlag, 1976, Bd 4B, 481 S
25. Lambador T., Kumar T. Ionization potentials of uranium, neptunium and plutonium.— Indian J. Pure and Appl. Phys., 1978, 17. N 8, p. 538—550.
26. Синтез и исследование галогенидов редкоземельных элементов в состоянии высшей валентности / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, Ю. М. Киселев, А. Н. Бранд. — В кн.: Тез. докл. XII Менделеевского съезда. М.: Наука, 1981, вып. 1, с. 109.
27. Физико-химические свойства одновалентного менделеевия и его хлорида / В. И. Спицын, Н. Б. Михеев, А. Н. Каменская и др. — Там же, с. 150.
28. Келлер К. Химия трансурановых элементов. — М.: Атомиздат, 1976.—437 с.
29. Бирон Е. Б. Явление вторичной периодичности. — Журн. русск. физ.-хим. о-ва. Ч. хим., 1915, № 47, с. 964—971.
30. Шукарев С. А. Элементарный (атомный) вес как периодическая функция и учение об элементах-двойниках.— Журн. общ. химии, 1949, 19, вып. 1, с. 3—7.
31. Шишочкин В. П. К вопросу о соответствии между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д. И. Менделеева. — Там же, 1954, 24, № 5, с. 745—748.
32. Шишочкин В. П. О термохимической логарифмике. — Журн. физ. химии, 1957, 31, № 6, с. 1414—1416.

Институт проблем материаловедения АН УССР,
Киев

Поступила 06.07.83

УДК 541.8(091)

ВЛИЯНИЕ ИДЕЙ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА НА РАЗВИТИЕ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Ю. Я. Фиалков

На протяжении всей многолетней научной деятельности Д. И. Менделеева его интерес к теоретическим и прикладным проблемам теории растворов оставался неизменно пристальным [1]. После того, как миновал напряженный период по обоснованию и укреплению периодического закона, Д. И. Менделеев снова возвращается к проблеме растворов и создает самое фундаментальное обобщение в данной области в естествознании XIX века — «Исследование растворов по удельному весу» [1, с. 381].

В химии растворов с именем Д. И. Менделеева обычно связывают две теоретические новации: «гидратную» теорию и методологию установления стехиометрии продуктов присоединения, образующихся в жидких системах. Однако влияние идей Д. И. Менделеева на становление и последующее развитие химии растворов значительно шире названных теоретических разработок.

В решении многих принципиальных вопросов общей и физической химии растворов чрезвычайно важную роль сыграло учение о периодичности. Обращение к закону Д. И. Менделеева позволило вскрыть закономерности, а в ряде случаев разработать обладающие высокой степенью прогнозируемости теоретические положения, которые охватывают многие свойства растворов. Выразительная плодотворность приложения периодического закона к объяснению свойств электролитных растворов простых и координационных соединений может быть проиллюстрирована обширным циклом работ ленинградской школы С. А. Шукарева — Л. С. Лилича [2], в которых разнообразные термо-

динамические и спектральные свойства ионов в растворах однозначно связываются с положением соответствующего элемента в периодической системе.

Важный в теоретическом и прикладном планах метод сравнительного расчета, введенный в химическую термодинамику М. Х. Карапетьяном [3], полностью базируется на корреляциях между разнообразными термодинамическими характеристиками индивидуальных химических соединений и их растворов, с одной стороны, и положением образующих их элементов в периодической системе, — с другой.

Вскрытие внутренней связи между различными термодинамическими характеристиками координационных соединений в растворах и, прежде всего, их константами устойчивости и положением элемента-комплексообразователя в периодической системе позволило К. Б. Яцимирскому [4, 5] создать основы общей теории прочности координационных соединений в растворах. Н. А. Костромина [6] на многих примерах показала отражение вторичной периодичности в рядах *d*- и *f*-элементов-комплексообразователей на величинах констант устойчивости в иных характеристиках комплексных ионов в растворах.

Интересно, что такие важнейшие термодинамические характеристики ионов, как Гиббсова энергия, энтальпия и энтропия сольватации, обнаруживают четкую периодическую зависимость от порядкового номера элемента. В то же время зависимость энтальпии от энтропии гидратации (математическое выражение «компенсационного эффекта») — непериодическая функция.

Периодическую зависимость от порядкового номера химического элемента обнаруживают и многие иные свойства ионов в растворах: стандартные электродные потенциалы [7], полярографические характеристики восстановления [8] и т. п.

Отмеченные факты показывают, что закон Менделеева и поныне является прочным теоретическим фундаментом для самых разнообразных и подчас весьма далеких друг от друга разделов химии, в том числе химии растворов.

Изучение стехиометрии и термодинамических характеристик сольватных комплексов в растворах, впервые предположенных и обнаруженных Д. И. Менделеевым, в настоящее время стало центральным разделом общей теории растворов. Несомненно, влиянием Д. И. Менделеева объясняется то обстоятельство, что исследование сольватационных характеристик ионов неизменно находилось и находится в центре внимания отечественных ученых, работающих в области химии растворов.

Учет влияния химических взаимодействий в системе ион — растворитель на свойства образующегося раствора — проблема, которая со всей определенностью была выдвинута на первый план в работах классиков химии растворов — И. А. Каблукова [9], Л. В. Писаржевского [10], А. Н. Саханова [11], А. И. Бродского [12]. Интересно, что термин «сольватация» был введен в химическую практику П. И. Вальдемом [13], работы которого традиционно и, по-видимому, в значительной степени несправедливо относились историками химии лишь к чисто физическому направлению в общей теории растворов.

В настоящее время сформировался ряд оригинальных направлений в изучении и подходах к процессам сольватации. Прежде всего здесь следует назвать исследования по термодинамике ионной сольватации, плодотворно проводящиеся у нас в стране несколькими научными школами.

Организованная и многие годы возглавляемая К. П. Мищенко [14] ленинградская школа (Г. М. Полторацкий, Е. И. Ахумов, А. М. Сухотин, Н. П. Новоселов) реализовала и интерпретировала большое число концентрационных зависимостей различных термодинамических характеристик ионных систем в растворах. Введенное К. П. Мищенко представление о границе полной сольватации оказалось весьма плодотворным и в настоящее время широко используется

при описании свойств умеренно- и высококонцентрированных растворов.

Идеи Д. И. Менделеева о стехиометрических соединениях между растворенным веществом и растворителем получили значительное развитие в работах московской школы по изучению сольватации. В работах А. Ф. Капустинского и его последователей (В. А. Михайлов, С. И. Дракин, А. Ф. Воробьев) (библиографию см. в обзоре [15]) был разработан ряд моделей и методов определения чисел гидратации. Таким образом, идея Д. И. Менделеева о стехиометрических соединениях в системе растворенное вещество — растворитель получила убедительное экспериментальное подтверждение.

Принципиально важное значение для химии водных растворов электролитов имеют исследования школы О. Я. Самойлова [16]. В его работах были получены данные об изменении структуры жидкой системы при образовании электролитного раствора и введены представления о положительной и отрицательной гидратации, которые в настоящее время привлекаются для объяснения практически всех явлений, связанных с образованием равновесной системы электролит — вода.

Вопросы термодинамики процессов образования ионных растворов и сольватации ионов нашли глубокое и последовательное решение в работах занимающей сейчас одно из ведущих мест в мировой науке о растворах ивановской школы, возглавляемой Г. А. Крестовым. В этих исследованиях установлена четкая и физически интерпретированная связь между термодинамикой сольватации и образования раствора, с одной стороны, и строением ионного раствора, — с другой [17].

Крупнейший вклад в изучение проблем сольватации в неводных средах был сделан харьковской школой, организованной Н. А. Измайловым [18]. В работах этой школы был предложен ряд достоверных методов определения термодинамических характеристик сольватации электролитов в неводных растворителях различной природы и разделения этих характеристик на ионные составляющие.

Исследования по гидратации и сольватации ионов, проводимые в нашей стране, характеризуются в первую очередь количественным описанием соотносительного вклада химических и структурных составляющих в кинетические и термодинамические характеристики процессов, протекающих в растворах. Эти исследования еще раз подтвердили глубокую справедливость высказывания Д. И. Менделеева: «Нет никакого основания делать... различие между физическими и химическими явлениями... Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление» [1, с. 276].

Модель раствора, которой придерживался Д. И. Менделеев, описывала раствор как непрерывно изменяющуюся по составу систему, каждая концентрационная область которой состоит из индивидуального стехиометрического соединения либо из смеси таких соединений. Эта модель привела Д. И. Менделеева к идее описания химических характеристик жидкой системы путем построения функциональной зависимости свойства системы от состава — принцип, лежащий, как известно, в основе физико-химического анализа (ФХА). Отчетливо выявляется генетическая связь между методологией Д. И. Менделеева и принципами непрерывности и соответствия, положенными Н. С. Курнаковым [19] в основу ФХА. Имеются все основания считать, что своим относительно быстрым и убедительным становлением ФХА обязан тем, что большая группа сотрудников и учеников Д. И. Менделеева, среди которых должны быть названы Д. П. Коновалов, И. Ф. Шредер, Д. П. Турбаба, Е. В. Бирон, М. С. Вревский [9, 20], за короткий срок разработали теоретические и экспериментальные основы ряда методов ФХА: тензи-, денси-, кондуктометрии и проч.

Великолепная идея Д. И. Менделеева о дифференцировании концентрационных зависимостей изотерм свойство — состав как методе

установления состава стехиометрических соединений в растворе неоднократно возрождалась на качественно новых уровнях. Впервые это произошло, когда в практику изучения гомогенных систем были введены представления о парциальных величинах — прием, который в настоящее время широко и плодотворно применяется при описании растворов [21]. В 30-х годах М. И. Усанович ввел в практику ФХА температурные коэффициенты свойств [22] — метод, позволяющий во многих случаях гораздо точнее по сравнению с анализом диаграмм исходных свойств устанавливать стехиометрию взаимодействия в жидкой системе. Наконец, в 60-х годах была установлена связь температурных коэффициентов с энергиями активации соответствующих квазистационарных процессов [23].

Развитие теории растворов, начиная с 90-х годов прошлого столетия, шло под знаком острой, порой даже жесткой дискуссии между сторонниками физического направления, возглавляемого Аррениусом, Оствальдом и Вант-Гоффом, и представителями химического направления, разделявшими взгляды Д. И. Менделеева на природу растворов [9]. Но, как это нередко бывало в истории естествознания, логика развития этой дискуссии привела к гармоничному объединению взглядов обоих направлений. Примечательно, что в истории этого объединения основную, подчас решающую роль сыграли работы отечественных ученых, что свидетельствует о широте взглядов представителей менделеевского направления.

Первыми о необходимости наведения мостов между физической и химической теориями растворов высказались И. А. Каблуков и В. А. Плотников. И. А. Каблукову принадлежит цикл работ, в которых закономерности концентрационного изменения электропроводности впервые были связаны с химическими особенностями электролитных систем [9].

Выдающаяся роль В. А. Плотникова в истории учения о растворах заключается в том, что им и его школой был привлечен и объединен ряд наиболее передовых для того времени тезисов теории электролитической диссоциации, химической теории растворов и химии координационных соединений [24]. На примерах, считающихся ныне классическими, В. А. Плотников показал, что комплексообразование между компонентами раствора во многих случаях существенно улучшает условия образования токопроводящих растворов. При этом В. А. Плотников приложил к изучению и описанию этого взаимодействия методологию теории электролитической диссоциации и, кроме того, не только не игнорировал, подобно многим последователям химической теории растворов, «диссоциирующую силу» (свойство, позднее отождествленное с диэлектрической проницаемостью растворителя), но и достаточно подробно проанализировал случаи, когда это свойство выступает на первый план в определении электролитных свойств раствора, а когда оно занимает подчиненное по сравнению с химическими особенностями системы место.

Несмотря на интенсивные исследования возглавляемой В. А. Плотниковым «киевской электрохимической школы» [25] степень разобщенности физического и химического направлений в теории растворов продолжала оставаться в 20—40-х годах нашего столетия достаточно высокой. Интересно и поучительно для характеристики исторических особенностей развития учения о растворах отметить, что этому размежеванию в значительной степени способствовали успехи целиком основанной на физических моделях теории сильных электролитов, а с другой — достижения теории протолитического равновесия и теорий кислот и оснований, базировавшихся на чисто химических предпосылках.

Основная заслуга в синтезе физической и химической теорий растворов принадлежит выдающемуся советскому физико-химику Н. А. Измайлову [18], в работах которого количественно учтено влияние физических (диэлектрическая проницаемость, ионный радиус, дипольные моменты молекул растворителя) и химических (стехиометрия

и энергия сольватации) на константы ионной ассоциации электролитов. Связав одним уравнением перечисленные характеристики, Н. А. Измайлов положил конец многолетней, но в общем-то плодотворной дискуссии между представителями физической и химической теориями растворов.

Идеи Д. И. Менделеева сегодня, как и прежде, питают учение о растворах, являясь часто побудительным стимулом его развития. Изложенное выше показывает, что степень этого влияния чрезвычайно высока и плодотворна.

1. Менделеев Д. И. Растворы. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.—1163 с.
2. Проблемы современной химии координационных соединений: Сб. в 6 т. — Л.: ЛГУ, 1969—1978.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. — 3-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1975.—583 с.
4. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.—206 с.
5. Химия комплексных соединений РЗЭ / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека и др. — Киев: Наук. думка, 1966.—493 с.
6. Костромина Н. А. Комплексонаты РЗЭ. — М.: Наука, 1980.—217 с.
7. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973.—376 с.
8. Электрохимия металлов в неводных растворах / Пер. с англ. под ред. Я. М. Колодтыркина. — М.: Мир, 1974.—440 с.
9. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.—581 с.
10. Писаржевский Л. В. Избранные труды. — Киев: Изд-во АН УССР, 1936.—700 с.
11. Саханов А. Н. Исследование по электропроводности неводных растворов. — М.: 1913.—120 с.
12. Бродский А. И. Современная теория электролитов. — Л.: ОНТИ, 1934.—230 с.
13. Академик Вальден / Под ред. Я. П. Страдыня. Библиограф. указатель. — Рига: Зинатне, 1983.—160 с.
14. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химия, 1976.—302 с.
15. Мищенко К. П., Самойлов О. Я. Растворы. — В кн.: Развитие физической химии в СССР. — М.: Наука, 1967, с. 177—222.
16. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.—182 с.
17. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. — Л.: Химия, 1973.—303 с.
18. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1966.—575 с.
19. Курнаков Н. С. Собрание избр. работ. — Л.: Изд-во АН СССР, 1938.—Т. 1. 238 с.
20. Соловьев Ю. И. Очерки истории физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955.—221 с.
21. Герасимов Я. И., Гейдрих В. А. Термодинамика растворов. — М.: Изд-во МГУ, 1980.—183 с.
22. Усанович М. И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. — Алма-Ата: Наука, 1970.—362 с.
23. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. — Киев: Техніка, 1969.—219 с.
24. Збірник, присвячений 35-літтю наукової діяльності академіка В. О. Плотнікова. — Киев: Изд-во АН УССР, 1936.—288 с.
25. Турченко Я. И. Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине. — Киев: Изд-во КГУ, 1957.—434 с.

Киевский политехнический институт

Поступила 28.11.83