

АКАДЕМИЯ НАУК СССР





Н. А. ШИЛОВ

Н. Н. Ушакова

НИКОЛАЙ
АЛЕКСАНДРОВИЧ
ШИЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1966

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
И. П. АЛИМАРИН

О Т А В Т О Р А

Среди крупнейших советских химиков видное место занимает Николай Александрович Шилов. Его физико-химические исследования вошли в золотой фонд химической науки. Широкою известностью получили работы Н. А. Шилова по сопряженным реакциям окисления, по адсорбции газов и электролитов на угле, по фотографическим процессам и коллоидной химии. Крупный ученый, блестящий педагог и лектор, Н. А. Шилов создал большую школу советских физико-химиков.

О жизни и деятельности Шилова написано несколько статей, ему посвящен сборник, но достаточно полной научной биографии до сих пор нет. Автор данной книги сделал попытку нарисовать образ этого замечательного ученого и педагога. В работе использованы печатные источники и архивные материалы, хранящиеся в государственных архивах СССР, Швеции и ГДР. Специального фонда Н. А. Шилова в государственных архивах нет, поэтому большой интерес представили материалы личных архивов его учеников, а также часть эпистолярного наследия Шилова, которое хранится у его внука С. Б. Стечкина. Здесь же удалось найти ранее неизвестные фотографии Николая Александровича, многие из которых публикуются в этой книге.

Автор приносит самую глубокую благодарность ученикам Н. А. Шилова, сделавшим цен-

ные замечания по материалам рукописи и ознакомившим автора с документами своих личных архивов: Л. К. Лепинь, Н. М. Ронжиной, К. В. Астахову, М. М. Дубинину и М. Л. Чепелевскому. Автор признателен также Н. А. Фигуровскому, рецензировавшему рукопись; С. Б. Стечкину, предоставившему автору фотографии и письма Н. А. Шилова; Г. Корберу, приславшему некоторые документы из архива В. Оствальда в Берлине.

I

Б И О Г Р А Ф И Ч Е С К И Й О Ч Е Р К

«ОН ЧЕЛОВЕК БЫЛ В ПОЛНОМ
СМЫСЛЕ СЛОВА».

В. Шекспир

Николай Александрович Шилов родился 28 июня 1872 г. в обеспеченной московской семье. Отец его Александр Александрович Шилов был членом городской управы Москвы и занимал видное общественное положение. Мать Наталья Николаевна Осина принадлежала к купеческому сословию. В семье было двое детей — сын Николай и дочь Мария. Отец, образованный и культурный человек, внимательно и серьезно относился к воспитанию детей. Уже в ранние годы проявилась живая, любознательная и восприимчивая натура мальчика. Учение ему давалось легко; в Московскую классическую гимназию Коля Шилов окончил с золотой медалью.

В архиве Московского университета сохранился аттестат гимназиста Николая Шилова, где особо отмечены его «склонности к наукам, весьма возбужденные». В детстве Шилов изучал языки и впоследствии свободно владел немецким и французским языками. Значительное место в его жизни занимала музыка. Еще в ранние годы Шилов серьезно учился игре на фортепьяно и даже мечтал стать дирижером. Однако при выборе специальности после окончания гимназии победила склонность к науке. В те годы юноши из обеспеченных семей, к которым принадлежал и Шилов, шли главным образом на юридический факультет и несколько реже на медицинский. Юрист и медик могли быстро приобрести в своих кругах клиентуру и тем самым прочное и обеспеченное положение в обществе. Гораздо меньшую часть богатой молодежи влекла в университет любовь к науке, и уже совсем немногие поступали на физико-математический факультет.



Н. Шилов — гимназист

Николай Шилов выбрал естественное отделение физико-математического факультета. Годы, проведенные в университете, оставили глубокий след в душе юноши. Здесь сформировались его научные и общественные взгляды.

Конец XIX в. был насыщен политическими событиями, захватившими и Московский университет. Революционный подъем в стране вызвал со стороны правительства усиление реакционных мер. В 1884 г. был введен новый университетский устав, вызвавший открытое возмущение передовой общественности. Полицейскому надзору и преследованию подвергались не только свободомыслящие студенты, но и прогрессивно настроенные ученые. Преподавание и общественная жизнь в университете

были поставлены в тяжелые условия, одинаково оскорбительные для студентов и преподавателей.

В такой обстановке особое значение приобретала деятельность прогрессивных профессоров, открыто принимавших сторону студентов, которые платили им за это восторженной любовью. Среди таких ученых Московского университета прежде всего следует назвать К. А. Тимирязева. В 1890 г., когда в университет поступил Шилов, Тимирязев был уже знаменитым ученым. Общеизвестны преследования, которым подвергался Тимирязев в Петровской академии и Московском университете за свои прогрессивные взгляды и вдохновенные выступления. Но студенты открыто выражали свое уважение и признательность любимому учителю в науке и в жизни. В ответ на гонения они устраивали Тимирязеву овадии, ставили на кафедру цветы, подносили адреса. Для целого поколения он был образцом ученого и гражданина.

Впечатлительный и жадный к знанию, Шилов с первых же дней пылко увлекся ботаникой, в чем немалую роль, по-видимому, сыграло чувство восхищения Тимирязевым. Весь первый курс Шилов оставался «ботаником» и даже работал в лаборатории Тимирязева. Правда, к ботанике он вскоре остыл, но Тимирязев навсегда остался для Шилова идеалом ученого и человека. В числе своих учителей Шилов первым называл К. А. Тимирязева.

Другие естественные науки также были представлены в Московском университете первоклассными учеными и педагогами. Николай Александрович слушал лекции В. В. Марковникова, Н. Д. Зелинского, А. Г. Столетова, В. И. Вернадского, Д. Н. Анучина и др.

Занятия химией на физико-математическом факультете начинались с первого курса. Два первых полугодия Шилов слушал неорганическую химию у Сабанеева («учение о неметаллах» и «учение о металлах»); этот курс сопровождался семинарами и необязательными практическими занятиями. На втором курсе органическую химию читал Марковников. Это был последний курс заслуженного профессора; после него преподавание органической химии перешло к Зелинскому. Кроме двух основных курсов — неорганической и органической химии, — студенты изучали качественный и количественный анализы в лаборатории органической химии под руководством Марковникова, Каблукова и позднее Зелинского. В лаборатории

неорганической химии изучался лишь количественный анализ [1].

Углубленные занятия химией Шилов начинает с третьего курса (1893). Интерес к этой науке пробудил в нем молодой талантливый ученый — Николай Дмитриевич Зелинский [2].

Уже первая вступительная лекция Зелинского, посвященная роли Пастера в изучении химических процессов, имела огромный успех. На новом и увлекательном материале Зелинский сумел показать глубокую связь биологии и химии — двух важнейших отраслей большой науки о природе. «На следующий день к Н. Д. Зелинскому явилось трое юношей... Корбе, Чугаев и Шилов. С этого дня все трое стали химиками. Корбе блеснул метеором и закатился, став жертвой скоротечной чахотки. Чугаев безвременно, нелепо погиб, озарив своим талантом целый ряд областей химии. Третьим был Шилов — наш замечательный ... яркий, неповторимый Шилов. Проницательный взор Н. Д. Зелинского не случайно заметил и завожил в пользу химии этого порывистого, увлекающегося юношу» [3].

Шилов вновь прослушал у Зелинского весь курс органической химии и с 1893 г. начал работать в его лаборатории. Желающих работать в этой лаборатории оказалось очень много. «Обилие идей и рабочих тем, — вспоминает академик С. С. Наметкин, — самое близкое, изо дня в день, внимательное отношение к малейшим деталям работы, личное участие в наиболее ответственные моменты исследования, постоянная помощь молодому химику не только на словах, но, что особенно ценно, на деле, у лабораторного стола, наконец, личное обаяние профессора... при первом знакомстве, несколько холодного, но по существу чрезвычайно отзывчивого и доброго, главное же увлекающегося работой не меньше (если не больше) самого практиканта, — вот, по-видимому, основные причины, которые всегда привлекали к Николаю Дмитриевичу громадное количество учеников и сотрудников». Старая лаборатория органической химии не могла вместить всех желающих и многим студентам приходилось работать в сыром подвале лаборатории, но это никого не расхолаживало. «При ближайшем руководстве и при непосредственном участии молодого профессора... научная жизнь в подвале шла успешно и дружно: работали не считаясь



П. А. Шилов — студент Московского университета

со временем, и в будни, и в праздники, частенько под стройное хоровое пение» [4].

В своих дальнейших исследованиях, главным образом физико-химического характера, Шилов всегда оставался химиком: химическая сторона любого изучаемого вопроса всегда была в центре его внимания. Изучение химизма процессов, его проявлений там, где другие ученые игнорировали эту сторону явления, — характерная черта творчества Шилова, уходящая своими корнями в «химическую юность» ученого, когда он серьезно изучал органическую химию.

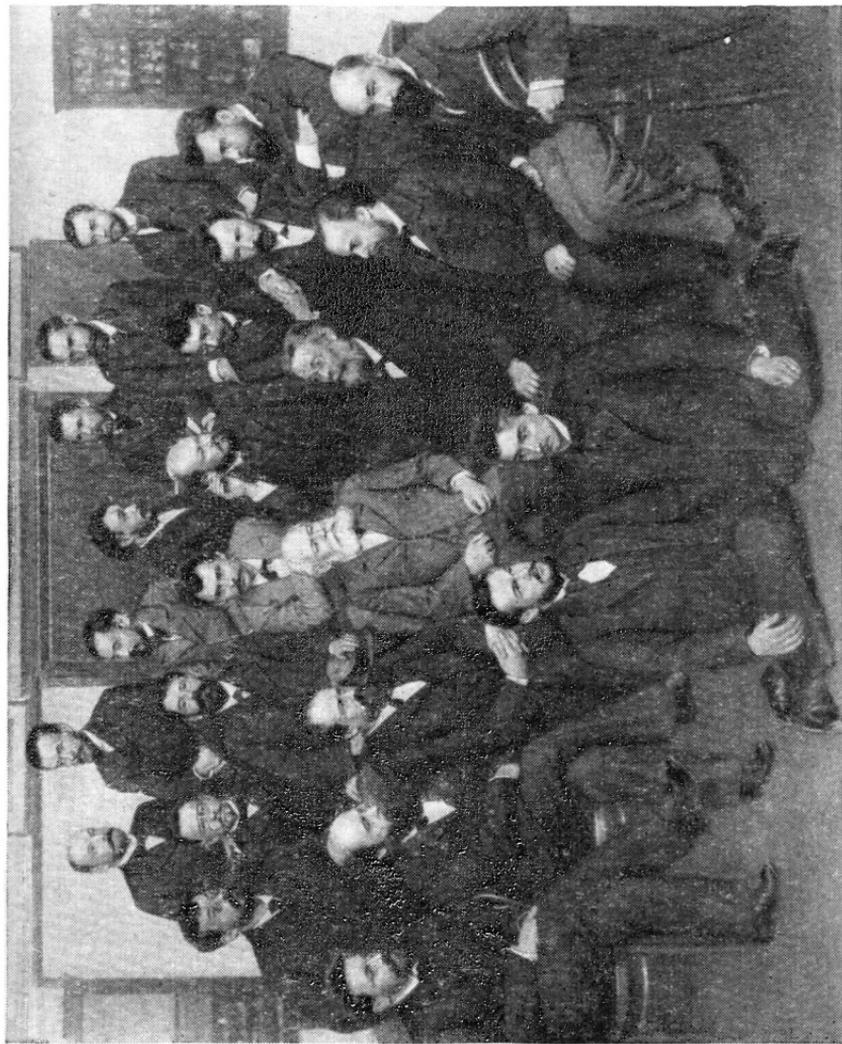
В эти годы Шилов еще не публиковал работ, однако имеются сведения, что уже с 1893 г. под руководством Зелинского он выполнил ряд химических исследований: электролиз калиевых и натриевых солей нитрометана,

приготовление и изучение химически чистого 50%-ного раствора перекиси водорода [1, стр. 317]. В 1893 г. в химическом отделении Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии было сделано сообщение профессора Зелинского и студента Шилова о дифенилкадаверине.

Третьекурсником Шилов прослушал первый полный курс лекций И. А. Каблукова по физической химии и отработал первый практикум по этому курсу. Значительный интерес представляли и «специальные курсы» Каблукова о химическом средстве, электрохимии и др. Шилов не мог не оценить новизны и перспективности вопросов, которыми занималась молодая тогда наука — физическая химия. Видимо, тогда он серьезно задумался об окончательном выборе специальности.

В 1895 г. Николай Александрович закончил университет с дипломом I степени и по представлению Зелинского был оставлен на два года при университете «для приготовления к профессорскому званию». Первый год Шилов занимался главным образом подготовкой к магистерским экзаменам: он углубленно изучал органическую химию, но одновременно с этим все больший интерес вызывали у него физико-химические проблемы. Здесь, несомненно, сказалось влияние Ивана Алексеевича Каблукова. К этому времени они с Шиловым часто встречались и были близкими знакомыми. Каблуков много рассказывал о своей работе в Лейпциге, о знаменитой в те годы лаборатории Оствальда, куда съезжались молодые химики и физики разных стран, где работали завоевавшие впоследствии мировую известность физико-химики — Аррениус, Нернст, Абегг, Леблан, Бредиг, Джонс и др.

Шилова не мог не захватить бурный поток физико-химических исследований, публиковавшихся в виде журнальных статей и монографий в 80-е годы прошлого века. Учение о растворах и химическом равновесии, термодинамика и электрохимия — физико-химические проблемы, увлекательные и в теоретическом отношении, и по своей практической приложимости — представили ученым мир химической науки как бы в новом измерении. Физическая химия выдвинулась на передний край всех исследований в области химии. Правда, нерешенного здесь оставалось больше, чем изученного, но, наверное, увлекающуюся натуру молодого химика именно это и привлекало к проблемам физической химии.

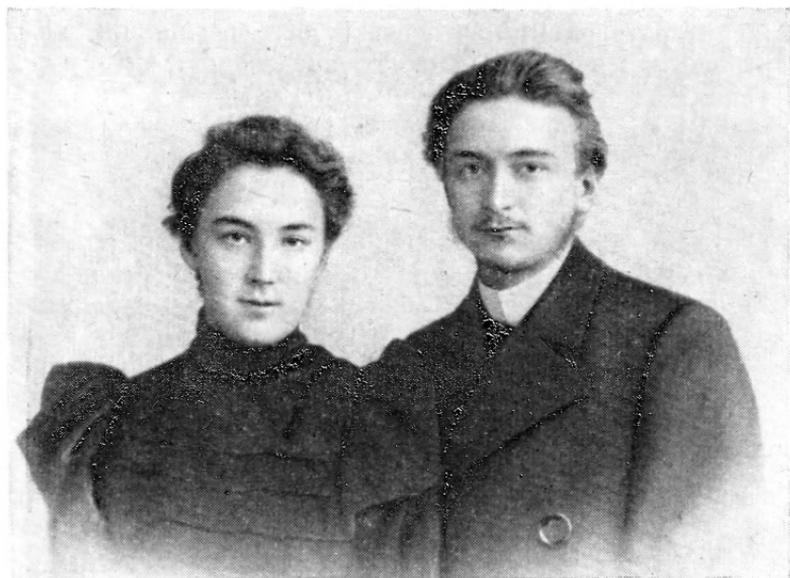


*Профессора и преподаватели физико-математического отделения
Московского университета (1899); внизу справа — Н. А. Шиллов*

Интересы Каблукова в этот период времени сосредоточивались в области электропроводности водных и неводных растворов. В 90-е годы в Московском университете начинает развиваться другая область физической химии — термохимия, представителями которой являлись В. Ф. Лугинин и его ученики — А. Н. Шукарев, П. В. Зубов и др. Однако центром работ по физической химии продолжала оставаться лаборатория Оствальда в Лейпциге. Естественно, что у Шилова возникает желание познакомиться с этой лабораторией. Зелинский, начавший в эти годы работы по органическому катализу, одобрил намерение молодого ученого углубить знания по физической химии в лаборатории Оствальда. Ходатайство Зелинского о предоставлении его ученику заграничной командировки было удовлетворено, и Шилов уехал в свою первую двухгодичную (1896—1897) командировку в Лейпциг.

Первым русским химиком, работавшим у Оствальда, был В. А. Кистяковский, в 1889 г. в Лейпциг поехал И. А. Каблуков, в 1890 г. А. В. Сперанский. К приезду Шилова тематика работ в лаборатории Оствальда изменилась: раньше основное внимание уделялось изучению свойств разбавленных растворов, в 90-е годы все больше исследований посвящалось каталитическим явлениям. «У меня очень трудный семестр, — пишет Оствальд Аррениусу, — так как специальных практикантов стало гораздо больше, чем до сих пор: их около трех дюжин, и почти все с самостоятельными работами. Чтобы лучше провести эти занятия, я теперь раз в неделю устраиваю собеседования, на которых разбираются в присутствии всех уже начатые работы. При этом возникают всякие новые мысли и планы, и люди ближе знакомятся друг с другом... В лаборатории много работают над катализом; кое-что, по-видимому, получается, но все это еще незрело» [5].

В Лейпциге Шилов по совету Оствальда занялся вопросами гомогенного катализа, в частности каталитическими явлениями, происходящими при окислении йодистого водорода бромноватой кислотой. Очевидно, уже в первую поездку Николай Александрович произвел на Оствальда и его сотрудников впечатление серьезного исследователя. Это видно уже из того, что сразу же после отъезда Шилова в Россию Оствальд пишет ему: «Я просил бы вас мне сообщить, в каком направлении вы работаете, с тем чтобы не делать здесь одновременно такой же работы» [6].



Н. А. Шилов и В. Н. Шилова (1897)

Эти годы занимают особое место в научной жизни Шилова. Николай Александрович получает в это время первое признание как физико-химик со стороны такого авторитета, как Оствальд, и связывает свои дальнейшие научные планы с исследованиями физико-химического направления.

1897 год связан с серьезными изменениями и в личной жизни Шилова. В этом году он женился на Вере Николаевне Абрикосовой и почти одновременно потерял отца, который скорострительно скончался от сердечного приступа.

В 1899 г. Шилов был утвержден в должности сверхштатного лаборанта при лаборатории органической и аналитической химии университета. Начиная с этого времени и до 1901 г. он ассистирует Зелинскому на лекциях, сопровождавшихся многочисленными, подчас весьма сложными опытами. Шилов принимает активное участие в только что организованных при кафедре неорганической и физической химии коллоквиумах, где сотрудники лаборатории и студенты выступали с рефератами по новейшей химиче-

ской литературе. Шилов сделал два сообщения: «Диэлектрическая постоянная и ее определение. Опыты» и «О двойных солях (работа Vant-Hoff)» [7].

В 1901 г. Шилов заканчивает сдачу магистерских экзаменов по неорганической химии, органической химии, физике и кристаллографии. Небезынтересен сохранившийся в архиве МГУ протокол этих экзаменов [8].

По окончании экзаменов Николай Александрович полностью переключился на физическую химию. В январе 1901 г. он обращается с просьбой к Оствальду о предоставлении места в лейпцигской лаборатории: «Глубокоуважаемый господин профессор! Пользуясь любезным приглашением, которое вы высказали мне в прошлом году, я надеюсь, что вы дадите мне свое разрешение на работу в вашей лаборатории на один семестр. С летнего семестра 1901 г. я свободен и могу прибыть в Лейпциг к 25 апреля в том случае, если к этому времени мне может быть зарезервировано место в Физико-химическом институте» [9].

Очевидно, Оствальд ответил согласием, так как Шилов ходатайствует о второй заграничной командировке в Лейпциг. Ему разрешили уехать на один год; впоследствии срок пребывания в лаборатории Оствальда был продлен еще на полтора года. Из русских химиков в лейпцигской лаборатории в эти годы работали Л. В. Писаржевский, А. В. Раковский, А. А. Титов, В. А. Плотников. Большинство сотрудников лаборатории занималось изучением катализа [10, 11].

Работу в лаборатории Оствальда Шилов начал с исследования сопряженных реакций. Занялся он этой темой по совету Мейера, но в процессе работы больше общался с другим сотрудником лаборатории — Р. Лютером, с которым сохранил самую теплую дружбу до конца жизни. С ним Шилов обсуждал результаты своей работы, ее оформление, совместно с Лютером была опубликована и первая статья по теме диссертации — «О систематике и теории сопряженных процессов окисления — восстановления» [12]. Выполнение экспериментальной части работы несколько затянулось. Это объяснялось не только трудоемкостью исследований, но и тем, что «рамки первоначального плана работы, — как писал Шилов, — существенно расширились».

Весной 1904 г. Николай Александрович вернулся в университет. Магистерские экзамены были уже сданы,

оставалось прочесть пробные лекции и окончательно оформить результаты исследования в виде диссертации. К этому времени Шилов опубликовал четыре работы по гомогенному катализу, и они неоднократно цитировались другими авторами. 21 апреля 1904 г. на заседании совета физико-математического факультета было доложено прошение «сверхштатного лаборанта магистранта Николая Шилова о допущении его к прочтению двух пробных лекций для получения звания приват-доцента по кафедре химии. Темой одной из этих лекций он желал бы избрать „Современное положение вопроса о катализе“. Постановлено г. Шилова к чтению пробных лекций допустить, избранную им тему одобрить и просить орд. проф. Н. Д. Зелинского представить факультету тему для второй пробной лекции» [13]. Вторая пробная лекция состоялась много позднее — в 1907 или 1908 г., когда Шилов уже был магистром химии и читал курс лекций. Она потребовалась, видимо, лишь для официального присуждения ему звания приват-доцента.

Работа над диссертацией, озаглавленной «О сопряженных реакциях окисления», была закончена в 1904 г., но Шилов представил ее к защите только в начале следующего года, так как был серьезно болен: у него обнаружилось расстройство сердечной деятельности.

После положительной оценки диссертации Каблуковым было вынесено решение: «Допустить Н. А. Шилова к защите означенной диссертации, официальными оппонентами избрать экстраординарного профессора И. А. Каблукова и ординарного профессора Н. Д. Зелинского» [14]. Одновременно были утверждены «положения» к магистерской диссертации Н. А. Шилова. Защита диссертации состоялась 31 января 1906 г. В протоколе заседания ученого совета есть краткая запись: «В публичном заседании физико-математического факультета Н. А. Шилов защищал диссертацию под заглавием „О сопряженных реакциях окисления“, представленную для получения им степени магистра химии. Официальными оппонентами были: И. А. Каблуков и Н. Д. Зелинский. Защита признана удовлетворительной, и постановлено ходатайствовать перед советом об утверждении Н. А. Шилова в степени магистра химии» [15].

В Архиве АН СССР есть отзыв Каблукова о диссертации. В заключительной части отзыва сказано, что дис-

сертация «касается очень важных, но мало разработанных вопросов; автору удалось решить многие из намеченных им вопросов, другие сделать близкими к решению. Что касается недостатков, то они главным образом заключаются в недостаточно ясном в некоторых случаях изложении, что невыгодно отражается на достоинстве труда, затемняя его. В своей диссертации Н. А. Шилов обнаружил хорошее знакомство с литературой предмета, выказал талант искусного экспериментатора и обогатил науку рядом важных фактов» [16].

В архиве Каблукова сохранился черновик его выступления на защите. Интересно изменение, которое внес Каблуков в заглавие этого выступления: вначале оно называлось «Конспект возражений на диспуте Шилова», а затем «Конспект речи на диспуте Шилова». В своем выступлении Каблуков сказал: «Ваша диссертация представляет солидный труд, содержит ряд исследований в области химической механики — области, мало разработанной, но очень важной, так как эта область касается реакций, совершающихся не только в химической лаборатории, но и в организмах, и разъяснение механизма подобного рода реакций может пролить свет и на физиологические процессы. ...Вопросы, затронутые или поднятые вами в вашей диссертации, так многочисленны, что обсуждение их и всех соображений, которые возникают при чтении вашей диссертации, потребовали бы очень много времени... Переходя к общей оценке вашей диссертации, я повторяю, что... она представляет солидный труд, содержащий много новых фактов, служащих к разрешению разнообразных вопросов химической механики. Она обнаруживает в вас и хорошее знакомство с литературой предмета, и талант исследователя. Что касается до вопроса, насколько она удовлетворяет требованиям, то она значительно превосходит средний уровень магистерских диссертаций» [16, № 22].

Диссертация Шилова действительно была выдающимся исследованием, и она вполне заслуженно принесла 34-летнему ученому мировую известность.

После защиты магистерской диссертации Шилов занял должность приват-доцента кафедры химии физико-математического факультета Московского университета.

С нового учебного года (1906/07) Николай Александрович включается в жизнь университета. Этот год

знаменовал новый период в жизни Николая Александровича, принесший ему едва ли не большую славу, чем исследования в области гомогенного катализа. Это — период исключительно плодотворной преподавательской деятельности. Сначала работа Шилова сосредоточивалась в стенах университета, но уже в 1908 г. он получает должность штатного преподавателя Московского инженерного училища, а в 1910 г. избирается профессором кафедры неорганической химии Московского высшего технического училища. В эти же годы начинается его работа в Московском коммерческом институте. Приглашение молодого ученого одновременно на две кафедры свидетельствует о том, что талант Шилова-преподавателя был сразу же замечен даже среди очень сильной профессуры Москвы.

Несмотря на работу в нескольких учебных заведениях, университет продолжал оставаться родным домом Николая Александровича; там были его учителя и близкие друзья. Но в 1911 г. с Alma mater Шилову пришлось проститься, — передовая профессура покинула университет в знак протеста против реакционной политики министра Кассо. Вся прогрессивная общественность России была на стороне профессоров, которые поставили свою честь ученого-педагога выше материального благополучия. Так поступили учителя Шилова — Зелинский и Тимирязев, так поступил и сам Шилов. «Сознавая крупный ущерб, который понес Московский университет в лице покинувших дело преподавания химии в университете членов отделения химии, — было записано в протоколе специального заседания Общества любителей естествознания при Московском университете, — и ценя принесенную ими громадную жертву, отделение химии выражает им свое глубокое сочувствие по поводу вынужденного ухода, на который они сочли нужным решиться в защиту свободного преподавания в университете, и выражает вместе с тем уверенность, что во всяком случае их силы не будут потеряны для родной нам науки» [17].

Начиная с 1911/12 г. Николай Александрович сосредоточивает свою научную и педагогическую деятельность в Высшем техническом училище и Коммерческом институте. Два первых учебных года прошли для него в напряженном труде по созданию лабораторий, где можно было бы начать научные исследования. Одновременно надо было вести большую педагогическую работу: создавать новые лекционные курсы, пересматривать практикумы, ду-

мать о новых учебных руководствах и главное — создать коллектив для будущей совместной работы.

Работать медленно и спокойно Шилов не умел. Каждому делу, за которое брался, он отдавался самозабвенно, заражая всех своим энтузиазмом. Первые же лекции, прочитанные Шиловым в новых учебных заведениях, вызвали живой отклик у студентов. «Интерес возник, — вспоминает ученица Шилова Н. М. Ронжина, — и уже не умирал». Молодежь потянулась к новому профессору, появились первые ученики, можно было начинать работу. Придавая серьезное значение выбору направления научной работы лаборатории, Николай Александрович решил побывать в лучших химических лабораториях Европы.

Уже несколько лет внимание Шилова, помимо вопросов гомогенного катализа, привлекали проблема строения атома и связанные с ней явления радиоактивности. Эта новейшая область физики и химии живо интересовала многих ученых России, но недостаточная оснащенность лабораторий ставила существенные препятствия разработке столь важных проблем. Нельзя не согласиться со словами Содди: «Человек творит часто великие творения искусства, литературы и музыки на чердаке, но когда идет речь о крупных открытиях в области электричества и радиоактивности, то столь же важна опытность исследователя, как и устройство самой лаборатории — ее материалы и средства» [18].

В 1912 г. Шилов едет в Америку на VIII Международный конгресс по прикладной химии. Поездка была вызвана, пожалуй, не столько интересом к тематике конгресса, — Шилов в то время мало занимался вопросами прикладной химии, — а скорее общим интересом к культуре, науке и природе страны. Именно это, очевидно, имел в виду И. А. Каблуков (участник конгресса), когда говорил, что помимо прочего конгресс «по прикладной химии в Новом свете для жителя Старого света представлял заманчивый интерес» [9]. Шилов выехал заранее, чтобы иметь возможность совершить несколько экскурсионных поездок по стране. «После семидневного плавания, — писал он с присущим ему юмором в Москву, — открыли Америку. Туземцами приняты радушно и вознесены почти что до небес: живем на 25-м этаже, обедаем на 42-м» [20].

На конгресс съехались более 2000 представителей самых различных стран. Конгресс открылся 22 августа в Ва-

шингтоне в Continental Hall, принадлежавшем обществу, «в состав которого могут входить только „истинные“ американцы, а истинными американцами в данном случае считаются потомки тех американцев, которые приобрели независимость Америки» [19, стр. 9]. Затем особый поезд повез членов конгресса в Нью-Йорк, где происходила вся дальнейшая работа конгресса.

Работа конгресса продолжалась 10 дней. Члены конгресса имели возможность познакомиться со многими достопримечательностями Нью-Йорка и прежде всего с его замечательными музеями. После окончания конгресса Шилов совершил большую поездку по Америке. Он был страстным путешественником, но его многочисленные почти ежегодные поездки по разным странам нельзя рассматривать как праздный отдых, продиктованный охотой к перемене мест. Николая Александровича влекло желание познать разнообразие мира. Это были путешествия натуралиста и художника. В каждой стране он знакомился с ее музеями, театрами, удивительно тонко воспринимал ее природные особенности.

Он путешествовал пешком, верхом, в коляске, в автомобиле, на мотоцикле, на поезде, на океанском пароходе и даже, в конце жизни, на самолете. Николай Александрович побывал в Англии, Америке, Греции, Италии, Египте, Голландии, Швеции, Норвегии, Турции, Испании, Германии и на о. Крите. В последние годы он много путешествовал по Кавказу и Крыму.

О каждой стране у него имелся альбом фотографий, среди которых главное место занимали характерные пейзажи и этнографические достопримечательности. В большом порядке хранились и собственные снимки. Шилов не просто увлекался фотографией, как фотограф-любитель: снимки Николая Александровича по-настоящему художественны, они свидетельствуют о тонком вкусе и широких интересах Шилова, отражают его восприятие жизни. Сейчас сохранилось около 2500 диапозитивов, сделанных со стереоскопических негативов; сохранился и аппарат для их рассматривания. Диапозитивы аккуратно подобраны по годам, странам, событиям и представляют собой оригинальную коллекцию, отражающую многие годы жизни Николая Александровича *. Можно сказать, что любовь

* Коллекция Шилова, где запечатлены исторические места, этнографические особенности, памятники культуры, заповедники

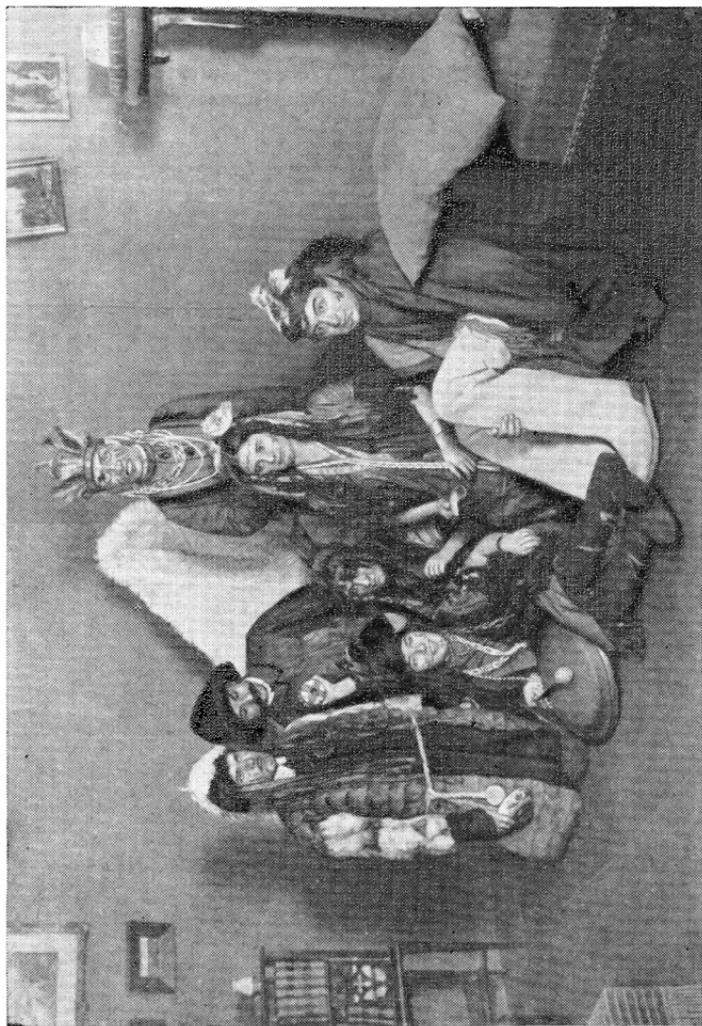
к путешествиям была неотъемлемой чертой Шилова; путешествия занимали большое и важное место в его жизни. Не удивительно, что «каждое путешествие давало ему новый материал и новые впечатления, которыми он умело обновлял содержание своих лекций по химии» [21].

В Америке Николай Александрович посетил Колорадо и Калифорнию, побывал во многих городах страны, в ее заповедниках, у Ниагарского водопада. И повсюду его поражали контрасты природы Америки. «Удивительная страна,— пишет он из Северной Америки,— где живая природа странно перекликается и почти что мирно уживается с подземной кухней — гейзерами, горячими ключами, бездонными озерами, фумаролами. Стихийная сила и хоть и дикий, но спокойный горный пейзаж» [20, от 9 IX 1912]. Самое сильное впечатление на него произвел Yellowstone-park — парк-заповедник, парк-история Америки со старыми индейскими хижинами.

Николай Александрович был так захвачен экзотической природой Америки, что по возвращении в Москву прочел в Историческом музее две лекции «Иллостонский парк Америки». Лекции сопровождалась демонстрацией его собственных диапозитивов и вызвали большой интерес. Внимание к истории своей страны, создание музеев и заповедников, охрана природных богатств и прежде всего лесов произвели на Шилова большое впечатление. В 1922 г., стремясь привлечь внимание русской общественности к этим вопросам, он готовил публичную лекцию «Путь тысячи чудес».

Но впечатления от американских парков, представляющих несомненную этнографическую и историческую ценность, омрачало знакомство с условиями жизни индейцев, которые оказались в этих заповедниках в роли экспонатов. Возможность существования «людей-экспонатов» так тяжело поразила Шилова, что воспоминания об этом долго преследовали его как кошмар. Ученики Николая Александровича знали о его сострадании к индейцам, о его интересе к жизни этого народа. Желая сделать своему учителю приятный сюрприз, они в день именин Николая Александровича приехали с поздравлениями в костюмах

и просто характерные пейзажи многих стран, представляет несомненно большую ценность для этнографов, историков, архитекторов и искусствоведов.



Н. А. Шилов с учениками в костюмах индейцев

индейцев. Успех превзошел ожидания: Шилов был очень тронут и долго не отпускал гостей.

В 1913 г. Шилов снова едет в Германию — в Лейпциг и Дрезден, где покупает оборудование для своих работ. Очевидно, эти работы уже касались вопросов радиоактивности, так как в одном из писем домой Николай Александрович писал: «Я совсем забыл, что Тендлер сам занимается рентгеновскими снимками, так что он может помочь мне при покупке относящихся к этому аппаратов. Мы с ним уговорились заняться этим завтра» [22]. Лейпцигский институт, где работало много старых знакомых и прежде всего возглавляющий его Лютер, живо напомнили Шиллову молодые годы: «Лютер принял меня более чем дружески. Показывал лабораторию, познакомил со всеми сотрудниками, заставил просидеть два часа на своей лекции... Я с удовольствием окунулся в ту атмосферу, с которой когда-то близко сжился. Однако надолго я бы здесь все-таки не остался» [20, от 10. I 1913].

Как всегда, Шилов, живой и любознательный, хорошо знающий музыку и живопись, глубоко любящий искусство, стремится побывать в лучших музеях, театрах, познакомиться со всеми культурными ценностями страны. Каждая открытка, присланная им на родину, — изящна и интересна; это — вид города, музея или учебного заведения, репродукция знаменитой картины. Если в Америке он увлекался музеями естественной истории и природой, то в Германии каждый свободный вечер он проводит в Дрезденской галлерее или в театре. Посылая в Москву открытку с изображением Сикстинской мадонны, Николай Александрович пишет. «Посылаю вам свою любимицу, к которой сейчас побегу на свидание. Предвкушаю большое удовольствие, ибо давно не виделись» [20, от 10. I 1913]. И в другом письме: «Каждый день в театре, никак не удержусь, ибо дают все моих любимцев: Лоэнгрин, Мейстердингера, Зигфрида. Завтра утром иду на репетицию симфонического концерта. Словом музыка без конца». И здесь же: «Катушку для нашей работы заказал» [20, от 1. I 1913]. Такая разносторонняя эрудиция, богатство духовного мира делали личность Шилова особенно обаятельной для всех окружающих и прежде всего, конечно, для его учеников.

Вернувшись из этих коротких поездок за границу, Шилов окончательно решает заняться радиоактивностью.

Интерес к этой новой области знания был чрезвычайно велик во всех странах, в том числе и в России. Он захватил не только естествоиспытателей — физиков, химиков, геологов, геохимиков, но и философов. И это не удивительно. Представления о веществах и атомах, казавшиеся прочными, устоявшимися за многие десятилетия, вдруг зашатались; казалось, рухнет все здание химии и физики, таким кропотливым трудом столетиями воздвигаемое учеными всех стран. Атом — незыблемая основа, на которую опирались все позднейшие открытия и теории, выявил чуть ли не мифическое свойство — способность превращаться в совершенно иное образование, да еще выделяя при этом особого вида излучение. И когда это потрясающее открытие получило неоднократное подтверждение, ученые устремились к познанию сущности нового явления. В 1903 г. появилась знаменитая теория радиоактивного распада Резерфорда и Содди. Начиная с 1909 г. организуются первые специальные лаборатории и институты для изучения явления радиоактивности, в 1910 г. уже созывается первый Международный конгресс по радиологии и электричеству в Брюсселе. Развитие исследований в области радиоактивности идет бурно и сопровождается столь очевидными успехами, что учение о радиоактивности вскоре оформляется в самостоятельную отрасль науки. Основными центрами развития исследований становятся лаборатории Кюри во Франции, Резерфорда и Содди в Англии.

Выводы, к которым привела новая наука, имели фундаментальное значение. Ознакомление с их сущностью стало «обязанностью каждого образованного человека, так как они во многих отношениях затрагивают человеческую жизнь и в будущем должны будут в сильной степени повлиять на развитие философского мышления» [18, стр. 5]. Это было очевидным и для русских ученых. Многие из них, даже не проводившие собственных исследований в области радиоактивности, детально изучали состояние этого вопроса как самого животрепещущего для современной им науки. Помимо перевода специальных работ и книг, русские ученые выступают с популярным изложением научных достижений в области радиоактивности, с информацией о работе радиологических лабораторий. К таким ученым принадлежал и Шилов. В 1910 г. он перевел на русский язык книгу Содди «Радий» [18].

Изучая успехи новой науки, Шилов все больше увлекался этой областью исследований, ее возможности представлялись безграничными; оставаться лишь пропагандистом пусть замечательных, но все-таки чужих успехов не хотелось. Однако поставить собственные исследования оказалось не так просто. Для этого мало желаний и таланта, даже если они велики. Необходимы лаборатории, оснащенные специальным оборудованием, и опыт работы с радиоактивными веществами. Последнее обстоятельство для Шилова, блестящего и тонкого экспериментатора, не представляло особой трудности. Первоочередной задачей стала организация лаборатории.

Изо дня в день, месяц за месяцем доказывает Шилов дирекции и факультету то, что уже несколько лет страстно доказывал ученым и правительству В. И. Вернадский: радий — это не только интересно и увлекательно, радий — это богатство страны, до конца еще неизведенное, но огромное. Попытка Академии наук организовать планомерное изучение радиоактивных минералов относится к 1909 г., но самые минимальные средства для этого были получены после многократных просьб во всех министерствах лишь через четыре года. Было почти невозможно доказать необходимость исследований, если они сразу же не давали дохода казне. Но Вернадский настойчиво доказывал, что «едва ли был в истории человечества момент, когда бы больше оправдывались затраты государственных средств в стадии предварительных исследований, чем в этой вновь открытой области науки... Было бы делом государственного легкомыслия не принимать во внимание научно допустимых возможностей, раз только эти возможности позволяют предполагать столь коренные, глубокие и относительно быстрые изменения общественного и государственного равновесия» [23]. Государственные чиновники начали постепенно сдаваться и отпускать средства.

Победил и Шилов. Ему удалось убедить дирекцию Коммерческого института в перспективности новой области науки. В новом здании института, строительство которого было закончено в 1912 г., несколько специальных комнат на третьем этаже предназначалось будущей радиологической лаборатории.

Окрыленный успехом Шилов в 1912/13 г. едет в центр работ по радиоактивности, в лабораторию Кюри, а в 1914 г. — в Англию, в лабораторию Резерфорда. Эта

вторая поездка носит уже характер научной командировки, ее целью является не только ознакомление с работой лаборатории Резерфорда, но и детальное изучение методов исследования радиоактивных процессов, с тем чтобы перенести их в лаборатории России. И наконец самое главное — Шилов получил ассигнования на покупку оборудования для будущей радиологической лаборатории Коммерческого института. Поездка обещала быть интересной и плодотворной. В Англию Шилов ехал впервые, но эта страна не была для него совершенно неведомой, как когда-то Америка. Шилов хорошо знал основные направления работ английских физиков и особенно химиков, интересовался английской живописью, а Шекспир и О. Уальд были старыми добрыми друзьями еще с юности. Теперь представлялась возможность встретиться с учеными Англии, ближе познакомиться с ее культурой.

По дороге Николай Александрович остановился на несколько дней в Германии, чтобы заехать в Гейдельберг и Карлсруэ. «Приятно было вспомнить старое,— писал он в Москву,— и сразу захотелось пожить студенческой рабочей жизнью, когда приходится настойчиво разбираться в новом для себя и бодро идти вперед. Вообще Heidelberg придал мне юного пыла и стремления: «мы еще повоюем» [22, 1. V 1914, Карлсруэ]. Шилов побывал в лаборатории Бредига, познакомился с Фаянсом, незадолго до этого вернувшимся от Резерфорда. «С Фаянсом поговорили о Манчестере, где он сам учился радиологии; он в полном восторге от Резерфорда и всей обстановки» [22, май, 1914, Карлсруэ].

Манчестер, где находилась лаборатория Резерфорда, не произвел особого впечатления на Шилова. «Это типичный промышленный город Англии: черный от копоти и смрада, скучный, грязный и шумный в деловом квартале и только несколько более уютный на окраинах» [24]. Но зато Манчестерский университет с его готическим стилем очень понравился. Своеобразна и непривычна показалась жизнь английских студентов. «В Англии,— пишет Шилов,— к студенту относятся немного по-школьному, лекции походят на уроки, занятия поставлены мало самостоятельно, существуют репетиции. Сообразно с этим и общий уклад жизни носит характер некоторой патриархальности и строгости: нет и помина немецкого студенческого ухарства... Распорядок занятий строго регламен-

тирован. Рано начинается академическая жизнь, но зато в 6 час. заканчиваются работы и лекции во всех аудиториях и лабораториях и студенческая жизнь замирает; запирается даже калитка у университетской решетки» [24, стр. 979]. Невольно вспоминались работы до поздней ночи в лаборатории Зелинского, энтузиазм собственных учеников.

В жизни английского студенчества сохранились старинные традиции, которые каким-то странным образом уживались с современностью. Ярким примером мог служить университетский акт в Манчестере. Живое и колоритное описание Шиловым этого торжества читается, как художественная миниатюра: «Торжественная обстановка строгой актовой залы, выдержанной в стиле капеллы, с органом и стрельчатыми росписными окнами. Под звуки органа важно двигаются парами кандидаты в черных тогах, отороченных разноцветным шелком и опущенных горностаем, в средневековых беретах и шапочках. Еще более важно выступают за ними профессора в ярких цветных шелковых тогах. Потом несут какие-то золотые жезлы и величественно шествует проректор в мантии и цепи. Он занимает трон в середине эстрады, приветствует собрание и произносит несколько высокопарных слов; затем следуют приветствия некоторых профессоров и рукопожатия поочередно всем кандидатам. Торжественно и театрально; в зале приподнятое настроение. А на хорах университетская молодежь. Она любит свой университет и своих профессоров. Гордится ими, пожалуй, не менее, чем своим футбольным чемпионом. Любит своих товарищей, которых собралась приветствовать. Любит и самую эту церемонию и заранее с бою берет места, но ведет себя, как самая отчаянная галерка. Каждое неудачное слово, каждый промах, нескладное движение или просто неуклюжая манера или фигура лица, выходящего на эстраду, тотчас отмечается и подчеркивается градом громких шуток, острот или метким звукоподражанием. Галерка подсвистывает, улюлюкает и гогочет, как блаженной памяти бурса.

Невольно вспоминается шекспировская шутка: грубоватая и тяжеловатая, большею частью чисто внешняя и потому в сущности безобидная, незлобивая. Когда с невольной улыбкой наблюдаешь эту галерку, из которой выходят Томсоны, Резерфорды и Круксы, то вспоминается,

что в одной голове зародился тип Лира и тип Фальстафа, что одна страна дала миру Ньютона и футбол, создала понятие «gentelment» и «hooligans» [24, стр. 981—982]). Впечатления были так живы и ярки, что статью Шилов написал, по собственному выражению, «легко, в один присест. Кажется, вышло недурно» [22, июнь, 1914, Манчестер].

Но самое большое впечатление произвела, конечно, лаборатория Резерфорда. Она помещалась в отдельном здании, не отличавшемся особой роскошью, и работало там всего 12 человек. Но в лаборатории царствовала наука, и это сразу заворожило Шилова. Резерфорд только накануне приезда Николая Александровича вернулся из Америки и не мог его принять в ближайшие дни. «Но ассистент Резерфорда Марсден,— пишет Шилов,— отнесся очень мило и заявил, что время терять нечего и, не дожидаясь беседы с „рара“, я должен завтра утром приняться за дело. Я этому очень рад» [22, 6. V 1914, Манчестер].

7 мая 1914 г. началась работа в манчестерской лаборатории. «Первый день работал в лаборатории,— пишет он в Россию,— такая масса впечатлений, что голова идет кругом. Одно несомненно — многому можно поучиться» [20, 28. V 1914]. Об этом же он пишет домой: «Сегодня первый день жизни английского студента. Чрезвычайно интересно. С утра начал работать в лаборатории. Методы пока известные, но практическим мелочам и постановке приходится учиться вновь. Хорошая школа... Интересные научные разговоры. Делятся новостями, обсуждают новые темы, разрешают затруднения в опытах, советуются. Никакой тайны в темах: все делятся тем, что делают. Здоровый научный дух» [22, 9. V 1914].

Спустя несколько дней после приезда в Манчестер Шилов подробно описал свои впечатления о «лабораторной публике. Начну с самого Резерфорда. Высокий статный мужчина, с умным породистым лицом настоящего англичанина. Несколько с проседью, лет 45—46. Очень мило относится к специалистам, беседуя с ними много и толково. Когда говорит или думает о деле, ничего не видит и не слышит кругом. В практикум совсем не вмешивается, поэтому он только для приличия подходит раз в день, чтобы сказать пару слов. Вся тяжесть практикума лежит на Марсдене. Милый человек. Маленький, подвижный и неутомимый. Все его рвут на части. Ежеминутно слышен

крик «миста Масден» на разные голоса, и кто-нибудь непременно бежит и ищет его. Он самый занятый, всюду поспевает, на все находит время и всегда любезен и предупредителен. Душа лаборатории.

Далее целый ряд ассистентов по различным специальностям. Внук Дарвина — физик, один математик, один физико-химик — Принг. Но это весьма жалкая фигура. Настоящий семинарист. Неуклюжий, неловкий, глуповатый и нескладный. Мы как-то завтракали вместе, при ближайшем знакомстве он не выиграл. Жаль, что физическая химия представлена так слабо. Кроме Принга и, конечно, Марсдена, я ни с кем из ассистентов не сказал ни слова. Они немного все важничают. Уж очень легко еще недавно было попасть в знаменитости, работая по радиоактивности: благодарное было поле — целина. Кроме ассистентов есть нечто вроде наших оставленных при университете fellows... Вот, кажется, весь синклит...

Мой очерк был бы не полон, если бы я не сказал еще о целой партии мальчуганов лет по 12—14. Они на побегушках. Исполняют всякие поручения: ищут Марсдена, достают посуду и приборы и т. д. Иногда отчаянно шалят и даже мешают. Со мной они уже большие приятели, что иногда полезно, а иногда опасно для точных опытов.

Ну вот, кажется, полный отчет о публице. Занятиями продолжаю быть очень доволен. Каждый день приносит новое. И так интересно на опыте проделывать то, о чем так много читал и говорил на лекциях! Минутами прямо увлекательно» [22, май, 1914].

В этот же период в лаборатории Резерфорда работал Б. Шишковский*, с которым Шилев был знаком еще по Лейпцигу, а здесь особенно сблизился.

Все научно-исследовательские работы проводились при непосредственном участии и под руководством Резерфорда, интересы которого были сосредоточены в эти годы вокруг вопроса о строении атома. Это был период, когда рождалась «нуклеарная» теория. В тесной связи с новой теорией строения атома находились работы лаборатории по изучению зависимости свойств атомов от строения ядра (работы Мозли по изменению спектра X-лучей металлов в за-

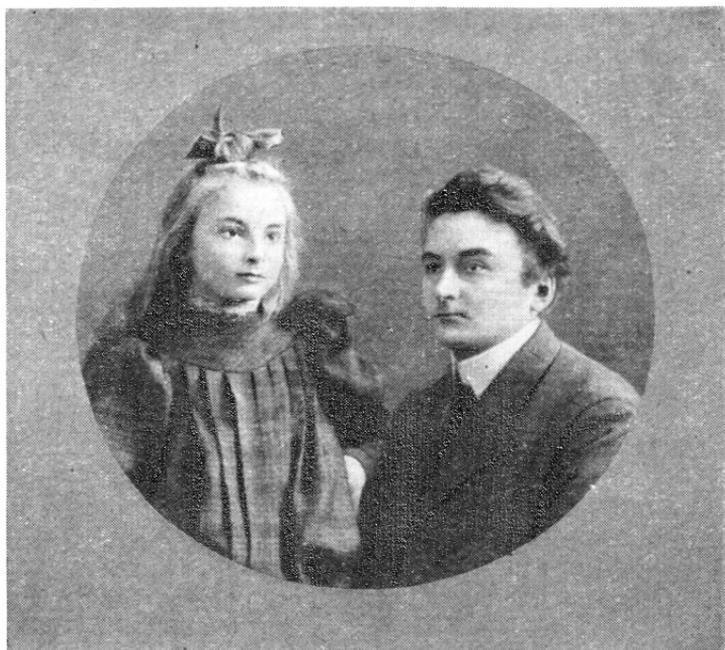
* Богдан Шишковский (1873—1931) — польский физико-химик. В 1896 г. окончил Киевский университет, с 1920 г. профессор Ягельского университета в Кракове. Основные труды посвящены коллоидной химии и теории растворов.

висимости от заряда ядра атомов, положение радиоактивных элементов в периодической системе).

Ассистент Резерфорда Марсден руководил практическими работами по изучению радиоактивных веществ. Шилов собственноручно отработал этот практикум; по его мнению, он был задуман и поставлен образцово. Практикум складывался из изучения: 1) методов радиологических измерений; 2) свойств α - β - и γ -излучений; 3) методов отделения радиоактивных веществ; 4) характеристик отдельных радиоактивных элементов. Последний этап практикума особенно заинтересовал Шилова: «Много раз приходится, конечно, читать о различных радиоактивных продуктах и о более или менее мимолетном их существовании. Но надо самому промерить и проделать опыты, чтобы получить реальное представление об эфемерных элементах: то, что иногда казалось чуть ли не научной мечтой, становится живым образом. Для примера приведу получение ThD... Природа не наделила его долговечностью, все его существование длится не более десятка минут, но за это время его легко удается отделить и следить в электроскопе за его жизнью и его смертью до последнего вздоха последнего атома. Как легкая мечта зарождается и исчезает он на глазах наблюдателя. Нельзя не испытывать научного волнения от красоты самого явления и красоты опыта» [24, стр. 983].

Главным богатством лаборатории считался запас мезотория, радиотория, актиния и особенно раствор полуграмма радиевой соли. Получение эманации радия было большим событием для всех сотрудников лаборатории. «Собирание производится в знаменитые „ α -rays-tubes“... Это тончайшие стеклянные полые нити, стенки которых пропускают X-лучи. Когда в них заключена эманация радия, они светятся сами и заставляют экран сернистого цинка блестеть, как перо жар-птицы, ярким голубым сиянием неопишуемой красоты» [24, стр. 985—986].

Относительная простота методов исследования радиоактивных веществ в сочетании с изящностью и красотой опытов производила большое впечатление. Шилов вынес из лаборатории Резерфорда много полезного. Помимо четкого представления о направлении работ самого Резерфорда и его лаборатории Николай Александрович получил конкретные сведения о методах работы с радиоактивными веществами. Он отработал практикум, вошел в близкий



Н. А. Шилов с дочерью Мариной

научный контакт с коллективом лаборатории. Интересен был и курс лекций Резерфорда: «Сегодня читал Резерфорд первую лекцию из цикла о строении атома. Ничего не сказал нового, но очень интересно освещение фактов, а главное чувствуется не книга, а живое впечатление, пережитое самим. Читает он просто, без эффектации и не очень живо, только оживляется при описании своих работ» [22, 18.V 1914 г.].

Помимо ежедневной работы в лаборатории, участия в коллоквиумах, посещения лекций Шилов много времени уделяет чтению той научной литературы, которую не мог бы найти в русских библиотеках.

Через полтора месяца после приезда в Манчестер Николай Александрович пишет в Россию: «Я думаю, что взял от лаборатории все наиболее сильные впечатления, что дальше предстоит лишь повторение... Я так много видел, так многому научился и, прямо скажу, так наслаждал-

ся научной работой, что моя жизнь в Манчестере уже оправдала себя и останется ярким воспоминанием» [22, 13.VI 1914]. Увлеченный новыми перспективами, Шилов закупал необходимое оборудование и строил планы собственных исследований. Правда, возможности были не так велики. «Меня вообще начинает смущать мысль, что все, что я делаю здесь,— замечает он,— возможно при запасе радия тысяч на 10—20 рублей. Иначе ничего не сделаешь» [22, 13.VI 1914].

Только в июле начинает поступать заказанное оборудование. «Готов электромагнит, — помечено 6 июля в записной книжке Шилова. — Испытание его. Переноска в лабораторию». Дни опробования закупленных приборов совпали с началом империалистической войны. Николай Александрович успел погрузить оборудование на пароход, но было уже поздно. «Путь в Россию отрезан», — помечает он в записной книжке 3 августа 1914 г. Шилову с семьей удалось вернуться в Россию через Швецию по заминированному морю. Оборудования ждали напрасно — оно погибло в пути по Балтийскому морю.

Война нарушила все планы — нечего было и думать о получении новых средств для оснащения лаборатории. Россия уже жила нуждами военного времени. Однако научный интерес Шилова к новой области науки был так велик, что он все-таки объявляет обещанный ранее публичный курс по радиоактивности*. Несмотря на весьма неблагоприятные условия, «аудитория на 1000 человек не могла вместить всех желающих», — вспоминает слушательница этих лекций Н. М. Ронжина.

* * *

Империалистическая война, помимо всего прочего, сразу дала почувствовать нехватку фармацевтических препаратов и химических реактивов, которые, как правило, импортировались царской Россией. Помощь стране со стороны русских химиков стала первоочередной задачей. Во многих городах, и прежде всего в Петрограде и в Москве, возникли комитеты по организации производства медикаментов и реактивов; их стали вырабатывать в лабораториях многих высших учебных заведений. По всей стране

* Было прочитано четыре лекции; они легли в основу опубликованных несколько позднее двух статей в журнале «Природа» (стр. 72—74).

шел сбор пожертвований в пользу вновь организуемых специальных военных лабораторий. Ведущие русские химики — Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, В. Н. Ипатьев, И. А. Каблуков, А. Е. Чичибабин, Н. Д. Зелинский, В. Г. Хлопин и др. — включаются в исследования военно-химического характера. Шилов окупился в самую гущу этой работы. В сентябре 1914 г. он выступает со статьей, где указывает причины «химического голода» военной России. Бром и йод, столь необходимые фронтовым и тыловым госпиталям, в России не производились, хотя технология их получения очень проста. Природные соединения брома разнообразны и встречаются во многих местах, но месторождения бромкарналита в Стассфурте (Германия) «остаются самым богатым и простым источником получения брома... так что Германия по отношению к бромю имеет значительное преимущество перед другими странами» [25]. Поставщиками йода на мировом рынке помимо Германии были Скандинавские страны и страны Южной Америки. «Казалось бы, — пишет Шилов, — источник сырого йода не зависит от Германии, однако разработка главных месторождений находится в руках немцев. Хотя в Боливии и Перу разработка производится местными предпринимателями, но самые драгоценные залежи находятся в Чили, а вся промышленность и даже общественная жизнь этой страны захвачена немцами» [25, стр. 1088]. Таким образом, в условиях войны Россия не могла получать извне сырье для основных медикаментов. Но еще хуже обстояло дело с калием, добыча которого за последние сорок лет сосредоточилась исключительно в Германии. «Калийный голод, — замечает Шилов, — пожалуй, более страшен, чем йодный или бромный», так как калий «исключительно важен для техники взрывчатых веществ. Каждому мыслящему человеку совершенно ясен вывод: отсутствие отечественной химической промышленности, экономическая зависимость страны — первый шаг к поражению в войне».

В 1915 г. нагрянула еще более страшная беда: немцы применили на фронте удушливые газы против абсолютно незащищенных от химической атаки русских солдат. Это ужасное бедствие требовало самых срочных мер массовой и индивидуальной противохимической защиты солдат. Нужно было немедленно найти эти средства и немедленно организовать их широкое производство. Русские химики

активно и самоотверженно взялись за работу. Видная роль в разработке теории противогаза и в создании противохимической службы в русской армии принадлежит Шилову.

В 1915 г. Московское отделение Русского физико-химического общества поручило разработку способов противогазовой защиты Зелинскому, Шилову и Хлопину. В июне этого года Николай Александрович в Высшем техническом училище готовит отряд студентов для обследования районов газовых атак, отбора проб применяемых немцами газов, исследования этих газов и главное для обучения солдат пользованию средствами защиты, которые, к сожалению, были тогда весьма несовершенными. В Коммерческом институте Шилов создает секцию по исследованию противогазов и мастерскую для их ремонта. Все это делается с присущей Шилову энергией, с полной отдачей сил и времени. Шилов-ученый понимает, что для решения задач противохимической обороны требуются серьезные обстоятельные исследования, требуется время, но Шилов-гражданин страдает от мысли о незащищенности солдат, которые в любой день могут вновь подвергнуться химической атаке.

В действующей армии не было специалистов по противохимической защите; помощь пострадавшим оказывали врачи и санитары. Противогазовой защитой ведало Управление санитарной и эвакуационной службы, где также не было специалистов по этому вопросу. Выход один — нужно ехать на фронт самому, нужно глазами химика и ученого посмотреть, что угрожает солдатам, как оказать им хотя бы временную помощь.

В сентябре 1915 г. Шилов по своей инициативе создает передвижную химическую лабораторию из сотрудников МВТУ и выезжает с ними на Западный фронт. Профессор Н. А. Шилов становится военным химиком: он консультирует штаб фронта и штабы войсковых соединений по вопросам противогазовой борьбы, руководит испытаниями по активному применению химических средств. Он успевает совершать выезды на фронт и обследование частей, проводить научные совещания, давать консультации военным специалистам, создавать лаборатории. В руках Шилова сосредоточиваются нити противохимической службы Западного фронта. 14 декабря 1915 г. его официально утврждают в должности «заведующего по технической

части газового дела при генерал-квартирмейстере штаба Западного фронта».

Из фронтовых наблюдений Шилов делает вывод, что прежде всего нужно повысить моральную стойкость солдат, у которых отравляющие газы вызывали панический страх. Это было вполне понятно Шилову, он сам неоднократно испытывал на себе химические атаки: «Проба подышать немецкой стряпней,— отмечает он в записной книжке 6 января 1916 г.— Ужасно!» Ужасно для химика, имеющего при себе индивидуальные средства защиты. Каково же положение необученных, часто неграмотных солдат? Шилов считает первой задачей отрядов — рассеять страх перед химической атакой, ознакомив солдат со свойствами отравляющих газов и мерами защиты от них.

Возникает единственно правильное решение — провести массовое окуривание солдат. Для осуществления этого нужно было либо создать сеть противохимических отрядов при войсковых частях, либо, что оказалось проще и дешевле, организовать несколько передвижных химических отрядов с лабораториями и их силами обслуживать весь фронт. Не менее важной задачей Шилов считал проверку действенности средств массовой защиты — костров, известковых растворов, аммиака и т. д. Первые же полевые испытания этих средств защиты показали их явную несостоятельность. «Все средства массовой защиты против газов во всяком случае и никаким образом не могут вполне заменить индивидуальную защиту масками или респираторами» [26]. В связи с этим особое значение приобретало детальное обследование предложенных санитарным управлением масок, проверка надежности их защитного действия. По рассказам солдат, маски обладали «коварными» свойствами: они защищали от действия отравляющих газов всего несколько минут, а затем наступало ощущение удушья, еще более сильное, чем в отсутствие маски. Солдаты боялись ими пользоваться.

Как установила лаборатория Шилова, в рецепте пропитки масок, разработанном врачами, содержалась «химическая ошибка». Маски делались из 6—8 слоев марли, пропитанной гипосульфитом, предложенным в качестве «антихлора». При взаимодействии с хлором из гипосульфита образовывались соляная и серная кислоты, которые затем разлагали гипосульфит с выделением сернистого газа. Таким образом, маска несколько минут действитель-



*У вагона фронтовой лаборатории Н. И. Гаврилов,
Н. А. Шилов и Н. А. Церевиных (1916)*

но защищала от хлора, а затем наступало удушье от выделяющегося сернистого газа. Во избежание разложения гипосульфита в раствор надо добавлять соду, нейтрализующую выделяющиеся кислоты и, следовательно, предотвращающую выделение сернистого газа. Работы, начатые в военной химической лаборатории (Л. К. Лепинь, Н. А. Церевитинов, Н. И. Гаврилов, С. А. Вознесенский и др.) были продолжены учеником Шилова по Коммерческому институту Н. А. Изгарышевым. Летом 1915 г. в рецепт пропитки марлевых масок были внесены соответствующие изменения.

Организация подвижных противогазовых отрядов натолкнулась на массу хозяйственных и денежных трудностей. На преодоление их Шилов направил всю свою кипучую энергию. Он добился средств от Всероссийского земского союза для формирования двух, а затем и семи отрядов, входил во все пужды отрядов, связанные с довольствием людей и лошадей, противогазовым снаряжением и оснащением лабораторий, комплектованием мастерских, получением повозок. Для Николая Александровича не существовало мелочей, когда они касались важного дела. Когда-то в лабораториях Москвы он калибровал пипетки для ответственной экспериментальной работы, сейчас он лично проверяет наличие повозок, ломов, калибр гвоздей.

Первый из сформированных отрядов под руководством самого Шилова выехал на фронт 16 февраля 1916 г. В каждом отряде имелись палатка для окуривания, химическая лаборатория и мастерская. Лаборатория отряда Шилова размещалась в трех специально переоборудованных железнодорожных вагонах. Передвижные отряды должны были ознакомиться на местах с противогазовым снаряжением войск, обучить солдат способам массовой и индивидуальной противохимической защиты и, наконец, провести массовое окуривание солдат. Судя по заметкам Шилова в его записных книжках, окуривание проводилось в больших масштабах. «Утром камеры окуривания в Московском полку, — помечено, например, 18 февраля 1916 г., — в 2¹/₂ часа пропустили 2500 человек... 20 февраля. Обкурили 3000 человек». Попутно ставились опыты по изучению свойств, а также направления и скорости распространения удушливых газов. По записным книжкам Шилова первые опыты относятся к февралю 1916 г. «6 февраля. Приготовление опыта. Ужасная погода, одна-

ко удачно. Съехался весь синклит. Выпускали 12 баллопов 1½ мин. Облако правильно ползло. Желтое. Впечатление получалось. Все довольны... 18 февраля. В 3 часа полевой опыт. Несмотря на ветер, очень эффектно. Костры, дымовые шашки. Общий интерес и одобрение».

К этому времени появились первые образцы угольного противогаза, разработанные Н. Д. Зелинским. Эти противогазы должны были заменить не оправдавшие себя маски и другие сомнительные приспособления. Создание угольного противогаза и особенно введение его как основного средства индивидуальной противохимической защиты имеет свою длительную и отчасти грустную историю [27]. Впоследствии Шилов писал: «Снабжение нашей армии противогазами, наполненными так называемым активированным углем, вызвало на местах целый ряд сомнений и вопросов. Попытки разрешить их путем сношений с тыловыми учреждениями вели к длительной переписке и подчас оставались без результата. А между тем дело требовало исключительной спешности. Вот почему пришлось организовать на фронте подвижную лабораторию, задача которой сводилась к посильному разрешению на месте различных вопросов, возникавших в связи с противогазовой службой» [28]. Первые образцы угольного противогаза поступили на фронт летом 1916 г. Это было очень своевременно, так как немцы начали применять новое отравляющее вещество — фосген.

Неудачной частью противогаза оказался шлем: он был неудобен в обращении, сильно затруднял дыхание. Кроме того, довольно часто через несколько дней после газовой атаки наблюдались явления отравления. Этой участи не могли избежать даже те солдаты, которые хорошо умели пользоваться противогазом. Естественно, что первое впечатление о противогазе было неблагоприятным, и в адрес Земского союза пошли телеграммы с фронта с требованием заменить противогаз Зелинского—Кумманта. Как писал Шилов, у него сначала тоже «сложилось отрицательное отношение к этим противогазам. Впоследствии я изменил свое мнение» [27, стр. 137].

Лаборатория Шилова провела огромную работу по испытанию противогазов в боевой обстановке, исследованию свойств поглотителя в зависимости от условий и времени пользования противогазом, условий его хранения. Пробы поглотителя для анализа отбирали сотрудники лаборатории

и очень часто сам Николай Александрович. При этом всегда производился подробный опрос солдат об удобстве противогаза, о самочувствии при пользовании им, о времени эксплуатации противогаза и т. д. Все это дало возможность объективно установить достоинства и недостатки нового противогаза, изучить поглотительные свойства угля, дать конкретные рекомендации по эксплуатации противогазов. Шилов пришел к выводу, что в данный момент маска Зелинского—Кумманта является лучшим индивидуальным средством противогазовой защиты, поэтому не может быть и речи об изъятии ее из обращения. Но недостатки маски, явно проявившиеся в боевой обстановке, требуют немедленного обсуждения и устранения.

В связи с этим в октябре 1916 г. в Петрограде было созвано специальное заседание Главного комитета Всероссийского земского союза, на котором присутствовали видные ученые (Чаплыгин, Зелинский, Шилов, Титов и др.), представители Московской экспериментальной комиссии, Государственной думы и многих других учреждений. На этом заседании Шилов сообщил о результатах испытаний угольного противогаза в обстановке фронта. Основными недостатками противогаза Шилов считал: 1) трудность надевания маски, что часто приводит к разрыву шлема; 2) затруднение дыхания угольной пылью, получающейся при сотрясении и перетирании угля, а также скапливающимися под маской и в коробке продуктами дыхания; 3) сильное запотевание стекол (смазывать стекла глицерином или зеленым мылом в условиях фронта практически невозможно); 4) сжатие резиновым шлемом кровеносных сосудов головы, что вызывает сильную головную боль и делает невозможным длительное пребывание в маске (последние газовые атаки противника были длительными, до 4 часов). Для устранения этих недостатков Шилов предложил снабдить шлем выдыхательным клапаном, делать шлемы из более прочного материала и больших размеров, рассчитывать противогаз на 6 часов непрерывной работы. И наконец самое главное — каждый образец противогаза испытывать не только в лаборатории, но и на фронте, так как лишь в последнем случае можно достоверно оценить его качества. Этот пункт, кажущийся таким естественным, вызвал, однако, разногласия и обиды. Ученые, проводящие испытания противогазов в лабораториях, увидели в этом недоверие к своим результатам. Да и

вообще их несколько раздражала горячность и непреклонность, с какой Шилов высказывал свои суждения об угольном противогазе. Но горячность Николая Александровича имела основания: он видел погибших солдат, солдат, задыхавшихся в неудобных шлемах, потерявших ориентировку в запотевших масках; он разговаривал с солдатами, уже не верившими, что их спасут от страшных газов. Шилов привез на совещание горе солдат, он говорил от их имени. Спокойствие тыловых исследователей приводило Шилова в негодование, давало ему моральное право выступать нелицеприятно, не взирая на авторитеты; он выступил даже против своего уважаемого учителя Н. Д. Зелинского. Спор был резким и горячим.

Шилова поддержали Н. С. Усов и Л. И. Свержевский. Усов подтвердил, что «все, о чем говорил проф. Н. А. Шилов, ему приходилось слышать на фронте», а Свержевский признал, что сообщение Шилова «произвело на него гнетущее впечатление: армия, которая подвержена газовым атакам, просит заменить имеющиеся противогазы другими. В сущности Шилов подтвердил еще раз мнение Московской экспериментальной комиссии» [27, стр. 136]. Однако доктор Д. Л. Глинский и Н. Д. Зелинский не считали фронтовые испытания противогазов необходимыми: «Если респиратор выдерживает в камере, то почему он не выдержит в поле», и вообще «фронт здесь ни при чем». Естественно, что такие замечания вызвали резкий отпор со стороны Шилова — очевидца военных действий и газовых атак.

Совещание пришло к заключению, что противогаз Зелинского — Кумманта — лучшее средство индивидуальной защиты и что дыхание может быть облегчено с помощью клапана. Окончательное решение оставили за генералом В. Н. Ипатьевым. Шилов приложил к решению совещания свое письмо на имя председателя А. А. Титова. В письме он изложил и обосновал свои соображения относительно противогаса Кумманта — Зелинского.

Приведем только те выдержки из письма Шилова, которые не повторяют приведенного выше его выступления на совещании: «Нередко высказывается мнение, что недостатки маски Кумманта — Зелинского могут быть устранены правильным обучением войск их употреблению. Я вполне разделяю мнение о важности и необходимости серьезной постановки дела обучения войск пользованию

масками; моя деятельность на фронте была направлена главным образом на пропаганду этой идеи и проведение ее в жизнь... Однако, по моему мнению, никакое обучение или тренировка, доступные в условиях фронта для солдата среднего уровня, не в силах устранить всех дефектов маски Кумманта — Зелинского, присущих самой ее конструкции... Я не могу согласиться с мыслью, высказанной некоторыми людьми на совещании 1 октября, а именно: что в деле выбора маски решающее значение должны иметь лабораторные опыты, что «фронт тут ни при чем» и что он «должен приспособиться к одобренному в тылу образцу...» Мне кажется напротив, что идея всякой противогазовой маски, добытая и проверенная лабораторным путем и вылившаяся в конкретную форму, должна затем быть согласована с требованиями жизни и подвергнута массовому опыту именно на фронте, в полевой обстановке, наиболее близкой к условиям реальной газовой атаки... При этом необходимы не только опыты в газовых камерах, но также и упражнение в передвижениях, стрельбе и других военных приемах с надежными респираторами. Такие опыты с масками Кумманта — Зелинского мною организовывались не раз и, на мой взгляд, дали не вполне удовлетворительные результаты... Запросы фронта должны быть приняты во внимание также в смысле эволюции самой газовой атаки. Немцы, рассчитывая прежде всего на ее неожиданность и вызванное ею замешательство, по-видимому, сознательно и постоянно изменяют приемы выпуска газа: его состав, выбор места, метеорологические условия, продолжительность атаки и проч. Эти изменения не позволяют видеть и в противогазовой маске нечто раз навсегда установленное и неподвижное, но заставляют, напротив, прислушиваться к голосу практики и не бояться критики и возражений... Все эти соображения приводят меня к следующим определенным выводам. За неимением лучшего образца в данный момент не может быть и речи об изъятии масок Кумманта — Зелинского из обращения в армии или о прекращении их производства и дальнейшей доставки на фронт... Но необходимо спешно и немедленно принять меры к выяснению некоторых вопросов в связи с практическим применением масок Кумманта — Зелинского и к их усовершенствованию.

Шилов особенно подчеркивал, что «маска Кумманта — Зелинского чрезвычайно неудобна для командного состава»

ва, ибо она мешает громкой речи и энергичным движениям» [29].

Среди членов Земского союза разгорелись бурные дебаты, победа над большинством тыловых чиновников далась нелегко и пришла нескоро. 22 ноября 1916 г. Шилов записывает у себя в книжке: «Заседание в Земсоюзе. Совет и любовь. Прочно ли?» И действительно, 27 декабря уже записано: «Окончательный разрыв с Земсоюзом». Шилов не поступился своим мнением и занял непреклонную позицию, которая разделялась и некоторыми другими учеными. Факты все больше подтверждали справедливость требований фронтовых химиков, и 9 января 1917 г. Шилов записывает: «Заседание. Бурно! Земсоюз бьет отбой и поджал хвост. Мерзавцы и хамы».

Публичные горячие выступления на заседаниях, бурные споры на официальных совещаниях в Земском союзе принесли пользу — исследовательская и конструкторская работа над угольным противоголом приобрела более широкий размах. В 1916—1917 гг. предложено несколько новых образцов, которые по сути дела представляли собой усовершенствованный противоголом Зелинского—Кумманта, где явно учитывались предложения Шилова (две камеры в коробке с углем, клапанное распределение дыхания, изменение состава шихты, введение химических поглотителей, шлемофоны, новая форма шлема и т. д.). Новые образцы противоголов всесторонне изучались в передвижной лаборатории Шилова. Выяснилось, что при перевозке противоголов вслед за передвигающимися войсковыми частями уголь измельчается, образуется угольная пыль и противоголы приходят в негодность. Следовательно, необходимы контроль и ремонт противоголов в полевых условиях. «Не успели еще мы на Юго-западном фронте задуматься над этой новой потребностью,— вспоминает Б. М. Беркенгейм,— как в одно прекрасное утро, как метеор, появляется на Юго-западном фронте, сначала в Киеве, а затем в Каменец-Подольске в штабе генерала Брусилова и, наконец, в Черновицах Н. А. Шилов. Он с Западного фронта приехал на Юго-западный фронт с тем, чтобы организовать мастерскую по ремонту противоголов. Мастерская в Черновицах была организована при участии Л. К. Лепинь по инициативе Шилова» [3, стр. 237].

Шилов продолжает кипучую деятельность — выезжает на фронт, организует мастерские, решает целый ряд орга-

низационных и даже военных вопросов. Но все больше внимания уделяет он серьезным исследованиям явления адсорбции газов на угле. «Интенсивная работа, — помечено в записной книжке 30 декабря 1916 — 8 января 1917 гг., — выяснение понятия о динамической и удельной активности. Несколько раз отравились. Сдано 7 докладов». И далее: «Февраль прошел в регулярной и интенсивной работе в лаборатории».

Февральская революция 1917 г. застала Шилова на фронте. Ожидая, как и все, окончания войны, центр тяжести всей своей работы Николай Александрович временно перенес в передвижную лабораторию. Но время шло, а война продолжалась. Более того, временное правительство во главе с Керенским выдвинуло лозунг «Война до победного конца». Судя по заметкам в записной книжке, Шилов весьма критически относился к главе нового правительства: «Приезд Керенского. Митинг в кинематографе. С Керенским больше бабье, шляпы и писаря» (12 мая 1917 г.). Очевидно, в это время происходило соответствующее изменение командного состава армии: штаб возглавили люди, с которыми Шилов не нашел контакта. «Чувствую себя лишним. Решил уходить в отставку», — записывает он 17 августа 1917 г.

Испытания противогазов и изучение свойств активированного угля во фронтовой обстановке были вызваны вначале чисто практическими обстоятельствами. Но в лаборатории Шилова они быстро приобрели характер широких научных исследований. «Хотя работа во фронтовой лаборатории носила, конечно, практический характер, однако, чтобы уяснить себе те или иные практические задачи, приходилось нередко заглядывать более глубоко в сущность явлений адсорбции газов углем. Поэтому некоторые из поставленных нами опытов, — скромно замечает Шилов, — заходили в область теории» [28, стр. 2].

Результаты работ, проведенных в содружестве с энтузиастами-учениками и сотрудниками во фронтовой лаборатории, которая размещалась всего в трех железнодорожных вагонах и располагала весьма скромным оборудованием, Шилов изложил в 22 отчетах. Эти отчеты представляют собой настоящие научные труды — все результаты обоснованы теоретически, базируются на большом фактическом материале, обработаны математически и статистически, приводят к практически важным выводам. Не удивительно,



Н. А. Шилов (1915)

что эти отчеты стали основой многих работ по противохимической защите, явились серьезным вкладом в учение об адсорбции.

Прежде всего было установлено, что общепринятый статический метод оценки активности угля по его хлоремкости (максимальное количество хлора, поглощаемое вековой единицей угля) не определяет защитных свойств противогаса в условиях реальной газовой атаки. При дыхании малые количества хлора, присутствующие в воздухе, проходят через угольный слой противогаса с большой скоростью, что существенно сказывается на поглотительной способности угля. В связи с этим Шилов пришел к важному выводу о необходимости проводить оценку защитного действия противогаса (слоя угля) в динамических условиях. В 1917 г. им была предложена соответствующая методика. «Методика исследования угля в трубках, по проф. Н. А. Шилову, получила широкое применение не только в работах фронтальной лаборатории, но и явилась прототипом всех общепринятых ныне методов» [30].

Обогатив свой арсенал относительно точным методом оценки свойств угля, лаборатория занялась изучением влияния различных факторов (влаги, концентрации хлора, скорости газоздушнoй смеси, зернения угля и стадии его активации) на время его защитного действия. На основе этих исследований были сформулированы основные положения теории действия противогаса; здесь нашла свое начало и теория механизма адсорбции газов углем из тока воздуха (стр. 105). Важнейший практический вывод исследований состоял «в обосновании неизменности динамической активности собственно угля со временем в отличие от хлоремкости, которая существенно снижалась в процессе эксплуатации противогаса. Это позволило рекомендовать удлинённые сроки пользования противогасами до смены и применение угля из раснаряженных противогазов в починочных мастерских для вторичного снаряжения» [30, стр. 253]. Интерес к проблеме динамической активности углей Шилов сохранил надолго. В последующие годы он развернул эти исследования в лабораториях Коммерческого института и Высшего технического училища.

Работа Николая Александровича в фронтные годы была чрезвычайно плодотворной. Свой талант ученого и организатора он отдал решению важнейшей проблемы — защите войск от отравляющих газов. Если вспомнить, ка-

кими ограниченными средствами он располагал при этом, какие препятствия ему приходилось преодолевать, можно понять, сколько энтузиазма, любви и знаний было вложено в это дело. Военные специалисты справедливо считают, что «химическая служба русской армии очень многим обязана непосредственной деятельности Н. А. Шилова по противогазовой борьбе в войсках» [26, стр. 255]. Деятельность Шилова во время войны — это пример истинного понимания долга ученого и гуманных задач науки.

* * *

Великая социалистическая революция 1917 г. положила копец кровопролитной войне. Россия вышла из войны голодная, разрушенная, истекающая кровью. Не было хлеба, топлива, электричества; стоял транспорт, замерли фабрики и заводы. Привычный уклад жизни был нарушен, особенно близко это коснулось людей умственного труда. В большинстве своем обеспеченные люди, ученые тяжело переживали послевоенную разруху и экономические трудности. Ломка привычных устоев жизни сопровождалась у слабых людей ломкой мировоззрения и приводила часто к поспешным ложным выводам. Часть ученых примкнула к откровенным саботажникам, часть эмигрировала за границу, некоторые просто выжидали.

Трудно было и Шилову. Интеллигент, в прошлом богатый человек, он не привык к бытовому неустройству, к лишениям. Но Николай Александрович оценивал происходящее более высокими категориями, чем личное благополучие. Как честный человек, он не мог не понимать справедливости великих событий. Близко столкнувшись в военные годы с бюрократической царской машиной, с глубоким социальным неравенством солдат и офицерства, Шилов воочию увидел тяжелую и несправную жизнь солдат, лишний раз убедился, что «не всем живется весело, вольготно на Руси». Любовь к родине, к науке, гражданская честность определили позиции лучших ученых России. Они сразу и безоговорочно стали на сторону Советской власти. Так поступил учитель Шилова — К. А. Тимирязев, всю жизнь служивший для своих учеников примером ученого и гражданина. Активными участниками создания новой промышленности, науки, высшей школы стали близкие знакомые и коллеги Шилова — И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев и многие другие. Ни на один

день не оставил своих лабораторий и Шилов. «Несмотря на дальность расстояния и постоянные затруднения с транспортом, — вспоминает Ронжина, — Николай Александрович регулярно приезжал к нам. Работа очень нам помогала бодро и даже жизнерадостно переносить суровые условия жизни в институте и дома. Талантливые и динамичные искания Николая Александровича в решении поставленных им задач захватывали нас настолько, что сильно менялось все восприятие жизни вообще и преодоление жизненных трудностей теряло свою остроту» [31].

О своих трудностях Шилов никогда не говорил, но был очень внимателен к жизни учеников и сотрудников. Случайно узнав, что одна из его сотрудниц не получит дров на зиму, так как ее семья не могла участвовать в разборке деревянного дома, где работали только мужчины, Николай Александрович возмутился, что ему не сказали об этом. «И на другой день, вооруженный ломом, Николай Александрович в 7 часов утра уже ломал дом. Отработав несколько дней, он получил заработанную им часть топлива и весело сказал благодарной и смущенной сотруднице: „Ну вот, теперь ваша печка будет гореть до весны!“ В то же время нам было достоверно известно, что он и его семья также не имели топлива, но поделиться с ним хотя бы частью этого сокровища было невозможно» [31].

Жизнь постепенно налаживалась. В аудитории высших учебных заведений шла сельская и рабочая молодежь, плохо подготовленная, но страстно хотевшая учиться. Николай Александрович почувствовал эту жажду знаний и уделял много внимания новому контингенту студенчества; живо интересовался запросами новых слушателей, представители которых участвовали в заседаниях руководимой им кафедры.

Научные интересы Шилова сосредоточивались в эти годы на изучении явлений адсорбции, главным образом адсорбции электролитов из растворов. Эти исследования были непосредственно связаны с предыдущими работами по адсорбции газов на угле. Переход к более сложным системам привел к необходимости учитывать те факторы, которые не играли столь существенной роли при адсорбции газов на угле. Изучаемые системы состояли уже минимум из трех компонентов — адсорбента, адсорбирующегося вещества и растворителя, причем последний не был индифферентным, а оказывал существенное влияние на поведе-

ние адсорбирующегося вещества. Работы были поставлены очень широко: изучались электролиты (слабые и сильные, органической и неорганической природы), их смеси, различные растворители, разные типы адсорбентов. Предполагалось также «расширить круг наблюдений, включив в число исследованных явлений не только явления, родственные адсорбции, но и вообще совершающиеся в растворах электролитов» [32].

Поставленная задача была весьма сложной, так как теория адсорбционных процессов только начинала разрабатываться; неясными оставались сама природа адсорбции и ее закономерности. Иностранные журналы с новыми публикациями зарубежных ученых в нашу страну в те годы не поступали. Но, несмотря на это, работы Шилова приобретали все больший размах и глубину и привели к важным теоретическим представлениям.

Результаты исследований самого Шилова и представителей его тогда уже многочисленной школы докладывались на различных коллоквиумах и особенно часто на заседаниях Физико-химического общества им. М. В. Ломоносова. Общество было организовано в 1917 г. по инициативе преподавателей и студентов старших курсов бывшего Коммерческого института. Оно работало в здании этого института сначала под председательством Г. П. Воронкова, а с 1921 г. — Н. А. Шилова. Николай Александрович был подлинным вдохновителем этого общества и постоянным участником всех его начинаний. Заседания общества проходили не реже одного раза в месяц и неизменно привлекали многочисленную аудиторию. Тематика докладов была связана главным образом с отдельными проблемами физической и коллоидной химии; эти отрасли химии переживали тогда бурный расцвет. Актуальность проблем и научный энтузиазм докладчиков (Изгарышев, Ильин, Лепинь, Наумов, Рабинович, Ребиндер, Раковский, Звягинцев, Семенченко, Тимирязев, Шилов, Чепелевецкий, Фрумкин и др.) превращали заседания в долгие и интересные дискуссии. Большой заслугой общества явилось издание «Вестника Ломоносовского физико-химического общества». За 1919—1921 гг. вышло всего пять выпусков этого издания, но оно сыграло важную роль, так как в эти годы в Москве было единственным химическим журналом; журнал Русского физико-химического общества или вообще не выходил, или не поступал из Петрограда.

Уже в эти годы Шилов стремился к восстановлению научных связей с зарубежными учеными. Весной 1919 г. он послал одну из своих статей, обобщающих материал по изучению адсорбции, знаменитому шведскому физико-химику Аррениусу, сопроводив ее следующим письмом.

«Глубокоуважаемый профессор!

Разрешите мне обратиться к вам с большой просьбой. Посылаю вам свою работу и прошу, если вы ее найдете интересной, поместить ее в каком-нибудь специальном журнале. Мне было бы очень приятно, если бы вы нашли возможным опубликовать работу в «Verhandlungen des Nobels — Instituts». Если же это неосуществимо, то я предоставляю вам выбор журнала, причем не исключен, может быть, и «Zeitschrift für physikalische Chemie». Вы можете решить это сами легче, чем я, ибо мы в Москве при нынешних обстоятельствах не имеем никакого представления об Европе.

Меня очень порадовало бы, если бы вы были так любезны и сообщили мне через посредство датского консульства в Москве ваше решение относительно моей работы. Если вы пожелаете присоединить к этому несколько строчек, выражающих ваше мнение о моей работе, то я был бы обязан вам искренней и сердечной благодарностью, потому что мы здесь уже долгое время совсем оторваны от учебного мира, не получаем специальных журналов и не имеем возможности слышать компетентную критику и обмениваться научными мыслями.

Я шлю вам искренний привет и в надежде, что вы не найдете мою просьбу неуместной, остаюсь в ожидании вашего благосклонного ответа.

С глубоким уважением

профессор *Николай Шилов* [33].

Аррениус, всегда внимательно относившийся к работам русских ученых, высоко оценил статью Шилова и рекомендовал ее к опубликованию в «Zeitschrift für physikalische Chemie». «Только недавно и косвенным путем,— писал Шилов в следующем письме,— я узнал, что моя статья об адсорбции уже несколько месяцев назад помещена в „Zeitschrift für physikalische Chemie“. Разрешите принести вам самую сердечную благодарность за любезное участие и продвижение моей рукописи. Так как мы до сих пор не имеем регулярной связи с научным миром, то вся-

кая возможность подать и получить признак жизни представляется особенно приятной [33, 3. II 1921].

В эти же годы (1919—1921) по инициативе московских профессоров — Шилова, Гулевича и Каблукова — создается Российский Научно-исследовательский химический институт. Шилов, как всегда, отнесся с энтузиазмом к этому начинанию. Сохранилась одна из его докладных записок в комиссию по организации этого института.

В научный отдел КНП, в комиссию по организации научно-химического института в Москве

В дополнение к представленным мною ранее соображениям теоретического характера о желательности исследования химии молекулярных сил, в связи с вопросами адсорбции и распределения в различных фазах вообще, считаю необходимым пояснить также и практический интерес такого рода исследований.

За последнее время техника окончательно признала тот факт, что для правильной постановки химической промышленности в стране, кроме экономного и рационального использования вещества и энергии, необходимо также рациональное использование времени. Технические процессы должны быть достаточно быстрыми, чтобы достигать своего назначения. В качестве ускорителей химических процессов серьезного внимания заслуживают так называемые катализаторы, не только ускоряющие, но иногда и направляющие процессы в определенную, желательную сторону. Было время, когда роль катализаторов была почти таинственной и во всяком случае непонятной. Но в настоящее время почва для научного исследования явлений катализа достаточно подготовлена и многое уже становится более или менее ясным.

Катализ распадается, как известно, на две области — процессы в однородной и разнородной среде. Для техники особенно важны процессы второго рода. Именно эти процессы тесно связаны с вопросами поглощения веществ в пористых и мелкоизмельченных телах, ибо такие тела суть могущественные катализаторы, главным образом для газовых реакций. Между тем поглощение веществ в твердых телах есть та область, которая имеет ближайшее отношение к действию молекулярных сил (непосредственно или в виде капиллярных сил поверхности). Таким образом, изучение поглощения веществ в твердых телах и во-

обще молекулярных сил даст возможность подойти к практически важному вопросу о каталитических явлениях. До сих пор они исследовались отдельно, с одной стороны, действие катализаторов, с другой,— явления адсорбции, т. е. поглощение различными твердыми телами.

В настоящее время уже намечается слияние этих двух вопросов. Есть, впрочем, область, где это слияние произошло уже давно и вполне осознано; это — область биологической химии, которая дала громадный материал по вопросу о ферментах коллоидного характера. В последнее время в Германии начали появляться также работы по катализу, непосредственно связанные с вопросами об адсорбции и о молекулярных силах (школа Фрейндлиха и особенно школа Бредига). Но область эта далеко еще не использована и представляет громадный интерес как теоретический, так и практический.

Н. Шилов» [34]

В институте были созданы три отделения: неорганической химии (под руководством Каблукова), органической и биологической химии (под руководством Гулевича) и физической химии (под руководством Шилова); возглавлял институт В. С. Гулевич. Собственного помещения институт не имел: сотрудники находились на местах своей прежней работы, существовала только канцелярия с техническим персоналом. Заседания ученого совета происходили в Московском университете. Без штатов, без помещения, без собственных средств институт не мог долго просуществовать, и действительно, довольно скоро он вошел в ассоциацию научно-исследовательских институтов при физико-математическом факультете Московского университета. От института остались только название и труды, которые он выпускал с 1925 по 1928 г. В этих трудах опубликованы многие работы Шилова и его сотрудников.

В июне 1923 г. в Утрехте был созван Интернациональный научный конгресс — первый после империалистической войны. В его работе приняли участие представители Дании, Германии, Англии, Италии, Австрии, Швеции, Чехословакии, Америки. Представителем Советской России был Н. А. Шилов.

Стремление к восстановлению научных интернациональных связей было единодушным. Его разделяли и рус-

ские химики. «Хотелось бы надеяться,— писал М. А. Блох,— что небольшой Утрехтский конгресс, собравший главным образом химиков, прежде лично между собой знакомых, не останется единичным случаем, а послужит толчком к возобновлению тех интернациональных съездов в крупном масштабе, которые устраивались до войны... и необходимость которых в настоящее время несомненно еще большая, чем прежде» [35].

В 1928 г. Шилов едет в Гаагу на 9 Интернациональную конференцию, а затем в Германию. Эти поездки имели целью, помимо прочего, познакомить химиков других стран с теорией атеросклероза, которую Шилов разрабатывал в последние годы. Работы по химизму склероза (по выяснению причин, физико-химической сущности этого заболевания и по созданию лекарственных препаратов против склероза) очень увлекали Николая Александровича. Он проводил их в содружестве с врачами, принимая участие в клинических опытах. Лекарственные средства, предложенные Шиловым,— гиперсол и йодгиперсол, были признаны врачами и долгое время употреблялись в медицинской практике.

«Гиперсол (гипертонический раствор по Майкову — Шилову) при полном отсутствии „рекламы“, — писал Шилов,— и даже просто правильной информации довольно быстро — за несколько лет — успел завоевать себе симпатии пациентов и найти защитников среди многих врачей, иногда даже прежних противников этого метода. Нельзя объяснять этот успех своего рода „модой“, которая всегда связана с рекламой,— а ее как раз и не было,— или искать причины его в психическом эффекте, так как теперь уже многолетние клинические наблюдения с определенностью указывают на вполне объективные результаты применения гиперсола» [36].

«Необычайная сенсация! — писал Шилов, собираясь в Гаагу.— В среду мы улетаем на аэроплане... Почему собрался... рассказать подробно трудно, но главное — это желание сделать доклад о новой теории склероза, которую сформулировал в последнее время» [37]. «От Москвы до Берлина,— пишет он в следующем письме,— я летел в аэроплане... Полет был исключительно удачен и доставил нам всем несказанное удовольствие и неизгладимое впечатление. Особенно красив был ночной подлет к Берлину и спуск смелым виражем среди моря огней и домов на обозначен-

ную яркими сигнальными огнями площадку. Неопишуемая красота! В Берлине я пробыл дней пять...

Съезд имеет главным образом организационный характер и подготавливает будущий конгресс в Мадриде в 1932 г. Участвуют только члены Международного союза по химии и немногие приглашенные лица (в том числе и я, из русских еще Ипатьев и Чичибабин). Время проходит в нескольких комиссиях по поводу номенклатуры, констант, обозначений, эталонов. Научных докладов обзорного характера всего только два: Кройт читал обзор по коллоидной химии — очень элементарно — и какой-то органик рассказывал о многоядерных соединениях... Приятно было встретиться со многими знакомыми лицами, которых я знаю по предыдущему съезду в Утрехте. Голландцы отнеслись ко мне удивительно любезно, особенно Кройт. Должен признать, что от многих коллег на съезде я услышал теплые слова и даже получил приглашение на заседание Faraday Society в сентябре, но, к сожалению, все они говорили со мной о моих прежних работах по сопряженным реакциям. (Особенно интересовались ими Банкрофт из Америки, Лаури из Англии и Райндерс из Голландии.) * Мне немножко было обидно за последние работы» [37, от 20.VII 1928, Гаага].

Тематика докладов в Гааге и сам характер конференции не позволили Шилову выступить с докладом по новой теории склероза. Он пришел к выводу, что в такой ситуации «более полезно побеседовать серьезно с отдельными специалистами, чем сделать беглый доклад» [37, 10.VIII 1928, Bad Deynhausen].

В 1929 г. Шилов ездил в Германию с целью заключить соглашение с одной из фирм на изготовление препарата «Гиперсол». В эту поездку он вновь встретился с Лютером. «Вечером был у проф. Лютера. Тоже своего рода экзамен. Конечно, я ему говорил, — да и он ждал этого, — о своей теории склероза и гиперсоле. Проговорили два часа. Полная победа. Мысль мою понял, оценил, но сдался не сразу. Много возражал сначала, расспрашивал подробно, интересовался деталями... Результат разговора с Лютером меня так ободрил и порадовал» [22, 21.I 1929]. По вопросам

* О широкой известности работ Шилова по сопряженным реакциям окисления свидетельствуют его слова в письме домой: «Тронул меня очень один итальянец. Как узнал мою фамилию, прямо-таки завопил: „Лютер и Шилов!“» [22, 18 июля 1928, Гаага].

теории склероза Шилов переписывался со многими зарубежными учеными.

Двадцатые годы отмечены активным участием Николая Александровича в научной жизни страны, в подготовке кадров советских химиков. Столь щедрая отдача сил не могла не вызвать большого уважения и любви к Шилову у сотрудников и коллег и прежде всего у молодежи. По инициативе студенчества Николай Александрович был выдвинут кандидатом в депутаты Московского совета. Глубоко тронутый таким доверием, он произнес в ответ горячую и взволнованную речь. Николай Александрович высказал мысль о том, что профессоров и студентов должны объединять два чувства — надежда и вера. Профессор, войдя на кафедру, с надеждой смотрит на аудиторию; он верит, что студенты воспримут все то, что ему, их учителю, так хотелось бы щедро отдать людям. Но и профессор должен видеть в устремленных на него глазах веру в то, что студенты услышат именно те слова, за которыми они пришли. Этот контакт, эта взаимная вера друг в друга составляют тот фундамент, на котором будет возведено здание будущих знаний. Аудитория ответила громом аплодисментов.

Николай Александрович очень серьезно и добросовестно относился к обязанностям депутата. При райсовете Замоскворецкого района он работал в комиссии по профессиональному образованию два созыва Советов.

В 1926 г. исполнилось 30 лет научной и педагогической деятельности Николая Александровича и было решено торжественно отпраздновать этот юбилей. Он состоялся в Доме ученых 16 октября 1926 г. Были приглашены близкие и друзья Николая Александровича, его учителя — Н. Д. Зелинский и И. А. Каблуков. Юбиляр и гости были встречены джазом. «Исполнение на рояле фокстрота сопровождалось мелодичным звучанием химической посуды. Джаз имел большой успех. После сердечных поздравлений, торжественных речей и ужина Шилов произнес ответное слово, в котором с присущей ему скромностью почти ничего не сказал о себе, но «к каждому из нас, — вспоминает Ронжина, — он обратил несколько слов, отметив место каждого в его деятельности и сердце. После ужина ученики и друзья поставили шараду, заключительной частью которой... была танцевальная пантомима „Сон алхимика“, долженствующая выразить и разъяснить взаимоотношения ком-

понентов реакции окисления щавелевой кислоты марганцовокислым калием в присутствии закиси марганца... Но гвоздем всего нашего творчества в этот вечер явился подарок, который был нами сделан юбиляру. Мы преподнесли ему „Периодическую систему химических элементов“, в четырнадцати клетках которой символы элементов были заклеены портретом кого-либо из нас, его учеников. При вручении подарка Б. М. Беркенгеймом были сделаны некоторые пояснения о размещении портретов. В основе этого лежала главным образом шутливая мысль: сходство характера оригинала портрета со свойствами элемента, место которого заняла фотография. По этому признаку портрет самого Николая Александровича по единогласному решению его учеников был помещен на место радия. Реакция его на подарок была самая восторженная. Он на следующий же день заказал фотографу переснять подаренную таблицу... и подарил ее каждому из нас со своею надписью.

Вечер прошел исключительно весело и сердечно. Уходя, Н. Д. Зелинский благодарил устроителей за доставленное удовольствие, сказав, что не только химики, но даже вообще Москва никогда не видела такого юбилея, а И. А. Каблуков отметил, что он за этот вечер помолодел и после некоторой короткой задумчивой паузы определил: на 25 лет!» [31].

Шилов был полон сил, энергии и планов; казалось, его кипучая энергия все возрастала. И вдруг летом 1930 г. из Гагры пришла трагическая весть — во время летнего отпуска Николай Александрович внезапно скончался от приступа грудной жабы.

Гроб был доставлен в Москву. Горькая весть молниеносно облетела город. Было много цветов, венков, торжественно и горестно звучали реквиемы...

Похоронен Шилов на Новодевичьем кладбище.

Друзья и ученики Н. А. Шилова с благодарностью и любовью чтут его память не только как крупного ученого и педагога, но и как человека благородной и щедрой души. Он отдавал все, что мог. «Я никогда, — вспоминает один из его учеников, — ни при каких условиях, ни в какой компании не слышал из его уст чего-либо недоброкачественного, недостойного его... Шилов был не только ученым, профессором, химиком, учителем, он был ярким представителем прекрасной ветви русской интеллигенции» [3, стр. 238].

II

ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

«ПРЕПОДАВАТЕЛЬ ДОЛЖЕН ОТНОСИТЬСЯ К ПРЕДМЕТУ КАК ХУДОЖНИК, А НЕ КАК ФОТОГРАФ».

К. А. Тимирязев

Впервые десятилетия XX в. Шилов завоевал в Москве славу блестящего лектора. На его лекции съезжались слушатели со всех концов города, аудитория часто оказывалась переполненной. Лекции Николая Александровича стали событием, своеобразной «химической достопримечательностью» Москвы; каждый интересующийся химией стремился побывать на его лекциях.

Своими учителями в области преподавания Шилов считал К. А. Тимирязева и А. А. Эйхенвальда, много ценного приобрел он от этих ученых. Манера преподавания Тимирязева и Эйхенвальда была неодинаковой. Первый читал лекции без внешних эффектов, без продуманных заранее красивых аналогий и обобщений. Но его научная страсть, глубокие и широкие знания, гражданская честность, революционная настроенность покоряли молодую аудиторию. Молодежь видела в этом старом ботанике своего идейного вождя. Глубокую веру в силу науки, страстную заинтересованность в вопросах, излагаемых в аудитории, заимствовал Шилов у своего учителя; увлеченность лекциями Тимирязева в свое время едва не побудила молодого ученого стать ботаником.

Эйхенвальд был лектором несколько иного склада. На его лекции в Институт путей сообщения Шилов ездил, уже читая курс сам. Здесь можно было научиться, как лучше подать материал, в какой последовательности и с какими демонстрациями. В этом отношении профессор Эйхенвальд был настоящим мастером лекторского слова,

и Шилов впоследствии рассказывал, что считает его своим учителем в области лекторского искусства. Но, конечно, не только замечательные учителя определили успех лекций Николая Александровича. Тимирязева и Эйхенвальда слушали многие, но далеко не все стали знаменитыми лекторами. Личные данные Шилова сыграли здесь первостепенную роль. Он владел даром слова, был прирожденным лектором — эрудированным, глубоко любящим и знающим свое дело. Материал подавался аудитории последовательно, логично и одновременно живо и увлекательно. Шилов умел преподнести самый трудный раздел доступно и ясно, но строго научно, без всякого налета примитивности. Он поднимал слушателей до высот последних достижений науки, объясняя на примерах новых открытий перспективы и пути развития химии.

Студенты видели в Шилове не только широко эрудированного химика и талантливого лектора, но и человека высоких нравственных качеств. Отсюда понятно их восторженное отношение к своему профессору, ведь «без души и помыслов высоких живых путей от сердца к сердцу нет» (Гете). Живые нити между лектором и аудиторией, незримые, но прочные, устанавливались уже на первых лекциях Шилова.

Успеху Шилова как лектора способствовали и его красивая внешность, его собранность и элегантность. Молодой профессор (без традиционной бороды и усов) в черном сюртуке, с изящными движениями, сразу же обратил на себя внимание студентов. Сначала с чисто внешней стороны: «вы видели нашего нового профессора? Он какой-то особенный, настоящий артист!» Очень скоро молодежь пришла к единогласному выводу: читает замечательно. А сколько интересных опытов! «Бросьте сидеть в лаборатории, идемте на лекцию Шилова! — приглашали нас, третьекурсников, младшие товарищи» [1].

Неорганическая химия воспринималась раньше как один из обязательных предметов с трудным экзаменом, теперь она казалась самой интересной, самой нужной и самой важной. «Он был блестящим пропагандистом современных ему новейших идей в химии,— вспоминает К. В. Астахов.— С последними достижениями химической науки он знакомил даже студентов первого курса, и свой лекционный курс менял каждый год в соответствии с вновь появившимися исследованиями». Особенно высоко

ценил Шилов открытие Д. И. Менделеева. Лекции по периодическому закону были любимым разделом курса Николая Александровича. «Вся речь лектора была проникнута той внутренней динамикой мысли и творчества, которая имеет неотразимую власть над человеческим сознанием и увлекает за собой» [1].

Шилов-педагог был очень строг к себе, он никогда не говорил красивых, но пустых фраз, не заигрывал с аудиторией. «С кафедры,— вспоминает Б. М. Беркенгейм,— никто никогда не слышал от него никаких низких анекдотов, дешевых острот... Кто слушал популярные лекции Шилова... тот никогда не забудет того бодрящего, поднимающего дух впечатления, которое эти лекции производили на аудиторию. Молодежь уходила с этих лекций, как бы насладившись 'бокалом искристого шампанского... Шилов был подлинным вдохновенным мастером научной лекции» [2].

Перед каждой лекцией Николай Александрович был сосредоточен, не любил посторонних разговоров, просил не обращаться к нему ни с какими вопросами. Вспоминая, какое впечатление в юности производили на него удачные лекционные опыты, как тщательно отбирал их его учитель Зелинский и как эффектно были опыты Эйхенвальда, Шилов исключительно серьезно относился к своим лекционным демонстрациям. Он считал, что удачно поставленный опыт надолго останется в памяти студентов, поможет усвоить соответствующий раздел курса. Демонстрации на лекциях Шилова были точны и даже красивы. Кто из его слушателей не вспомнит лекции о кислороде, когда, демонстрируя замораживающее действие жидкого кислорода, Николай Александрович изящным жестом бросал в аудиторию замороженные красные розы! (Лекционным ассистентом Шилова был П. В. Воробьев.)

Свою педагогическую деятельность Шилов начал вскоре после защиты магистерской диссертации, когда он был зачислен приват-доцентом Московского университета по кафедре химии. В 1906 г. он уже читает курс аналитической химии (2 часа в неделю), а несколько позднее начинает руководить практическими занятиями по количественному анализу. В 1907 г. Шилов объявил приват-доцентский курс «Очерк электролитической диссоциации». Один из слушателей этого курса вспоминает: «На факультативные курсы записывалось мало студентов: они были

платные. Собралось человек 20, в том числе был и я, молодой студент. Шилов читал курс с большим увлечением, уже тогда в нем чувствовался будущий блестящий лектор. Курс ему был разрешен факультетом как бы авансом, так как обязательная пробная лекция состоялась несколько позднее. Эта лекция была обставлена с соответствующей торжественностью — присутствовало все факультетское начальство. Лекция происходила в старой химической аудитории университета. Николай Александрович очень волновался и был удручен не вполне удавшимся экспериментом с кристаллизацией пересыщенного раствора тиосульфата. Вместо мгновенной кристаллизации шла сравнительно медленная кристаллизация вокруг брошенного малого кристаллика. Но, конечно, лекция была вполне одобрена» [3].

С 1908 г. Н. А. Шилов ведет практические занятия по физической химии и читает избранные главы из неорганической химии; с этого же года он получает должность штатного преподавателя Московского инженерного училища, где собирает вокруг себя первых сотрудников-учеников (Н. А. Изгарышев, А. А. Пудовкин и др.).

Инженерное училище находилось в Ведомстве путей сообщения. Будущих инженеров-путейцев обучили химии довольно обстоятельно: они проходили общую, органическую и физическую химию. Курс общей химии сопровождался лабораторными занятиями. Николаю Александровичу было поручено преподавание курсов общей и физической химии [4].

В 1910 г. Шилов избирается профессором кафедры неорганической химии в Московском высшем техническом училище (МВТУ). Лаборатория и помещение кафедры, когда туда пришел Шилов, были почти не оборудованы; новому заведующему кафедрой отвели маленький кабинет в лаборатории пищевых средств, которой заведовал Я. Я. Никитинский. Нужно было срочно заняться оборудованием лаборатории, чтобы получить хотя бы малейшую возможность вести научную работу. В том же году Высшее коммерческое училище (ныне Институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова) объявило вакантной кафедрой химии, и с нового учебного года ее возглавил Шилов. В стенах этих двух учебных заведений и прошла вся дальнейшая учебная и научная деятельность Николая Александровича.

Работы на кафедрах было очень много — лекции, экзамены, организация новых и реорганизация старых курсов и практикумов, оборудование лабораторий, создание научного коллектива. Шилов привлекает к работе в МВТУ сотрудников университета и Инженерного училища; так закладываются основы научных ячеек будущей школы Н. А. Шилова. В числе его первых сотрудников были Н. С. Федотов, Я. М. Катушев, Б. М. Беркенгейм, Л. К. Лепинь, Е. Тимченко, позднее М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, К. В. Астахов, А. Н. Крестовников, Е. Г. Шатуновская и др.

В Коммерческом училище обстановка была сложнее, так как Николаю Александровичу пришлось столкнуться с коллективом ассистентов, которые отнеслись к его начинаниям весьма холодно. Но энтузиазм Шилова постепенно преодолел это отчуждение. Сближению старого коллектива с новым руководителем немало способствовал такт профессора, который с вниманием выслушивал мнение коллег. Вскоре все они стали его единомышленниками, активными участниками пересмотра и улучшения традиционных курсов. Первыми сотрудниками Шилова по Коммерческому училищу были Н. М. Ронжина, А. А. Пудовкин, а несколько позднее — В. И. Назаров, Б. В. Некрасов, М. Л. Чепелевецкий, Л. М. Орлова и др.

В МВТУ Шилов занимал кафедру неорганической химии, в Коммерческом училище — кафедру общей химии, поэтому главной заботой нового профессора был лекционный и лабораторный курс по общей химии. И на лекциях, и на практических занятиях Николай Александрович стремился заставить студентов мыслить самостоятельно. Пусть студент знает не так много фактов, но теоретическая сущность их должна быть ему совершенно ясна. Тогда он сумеет использовать эти теоретические представления в своей дальнейшей исследовательской работе. Иными словами, задачу первых курсов химии Шилов видел в выработке химического мышления у студентов; и на протяжении многих лет своей преподавательской деятельности всегда искал все лучшие способы достижения этой цели. Об этом свидетельствуют частое обновление программ, высказывания Шилова в учебных руководствах и рецензиях на учебники.

«Преподавание общей химии,— писал Шилов в 1915 г.,— часто рассматривалось как введение в дальней-

шие самостоятельные разделы химии, в некоторых учебных заведениях это был действительно курс общей химии, в других — неорганической химии, кое-где его сочетали с элементами аналитической химии, а часто он вообще не сопровождался сколько-нибудь серьезными практическими занятиями. Но даже там, где они имелись, самая постановка этих занятий еще не вылилась в окончательную форму и потому подвержена значительным колебаниям в программе и общем своем направлении». По мнению Шилова, может быть два подхода к практическим занятиям по общей химии: «Можно видеть в них первую ступень для ознакомления с техникой лабораторных приемов и на эту сторону направить главное внимание, приучая студентов к аккуратной и сознательной экспериментальной работе». Но если практикум имеет целью «заинтересовать самим предметом», то его содержание надо подчинить курсу лекций по неорганической химии. В этом случае практикум должен давать возможность студентам, «не гоняясь за особенной точностью результатов и пользуясь возможно простыми средствами, познакомиться воочию с различными веществами и реакциями, о которых они слышат в аудитории, и этим самым облегчить освоение основных понятий химии» [5].

Второй подход к практическим занятиям по общей химии Шилов считал более отвечающим задачам курса. Набор задач в старом практикуме по общей химии вообще не отвечал никаким целям и производил впечатление совершенно случайного: определения молекулярного веса газа и состава окисла, например, чередовались с синтезом органических веществ. Шилов постепенно обновил все задачи лабораторных занятий, максимально приблизив практикум к лекционному курсу, и «учащиеся сразу почувствовали, что в эти застывшие в равнодушии формы лабораторных занятий вливается настоящая жизнь» [4].

Курс аналитической химии, также относящийся к кафедре общей химии, Шилов считал целесообразным вести только на серьезной теоретической основе, ибо «на анализ нельзя смотреть как на сводку практических рецептов или на сухое описание методов». Большое значение Николай Александрович придавал занятиям по качественному анализу, которые в педагогическом смысле «занимают совершенно определенное и очень важное место: это первая ступень более или менее самостоятельных экспериментальных

работ, на которых практикант приучается сознательно и критически разбираться в том, что ему дает опыт. Чем серьезнее в смысле теоретического освещения поставлены занятия, тем, конечно, больше будет их польза. Но сообразно с этим изложение предмета... должно быть строго научным, т. е. безукоризненно точным» [6].

Такие же принципы Шилов положил в основу преподавания количественного анализа: прежде всего серьезное изложение теоретических основ каждого метода, а затем уж разбор конкретных примеров. Только при таком методе преподавания «занимающийся может сознательно разобратся в описании того или иного приема по специальным статьям и руководствам, может отдать себе отчет в частностях и даже при случае самостоятельно скомбинировать или видоизменить аналитический метод. Иначе объемный анализ сведется к перечню сухих и неподвижных рецептов, а такое отношение к делу вряд ли желательно с педагогической точки зрения» [7].

Такой подход к задачам и роли преподавателя заставлял Шилова взыскательно относиться не только к своему лекционному курсу и практическим занятиям, но и к учебникам, которые можно было рекомендовать студентам. Мысль о написании собственного учебника по общей химии не покидала Николая Александровича всю жизнь, но, к сожалению, осуществить ее ему не пришлось.

По аналитической химии имелось в то время немало книг на русском языке, но большинство из них представляло собой сборники отдельных методик. Это, конечно, не могло удовлетворить Шилова, и в 1909 г. он пишет свои «Записки по объемному анализу». Первоначально они были задуманы как пособие для студентов, работающих в практикумах на кафедре Шилова. Это — не фундаментальный учебник, а всего лишь краткое руководство с четким разбором самого существенного на небольшом числе примеров. Оно было написано ясно, кратко, на высоком научном уровне. Именно такие пособия и пользуются спросом у студентов. Вскоре руководство Шилова было принято и в других учебных заведениях; оно выдержало шесть изданий.

Основной задачей своего учебного руководства Шилов считал выработку у студентов химического мышления. При изложении методов объемного анализа он прежде всего подробно разбирает их теоретическую основу, «при этом

на первый план поставлена теория электролитической диссоциации» [7]. Значительное внимание уделено приемам вычисления анализов, что обычно вызывает затруднения у начинающих.

В 1928 г. вышло третье, переработанное издание «Объемного анализа». Изменения внесены главным образом в теоретическую часть книги. «За последние годы,— писал Шилов в 1928 г.,— научные взгляды на процессы, совершающиеся с участием электролитов, особенно с участием водородных ионов, подверглись коренному изменению. Это не могло не отразиться на теоретическом освещении методов титрования и прежде всего ацидиметрических приемов. В этой области даже при первоначальном изучении методов титрования невозможно ограничиваться той примитивной схемой, которой мы пользовались еще недавно. Необходимо, хотя бы в элементарной форме, ознакомить занимающегося с современными взглядами» [8]. Так появились новые разделы книги, например: водородный показатель и его определение колориметрическими методами (по Михаэлису), буферные системы, их приготовление, свойства и принцип действия. Но что самое главное — изложение всех теоретических вопросов объемного анализа было дано с более современных позиций.

Четвертое издание, в подготовке которого к печати принимала участие Л. К. Лепинь, вышло в свет в 1930 г. Последнее посмертное (VI) издание относится к 1933 г.

В 1927 г. под редакцией Шилова (в переводе Лепинь) вышли «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении» В. Оствальда. Эта книга была издана Оствальдом впервые в 1894 г., но и в 20-е годы XX в. она продолжала оставаться классическим учебником, переведенным на все европейские языки. Такой успех учебника Оствальда объясняется тем, что автор впервые в учебной литературе последовательно и систематически представил весь материал аналитической химии с точки зрения учения о равновесии в гомогенных и гетерогенных средах, теории электролитической диссоциации Аррениуса. Иными словами, Оствальд впервые написал не руководство по производству анализов, а учебник по аналитической химии на основе новейших достижений физической химии.

Шилов формально отвечал только за преподавание дисциплин цикла неорганической химии, но это не мешало ему чувствовать себя ответственным за общее направле-

ние преподавания химии в МВТУ и Коммерческом училище. Хорошо зная современный уровень развития науки и ее тенденции, Шилов убедительно доказывал необходимость введения в программу обучения студентов курса физической химии, и этот курс вместе с практикумом был создан его усилиями в МВТУ в 1911/12 г. Тогда же Шилов начинает чтение курса физической химии в Коммерческом училище. Немного позднее, также при непосредственном и активном участии Николая Александровича, там вводится и курс коллоидной химии*. Эти разделы химии были в те годы еще очень молодыми; их успехи стимулировали разработку многих новых проблем. Однако физическую и коллоидную химию преподавали далеко не во всех высших учебных заведениях, даже химического профиля. Чтение этих курсов требовало от лектора хорошего знания нового предмета, умения отобрать главное из многих исследований, логически связать отдельные направления и, что очень важно, доступно и интересно рассказать об этом слушателям. Не удивительно, что курсы физической и коллоидной химии, читаемые с 1911/12 г. в МВТУ и Коммерческом училище, приобрели широкую известность. Этим научно-организационная деятельность Шилова в МВТУ не ограничилась. Им были созданы новые научно-исследовательские лаборатории противогазового дела и химии комплексных соединений, где разрабатывались такие новые проблемы, как, например, адсорбция, химическая кинетика и фотохимия. В Коммерческом училище при активном участии Николая Александровича возникли кафедры физической и коллоидной химии; здесь в основном велись работы в области химической кинетики и коллоидной химии.

В дальнейшем проблемы физической химии стали основным направлением в работе школы Н. А. Шилова.

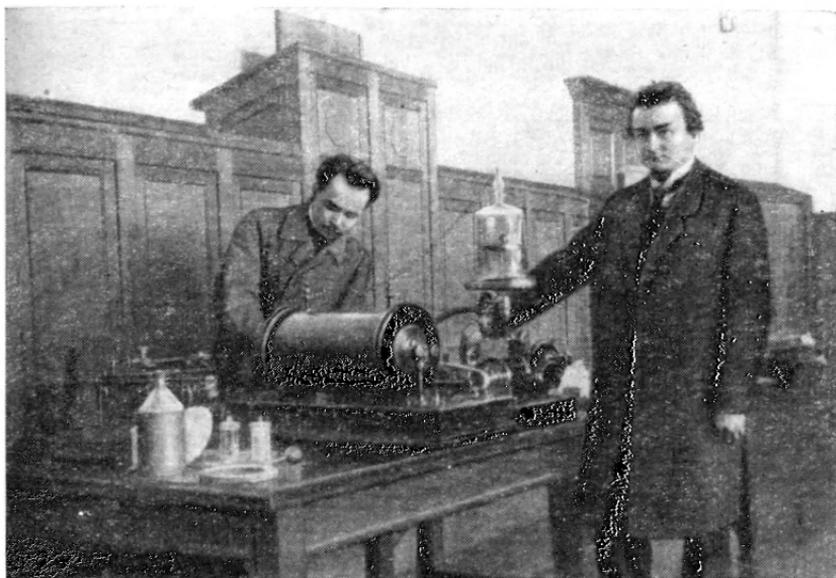
Среди студентов Шилов пользовался огромной популярностью и большим уважением, несмотря на то, что он был очень требовательным и имел репутацию строгого преподавателя. Шилов был суров и неумолим, если студент приходил на экзамен, не зная основ предмета. «Раз как-то,— вспоминает М. Л. Чепелевецкий,— Николай Александрович принимал экзамен по неорганической химии в

* Первым лектором этого курса был профессор В. А. Наумов — один из основоположников коллоидной химии в СССР.

Институте народного хозяйства им. Г. В. Плеханова. Кругом все было тихо, как вдруг студенты и преподаватели, беседовавшие в зале после лекции Шилова, услышали громовой голос профессора и удар кулаком по столу; из экзаменационной комнаты выскочил красный от смущения студент и бросился к выходу. По рассказу Шилова, возмущению которого не было границ, студенту был задан единственный вопрос: в чем заключается различие между растворами и определенными соединениями? Ответа не последовало. Тогда профессор задал наводящий вопрос: произойдут ли изменения в системе, если слить растворы калийной селитры и поваренной соли? После долгих раздумий студент выразил возможную реакцию уравнением $KNO_3 + NaCl = KNa + NO_3Cl$. „Что же за соединение получилось?“ — спросил Николай Александрович. „Калистый натрий“, — последовал ответ». Такой безграмотности Шилов не прощал. Незадачливому студенту пришлось восемь раз приходиться на пересдачу экзамена, а на девятый Шилов поручить его экзаменовать Л. К. Лепинь. «Рука не поднимается поставить ему тройку», — объяснял он сотрудникам. Но в то же время «справедливость оценки ответа, — вспоминает Ронжина, — была всегда очевидна, а похвала профессора казалась праздником».

Молодежь стремилась работать под руководством Шилова. В Коммерческом училище дипломные работы выполнялись только на специальных кафедрах, так как училище не готовило химиков. С приходом Шилова эта традиция была сломана. Студентка Булыгина-Ронжина была первым дипломником-химиком Шилова в Коммерческом училище. Вначале этот случай рассматривали как исключение, тем более что работа выполнялась в лаборатории МВТУ. Но через год группа студентов обратилась к Шилову с просьбой руководить их дипломными работами, и дирекция училища разрешила специализацию выпускников по его кафедре.

Вокруг профессора группировалось все больше студентов и сотрудников. Вначале привлекал блестящий лектор, крупный ученый, новатор; при большем сближении — интересный, благожелательный, сердечный человек, богатая и красивая натура которого не отпускала уже никого из попавших в его орбиту. Каждый ученик становился для Николая Александровича близким человеком, о котором он непрестанно заботился и с которым делил не только



Н. А. Шилов в химической лаборатории

рабочие часы, но и досуг. В вечернее время он иногда собирал своих коллег за письменным столом и обсуждал с ними текущие дела лаборатории; каждый начинающий был полноправным участником этих бесед. Такое уважительное отношение даже к самым молодым сотрудникам наполняло их гордостью и рождало чувство ответственности. Николай Александрович часто заводил разговор на темы, связанные с общественной жизнью, интересовался мыслями и желаниями молодых людей.

Так складывался коллектив, и это уже было не просто товарищество сотрудников, а круг близких друзей-единомышленников. Ученики часто бывали у Николая Александровича в гостях, и хозяин снова поражал их своей музыкальностью, знанием поэзии и искусства, тонким юмором, искусством рассказчика. «Кто из учеников не помнит совместных прогулок с Шиловым на лоне природы, — вспоминает Б. М. Беркенгейм, — на которые он приглашал своего сотрудника, чтобы вдали от суетного света переговорить о важном деле, обсудить детали работ, объяснить

те или иные недоразумения. Эти прогулки, несомненно, являются самыми дорогими воспоминаниями о встречах с покойным учителем» [2, стр. 238].

Шилов был очень щедр к ученикам, одаряя их своими духовными и научными богатствами. По его мнению, разбудить мысль, возбудить интерес к проблеме — значит, дать затравку будущему исследованию, может быть, даже творчеству всей жизни. «Дать затравку» — было любимым выражением Николая Александровича. И действительно, сколько таких «затравок» получили его ученики, теперь крупные советские ученые. Их успех был для Шилова самой лучшей наградой.

Школа Н. А. Шилова — вначале маленький коллектив — отличалась большой монолитностью; этот коллектив возник на основе общности научных и общественных интересов, на основе глубокой преданности науке.

«Мне пришло в голову, — сказал Шилов в 1930 г., — подвести некоторый жизненный итог, и он меня порадовал, я все-таки считаю, что создал школу, а ведь это далеко не всем в жизни удается, а это значит, что начатое мною будет продолжено моими учениками и, таким образом, будет иметь большое будущее» [1].

Школа Н. А. Шилова существует и сейчас. В самых разных областях физической химии ведут исследования крупные советские ученые — непосредственные ученики Шилова.

III

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЕ РАБОТЫ

«ДЛЯ ПОЛЬЗЫ ОБЩЕСТВА СКОЛЬ
РАДОСТНО ТРУДИТЬСЯ».

М. В. Ломоносов

Ш просветительская миссия исстари была неотъемлемой чертой лучших ученых России. Знания, приобретенные одним человеком, содействуют развитию науки и прогрессу общества лишь тогда, когда они становятся достоянием народа. Популяризацией химических знаний занималось большинство крупных русских химиков, начиная с М. В. Ломоносова. Шилов также принадлежал к их числу. Все, что он знал, чем увлекался, что считал важным, он выносил в публичную аудиторию или на страницы популярных изданий.

В первой четверти нашего века успехи химии стали столь очевидными и осязаемыми, столь глубоко вошли в повседневную жизнь людей, что интерес к химии охватил широкий круг русского общества. Это создавало благоприятные условия для популяризации достижений химии и особенно ее новых ветвей — физической и коллоидной химии, радиохимии.

Шилов много выступал с публичными лекциями, написал несколько популярных брошюр по химии, перевел ряд интересных иностранных книг по аналитической и физической химии, почти 20 лет активно сотрудничал в широко известном журнале «Природа» (где вел раздел химии), был активным зачинателем и неперемнным членом Физико-химического общества им. М. В. Ломоносова и т. д. Занимаясь популяризаторской деятельностью, Шилов всегда оставался требователен и строг к выбору тем, книг и фактов. Начало его популяризаторской работы можно отнести к 1910 г.

В это время Николай Александрович особенно интересовался работами в области радиоактивности, готовясь начать собственные исследования. Оригинальной русской литературы по вопросам радиоактивности было тогда совсем немного, поскольку русские ученые включились в изучение радиоактивности несколько позднее французских и английских ученых. Но интерес к этой области знаний в России был чрезвычайно велик, так как открытие радиоактивности и радия произвело переворот в науке. Научные журналы начали помещать все больше популярных статей об успехах радиохимии начала XX в., публиковать информации о работе лабораторий Кюри, Резерфорда, Содди. В своей книге «Радий» Содди так писал о выводах, к которым приводили исследования в области радиоактивности: «Обязанность каждого образованного человека — познакомиться с сущностью этих выводов, так как они во многих отношениях затрагивают человеческую жизнь и в будущем должны будут в сильной степени повлиять на развитие философского мышления. Через несколько лет основы радиоактивности будут преподаваться во всех школах, ибо они принадлежат к основным принципам физики» [1].

Шилов перевел книгу Содди на русский язык, снабдив ее очень интересным предисловием, где он не аннотировал книгу, а объяснял, почему его выбор пал именно на эту работу, кратко и образно нарисовал общую картину истории исследований в области радиоактивности, определил их роль в развитии науки. «Сам факт открытия радия и радиоактивности не создал сразу новой науки или хотя бы новых представлений; наоборот, эти открытия, казалось, разрушили установившиеся прочные представления и теории в области физики». И лишь тогда, «когда первая волна удивления и увлечения уступила место более спокойной и серьезной мысли, настал период творческой научной работы». Говоря об этом втором периоде, Шилов особенно выделяет исследования Томсона, Рамзая, Резерфорда и Содди, так как именно в результате их работ «была выяснена связь новых явлений с основами современной науки и была создана теория, которая не разрушает прежних научных аксиом, но, напротив, объединяет явления, казавшиеся разрозненными, и дает им новый смысл».

К этой книге Шилова привлекло прежде всего то, что ее автор лично участвовал в разработке теории радиоак-

тивности. Это, по мнению Николая Александровича, делает мысли Содди особенно «авторитетными и исторически важными: на них лежит печать первоисточника». Кроме того, среди многих иностранных изданий книга Содди выделялась прекрасной формой изложения материала. Пользуясь строго научным языком, опираясь на самый свежий экспериментальный материал, автор сумел «внести в изложение не только необычайную простоту, ясность и живость, но также и широту философского взгляда и жилку художественного чутья... Много было говорено по поводу радия,— заключает Шилов,— но вряд ли кто-нибудь сумел сказать свое слово с такою верою в науку, с таким убеждением в широком интересе излагаемого предмета и сказать притом так красиво и увлекательно» [1, стр. X].

Николай Александрович не ошибся в выборе книги — она имела успех у русского читателя и в 1924 г. вышла вторым изданием [2].

В 1913 г. Шилов выступил на страницах популярного журнала «Природа» с интересной статьей «Современное положение вопроса о превращении элементов» [3]. «Вопрос о превращении элементов,— пишет он,— был и остается едва ли не первым вопросом в истории химии, который захватил мысль и воображение человека. Много обманутых надежд, бесплодных усилий и тяжелых разочарований связано с этим эпизодом в истории стремлений человека захватить природу». С развитием науки и особенно химии алхимические идеи уступили место научному методу исследования. А после утверждения химической атомистики ученые XIX в. пришли к убеждению, что атомы, «всячески сочетаясь и перемещаясь, ...образуют все великое разнообразие сложных тел природы, но всегда остаются неразрушимыми и неизменными, как истинные краеугольные камни мироздания». Но «научная мечта» о превращении элементов подспудно жила, тем более что налицо была периодическая связь атомных весов элементов с их свойствами, и это «заставляло думать об эволюции элементов». Однако целое столетие все экспериментальные исследования только укрепляли представления о прочности и неделимости атомов. Но вот мир облетела весть об открытиях Беккереля и Кюри. Было доказано, что «радиоактивные явления совершаются в недрах самого атома радиоактивного вещества и сопровождаются материальными излучениями. Отсюда логический вывод был

неизбежен и прост, однако только значительно позднее Резерфорд и Содди в своей теории распада атомов вполне определенно, точно и смело формулируют радиоактивный процесс, как случай превращения элемента» [3, стр. 655—656].

Но вскоре возник новый вопрос, можно ли этим процессом управлять? Одним из самых первых и убежденных сторонников возможности подчинения радиоактивных процессов воле экспериментатора был Рамзай. В своих опытах он исходил из правильной идеи: если при естественном распаде радиоактивных элементов с образованием более прочных атомов выделяется огромный запас энергии, то, следовательно, для искусственного разложения этих образовавшихся прочных атомов нужно затратить по крайней мере столько же энергии. В качестве такого мощного источника энергии Рамзай использовал тот же радиоактивный процесс — летящие α -частицы или эманацию радия, а Колли и Петерсон — катодные лучи. Результаты исследований оказались очень интересными, заслуживающими, по выражению Шилова, серьезного и спокойного внимания, так как «эти опыты ставят науке много чрезвычайно важных и интересных задач».

Важную роль в изучении радиоактивных процессов отводит Шилов исследованиям Дж. Дж. Томсона. Он подробно описывает его опыты по определению газов, образующихся в результате воздействия катодных лучей на различные вещества.

Уже в те годы Шилов предвидел те грандиозные события в физике и химии, которые последовали за открытием явлений ядерных процессов. Описывая, казалось бы, чрезвычайные по тому времени открытия, Шилов определял их, однако, как ранний период будущей истории развития радиоактивности. «Атом перестал быть нерушимым, а вместе с тем перестала существовать та грань, которая в течение целого столетия стояла перед человеком... Это знаменует собой огромной важности момент в развитии естественноисторического мировоззрения» [3, стр. 656].

В 1914 г., вернувшись из лаборатории Резерфорда, Шилов прочитал в Политехническом музее четыре публичные лекции по радиоактивности. Первые две лекции были посвящены центральному вопросу химии того времени: как согласовать явления радиоактивности и свойства радиоактивных элементов с их положением в периодической таб-

лице Д. И. Менделеева? Или: «в каком взаимоотношении стоит вновь открытая динамика атомов и их статика с периодическим законом?» [4]. Этот вопрос возник сразу же после открытия радиоактивности, но малая изученность нового явления и свойств радиоактивных элементов не позволила дать на него однозначный ответ. Было ясно лишь, что прежние представления о зависимости свойств атомов от их веса нельзя согласовать с новыми фактами без новых гипотез.

Последующее десятилетие дало массу новых фактов, на основе которых и родилась знаменитая гипотеза Содди и Фаянса. Они ввели, в частности, представления о плеядах изотопных элементов. «Мысль Содди и Фаянса,— говорил на лекции Шилов,— приводит к дальнейшим выводам, которые чрезвычайно важны и заставляют перестроить все химическое мировоззрение» [4, стр. 1152]. Здесь Шилов имел в виду необходимость перенести понятие изотопии и на нерадиоактивные атомы. «Отсюда вытекает замечательное следствие. Понятие об атомном весе, которое казалось незыблемой и точной характеристикой атома, получает значение лишь статистической цифры... Вместе с тем и само понятие об элементе становится собирательным, включающим в себя понятие о целой плеяде изотопных атомов» [4, стр. 1152].

Две последние лекции Шилов посвятил теории строения атома. Слушателям были представлены история вопроса, сведения о прежних теориях строения атома и показаны их ограниченность и несоответствие новым фактам. Особенно подробно лектор разобрал теорию Томсона с ее основным положением о том, что материальная масса и положительный заряд атома равномерно распределены по всему его объему. «Именно этот пункт и встречается с серьезным экспериментальным противоречием в области радиологии»,— заключал Шилов [5]. Далее он изложил основные положения теории Резерфорда. «Интересно было слышать от Резерфорда на одной из его лекций, как впервые зародилась у него мысль о существовании атомного ядра, когда он наблюдал, как некоторые α -частицы вместо того, чтобы пронизывать тонкий металлический листок, возвращаются обратно. Это поразило меня так же,— говорил Резерфорд,— как если бы, стреляя в картонный круг, я наблюдал бы, что некоторые пули отскакивают от него и возвращаются обратно» [6].

Нуклеарная теория предполагала, что масса атома сосредоточена в ядре, а вокруг него вращаются электроны. Новая теория строения атома как бы подводила к аналогии со строением вселенной. Атом оказался целым миром. «Среди лучей, незримых нашим взорам, вокруг миров вращаются миры», — вдохновенно читал Шилов на этой лекции стихи А. Толстого.

Следующим этапом в развитии теории строения атома Шилов уже в те годы считал работы Бора и Мозели. В 1914—1915 гг. квантовая теория строения атомов и молекул Бора еще не получила окончательного завершения. «Вопрос слишком новый и едва только намечается», — говорил Шилов. Но это не помешало ему, однако, оценить глубину и перспективность этих представлений. Не меньшее значение придавал Шилов и только что появившимся работам Мозели, установившего связь между частотой спектра и порядковым номером элемента. «Порядковое число, добытое на основании изучения спектральных линий X-лучей, дает точную характеристику атома, пожалуй, более точную, чем даже атомный вес элемента». Физический смысл этих чисел еще не был ясен, но он обязательно будет найден, — предсказывал тогда Шилов, и «все дальнейшие теории о строении атомов должны считаться с его (Мозели.— Н. У.) данными» [5, стр. 197].

Изучение строения атомов, едва начавшись, дало много ценного и неожиданного, особенно для исследования радиоактивных процессов. Без знаний о ядре атома можно было судить о природе радиоактивных превращений лишь по их результатам, так как радиоактивные процессы являются, по выражению Шилова, «атомными катастрофами». Но путь в «недра атома», в его ядро, был тернист и длителен. Шилов справедливо говорил: «Теория Резерфорда, так же как и теория Томсона, только намечает вехи будущего научного пути. Только для одних экспериментальных данных Мозели можно предполагать, что они войдут в окончательные идеи, но каковы будут эти идеи — этого предугадать нельзя... Однако гипотезы Резерфорда и Бора заслуживают все-таки серьезного внимания, не только как почин, но и сами по себе... Они позволяют созерцать единство плана в строении всей вселенной, от бесконечно большого до бесконечно малого. ...Если познаешь — благо тебе» [13, стр. 208].

Цикл лекций Шилова по радиоактивности прошел с большим успехом и надолго запомнился в Москве. Успех был связан не только с новизной и «модой» вопроса. Глубокий след в умах слушателей оставили не эти «привходящие обстоятельства», а строго научное и в то же время доступное и увлекательное изложение основ сложной науки, четкий анализ фактов и теорий, логический отбор самого главного и перспективного из области учения о радиоактивности и строении атома. Всех увлекала динамика мысли лектора, заставлявшего слушателей вместе с ним пройти основные логические этапы развития новой науки.

Интерес к вопросам радиоактивности прошел через всю жизнь Шилова: помимо указанных работ и лекций, он публикует в 1914 г. очень интересный материал о лаборатории Резерфорда [6], статью об α -частицах [7], редактирует работу Бородавского «Теория распада атомов» [8]. В конце 20-х годов готовилось юбилейное издание «Основ химии» Д. И. Менделеева. Редакционная коллегия из виднейших химиков страны решила снабдить это издание статьями о новейших открытиях в области физики и химии элементов, сделанных со времени открытия периодического закона. Шилов как видный специалист в этой области получил почетное предложение написать для этого издания статью «Радиоактивные вещества» [9].

С целью популяризации химических знаний среди юношества и вообще широкого круга людей, не имеющих специальной химической подготовки, Шилов издает небольшую книгу «Первые шаги в химии». По определению автора, это — серия «кратких очерков по главнейшим вопросам химии в общедоступном изложении». В книге имеется 14 глав, в которых рассматриваются и чисто химические вопросы (горение, дыхание, металлы, окислы и соли, кислоты и щелочи, состав воды, воздуха и т. д.), и более общие проблемы (для чего нужны друг другу животные и растения, почему нельзя искусственно получить золото), и наконец химизм и народнохозяйственное значение процессов переработки нефти, каменного угля и древесины. Из книги видно желание автора показать могущество химической науки, еще раз напомнить, как «широко простирает она руки свои в дела человеческие», как повседневно и повсеместно человек соприкасается с химическими процессами, иногда даже не подозревая об этом. «Дело химика, — пишет Шилов, — изучить химические ре-

акции во всем их великом разнообразии, найти средства, чтобы заставить протекать эти реакции на пользу человеку, образуя те вещества, которые нужны в жизни или в технике. Казалось бы, что эта задача ограниченная, но в действительности ей не предвидится завершения. В природе находятся новые вещества, делаются новые наблюдения, являются новые потребности, и чем больше накапливается знаний, тем больше возникает вопросов. Наука растет все дальше и дальше, и в ширину, и в глубину, и нет конца ее росту, пока жив разум человека» [10]. В этих словах нашла свое яркое выражение всегда жившая в Шилове вера в беспредельные возможности науки.

Шилов был близко знаком с Оствальдом и его учениками, отлично владел немецким языком и, конечно, знал все книги Оствальда. Интересно, что перевел он из них лишь две: «Аналитическую химию» и «Введение в химию» [11]. Последняя книга, представляющая собой краткое изложение основных понятий химии, привлекла внимание Шилова главным образом в методическом отношении. «Нельзя не приветствовать изменившейся точки зрения Оствальда на атомистику,— пишет он в предисловии.— Краткое изложение первоначальных сведений по химии вне атомистических воззрений вряд ли находит себе оправдание по каким бы то ни было соображениям, ибо такое изложение может только затруднить и запутать начинающего» [11, стр. I]. Проработав более двух лет в лаборатории Оствальда и близко подружившись с его сотрудниками, Шилов не только не увлекался его энергетизмом, но относился к этому учению явно скептически. «Оствальд читает малоинтересный курс „Натурфилософии“,— писал Шилов Каблукову в 1901 г.— Нечто вроде философии в жилетном кармане». После триумфального утверждения атомистики в химии Оствальд, наконец, был вынужден сдать свои позиции. И только книги, написанные с позиций атомистического учения, Шилов считал полезными для русского читателя, ибо, как писал он, «даже столь авторитетное имя, как имя Оствальда, само по себе еще не оправдывает издания». Шилов рекомендовал учебник Оствальда для учебных заведений нехимического профиля, где программа ограничена лишь самыми общими понятиями химии.

Этот перевод был авторизованным изданием,— весь текст книги корректурован Оствальдом. Он отнесся очень благожелательно к переводу своей книги на русский язык.

«Дорогой Шилов! — писал Оствальд. — Я получил ваш перевод и предоставляю вам право воспользоваться для него следующими словами: „Получив перевод для русского издания моего „Введения в химию“, я желаю, чтобы оно смогло оказаться полезным в той стране, где я сам получил свое химическое образование“» [12]. Это обращение немецкого ученого к русским читателям Шилов поместил в книге. «Ваши дружеские строки, которые будут напечатаны в начале русского перевода, — пишет он Оствальду, — конечно, будут способствовать успеху книги. Для меня лично эти слова имеют совершенно особенное значение, как слова моего глубокоуважаемого учителя, в которых я усматриваю дружеское внимание к своему бывшему ученику» [13].

На протяжении многих лет Николай Александрович активно сотрудничал в журнале «Природа» как автор интересных статей и рецензий, а с 1914 г. еще и как редактор отдела химии. Большинство статей Шилова, опубликованных в «Природе», имеют несомненный научный интерес и разобраны в соответствующих разделах книги. Множество рецензий, которые одновременно писал Шилов, свидетельствуют о широком кругозоре ученого [14]. Очень интересна рецензия на книгу Робертсона «Белковые вещества» (перевод Н. Д. Зелинского) [15].

Мы уже видели, какое серьезное значение придавал Шилов теоретической части руководств по химии; низкий уровень в этом отношении рецензируемой книги всегда вызывал резкие замечания Николая Александровича. Например, жесткой критике он подверг учебник по качественному анализу Ф. П. Богдавленского. В этой книге, по мнению Шилова, «кроется полное непонимание основ теории электролитической диссоциации, которое прививается и читателю. Особенно неудачно изложение понятия о законе действия масс и о химическом равновесии. Автор не имеет, очевидно, ни малейшего представления о химическом равновесии с точки зрения термодинамики, ибо утверждает, что в химии существуют статические равновесия... Итак, — заключает Шилов, — можно сказать с уверенностью, что одним учебником стало больше, но число хороших учебников не возросло» [16].

В 1916 г. в юбилейном сборнике, посвященном К. А. Тимирязеву, Шилов поместил статью о достижениях в области теории фотографического проявителя [17]. Статья лей-

ко читается и интересна для людей самых разных специальностей. Практическим и теоретическим вопросам процесса фотографии посвящены и другие статьи Шилова в журнале «Природа» [18]. В 1917 г. Шилов опубликовал брошюру «Газовая борьба с точки зрения химика»; материалом для брошюры послужили исследования фронтовой химической лаборатории, возглавляемой Николаем Александровичем. Последней научно-популярной работой Шилова является книга «О химизме „гиперсола“», суммирующая цикл его работ последнего периода. Книга издана в 1928 г.

IV

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

«ИСКАТЬ ЕДИНСТВО В МНОГООБ-
РАЗИИ».

Н. А. Ш и л о в

Одним из основных направлений научной деятельности Н. А. Шилова были исследования в области химической кинетики. Начав эти работы еще в 1898 г., он продолжал их в течение многих лет. Интерес к проблемам химической кинетики был вполне понятным для физико-химика рубежа XIX и XX столетий. Бурное развитие физической химии и ее новой ветви — химической кинетики — привлекло тогда внимание многих химиков [1]. Наука и развивающаяся промышленность ставили перед учеными серьезную задачу всестороннего изучения химического процесса, и прежде всего его скорости. Исследование скорости химических процессов привело к фундаментальным открытиям, к установлению формальных закономерностей кинетики процессов и, что не менее важно, вызвало к жизни новое направление в химических исследованиях — углубленное изучение химической сущности каталитических процессов [2].

Основы химической кинетики были заложены в 80—90-е годы XIX в. главным образом работами Вант-Гоффа, Аррениуса и Оствальда. На основе физических представлений эти ученые сформулировали такие важные законы, как положения об энергии активации, понятие о молекулярности реакции и т. д. Это был крупный успех молодой науки, но «в этом триумфе физических представлений была заключена опасность пренебрежения химизмом реакции» [3]. Представления Вант-Гоффа о механизме химических реакций как о простом моно- или бимолекулярном процессе охватывали лишь простые реакции и носили во

многим формальный характер. Механизм сложных реакций, особенно каталитических, и влияние самых различных факторов на их протекание оставался за рамками его законов. Однако опыт показывал, что даже реакции, кажущиеся совсем простыми, подвержены воздействию среды: активную роль во многих реакциях играет растворитель. Таким образом, большинство процессов при более детальном изучении оказались сложными и далеко не ясными. Направление развития химической кинетики в связи с этим к началу XX в. постепенно менялось. Законы Вант-Гоффа и Аррениуса стали применяться только к единичному элементарному акту, а химическое превращение веществ в целом начали рассматривать как сложный, чаще всего многостадийный процесс, протекающий с образованием промежуточных продуктов. С развитием исследований становится все очевиднее центральная роль этих лабильных промежуточных образований в кинетике реакций.

Роль промежуточных продуктов в химических процессах и раньше привлекала внимание ученых, особенно тех, которые занимались изучением сопряженных реакций. Однако эти исследования были несистематическими и не приводили к общим существенным выводам. В 1897 г. появляется знаменитая перекисная теория медленного окисления Н. А. Баха и К. Энглера. Согласно этой теории, основная роль в кинетике процесса окисления принадлежит лабильным промежуточным перекисям, образующимся в ходе реакции. В связи с этим встал вопрос об изучении сопряженных реакций не только в газовой, но и в жидкой среде. Являются ли и там малоустойчивые промежуточные продукты центральным звеном, определяющим направление процесса? Ответ на этот вопрос позволил бы дать обобщенное представление о механизме химических процессов.

Крупным научным центром того времени, где изучались проблемы катализа и химической кинетики, был Лейпцигский физико-химический институт.

Сопряженные реакции

Когда Шилов в 1901 г. приехал в институт Оствальда, его очень заинтересовали проблемы химической кинетики. Сначала в сотрудничестве с Лютером, а затем самостоятельно он занялся одной из центральных проблем этой вет-

ви химии — изучением механизма сопряженных реакций. Первая работа Шилова, выполненная совместно с Лютером, была лишь подходом к будущей основной теме: в ней исследовались каталитические явления при окислении йодистого водорода бромноватой кислотой



Целью работы было, во-первых, выявить каталитическое влияние ряда веществ на эту реакцию и, во-вторых, установить соотношение между концентрацией катализатора и его каталитическим действием.

Для решения первого вопроса Шилов исследовал влияние 95 неорганических и 80 органических веществ. Он установил также, что существует прямая зависимость между скоростью реакции и концентрацией катализатора, но «простой пропорциональности» она явно не подчиняется. Такова была первая физико-химическая работа Н. А. Шилова [4].

В последующих работах (начиная с 1901 г.) Шилов обращает особое внимание на сопряженные реакции, некоторые из которых были уже известны ранее, а другие открыл он сам. Прежде всего Шилов хотел «теоретически осмыслить» сущность сопряженных реакций, изучить их в качественном и количественном отношении, а затем попытаться систематизировать. Для этого, естественно, требовался большой экспериментальный материал, и Н. А. Шилов приступил к планомерному и обстоятельному изучению процессов этого типа. Первая попытка систематизации результатов была сделана в 1903 г., и она выявила интересные особенности этого класса явлений, «позволила совершенно точно наметить пути для открытия новых случаев химической индукции и сопряженных реакций» [5].

Эти обстоятельные и тщательные исследования составили затем предмет магистерской диссертации Шилова «О сопряженных реакциях окисления» [6], которая явилась значительным вкладом в развитие химической кинетики. Опубликованная в виде монографии диссертация приобрела среди химиков широкую известность.

Книга состоит из введения и трех частей. Первая часть посвящена явлениям химической индукции, вторая — переходу от индукции к катализу, третья — явлениям химической самоиндукции. В введении четко сформулированы общие цели работы и метод исследования, приведена классификация изученных явлений, впервые дана единая тер-

минология всех процессов и участвующих в них компонентов.

В первой части содержится критический очерк теорий химической индукции в гетерогенной среде, где особое место отведено теории активного кислорода (гл. II), экспериментальный материал автора по химической индукции в гомогенной среде и его теоретическое обоснование (гл. III). Н. А. Шиловым были изучены следующие реакции: 1) восстановление в феллинговом растворе окиси меди в закись в присутствии хлорноватистой кислоты; 2) окисление аммиака марганцовокислым калием в присутствии хлорноватистой кислоты; 3) окисление сернистой и винной кислот хромовой кислотой; 4) окисление бромноватой кислотой мышьяковистого ангидрида в присутствии сернистой кислоты или формальдегида; 6) химическая индукция при окислении закиси железа; 8) сопряженное окисление индиго и щавелевой кислоты.

После описания своих исследований автор переходит к классификации сопряженных реакций в зависимости от характера наиболее вероятного промежуточного продукта. Эта часть работы оригинальна и очень интересна.

Вторая часть начинается перечнем реакций, представляющих собой переход от индукции к катализу. Шилов указывает на общие признаки подобных реакций, описывает исследования ускоряющего действия различных соединений одного и того же элемента на общей реакции и при одинаковых условиях, т. е. непосредственное сравнение скорости индукционного и каталитического периодов одной и той же реакции. Была изучена, в частности, реакция окисления тиосульфата натрия персульфатом калия в присутствии различного количества солей окиси и закиси железа, а также солей меди.

В третьей части представлен краткий литературный обзор работ, посвященных явлениям химической самоиндукции, а затем приведены результаты исследований автора; особенно подробно описано исследование реакции окисления восстановителей марганцовокислым калием; в частности, выяснен последовательный ход процессов, происходящих при окислении органических кислот марганцовокислым калием.

В результате изучения литературных материалов о сопряженных реакциях Шилов пришел к выводу, что работы эти разнохарактерны и представление о сущности сопря-

женных реакций у разных авторов неодинаково. Например, Оствальд называет сопряженными лишь реакции, связанные с образованием «активного кислорода» при окислении веществ кислородом воздуха. Бунзен и Роско объединяют термином «химическая индукция» все реакции, скорость которых возрастает в процессе взаимодействия веществ, не обращая внимания на причины ускорения реакции — действие катализатора, автокатализ, экзотермичность реакции, индукция и т. д. Наконец Кесслер, а за ним Траубе считали, что явление можно считать химической индукцией в том случае, если оно слагается из двух процессов — медленного и очень быстрого — и второй процесс ускоряет первый.

Суммируя все эти представления, Шилов расширяет термин Оствальда «сопряженные реакции», используя его «вообще для обозначения такой системы двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой». Что касается понятия «химическая индукция», то «мысль, положенная в основу определения Кесслера, представляется, на мой взгляд, гораздо более логичной, чем термин Бунзена и Роско» [6, стр. 1]. Чтобы окончательно определить круг исследуемых явлений, Шилов дает свое определение этих реакций: «...под именем химической индукции будут пониматься... такие случаи типичных сопряженных реакций, в которых произвольная первичная реакция обуславливает или ускоряет своим течением произвольный вторичный процесс; при химической индукции в отличие от катализа концентрация всех первоначальных веществ, участвующих в явлении, уменьшается во время процесса, и в конечном результате все они оказываются измененными» [6, стр. 4—5].

Столь же четко Шилов определяет понятия актора, индуктора и акцептора; его определения стали впоследствии общепринятыми. Все сопряженные реакции Шилов сводит к простой системе из трех компонентов:

$A + B$ — первичная реакция, протекающая самопроизвольно;

$A + C$ — вторичная реакция, скорость которой в отсутствие первичной реакции практически равна 0;

A — вещество, участвующее в обеих реакциях, — актор;

B — вещество, участвующее во взаимодействии с актором и вызывающее в результате этого вторичный процесс, — индуктор;

C — вещество, входящее только во вторичную реакцию и воспринимающее эффект первичной реакции,— акцептор.

Таким образом, течение первой реакции $A + B$ индуцирует вторую реакцию $A + C$, а система из этих двух реакций является сопряженной. Каков же путь влияния первой реакции на вторую? Очевидно, отвечает Шилов, здесь имеет место перенос химической энергии. Но «так как химическая энергия известна лишь приложенной к веществу, то отсюда вытекает тот вывод... что сопряжение реакций возможно лишь в том случае, когда существует промежуточное вещество, которое служит связующим звеном первичного и вторичного процессов» [6, стр. 7]. Это представление Шилова о неразрывности материи и энергии особенно интересно и ценно.

Естественно, что изучение природы промежуточных продуктов стало центральным пунктом всего исследования сопряженных реакций, так как именно здесь нужно было искать решение вопроса, каким образом промежуточные образования могут вовлекать во взаимодействие акцептор и тем самым индуцировать вторую реакцию. Очень важные результаты дали при этом данные о «факторе индукции», т. е. об отношении количеств входящих в реакцию акцептора и индуктора. Именно на основании определения фактора индукции можно различить три основных вида сопряженных реакций.

1) Фактор индукции имеет определенную величину (стехиометрическое значение), и концентрация индуктора убывает во время процесса. В этом случае соотношение между количествами акцептора и индуктора является определенной величиной, значит, вероятно образование промежуточного вещества, которое может быть более сильным агентом, чем исходное. Под воздействием этого активного агента и протекает вторая реакция. Это типичный случай химической индукции.

2) Фактор индукции равен бесконечности; концентрация индуктора остается во время процесса неизменной. Такое явление наблюдается в том случае, когда продукт, в который превратился индуктор, может вновь в следующем взаимодействии регенерироваться в исходную форму, а следовательно, вновь вступить в реакцию с новым количеством акцептора. Если эти превращения индуктора представляют собой замкнутый цикл, где индуктор регенери-

руется нацело, то данное количество индуктора может ввести в реакцию любое количество акцептора. В таком случае сопряженная реакция перейдет в каталитическую. «Развитая мной точка зрения,— замечает при этом Шилов,— не является только формальной, но отвечает экспериментально подтвержденному родству этих явлений» [6, стр. 13].

3) Фактор индукции не имеет постоянного значения и является отрицательной величиной; концентрация индуктора во время процесса возрастает. В данном случае индуктором может служить конечный продукт реакции, а с увеличением его количества увеличивается и скорость второй реакции. Это случай самоиндукции, которая характеризуется явлением начального ускорения.

Возможны, конечно, и явления, переходные между этими основными типами.

Если первый тип сопряженных реакций был в некоторой степени изучен, то два последних были освещены в работе Шилова впервые. Сам автор писал по этому поводу: «Переход от индукции к катализу до сих пор вообще не был исследован экспериментально и самый вопрос, можно сказать, не затрагивался в химической литературе. Что же касается явлений самоиндукции (аутокатализа), то... до последнего времени ни одна из относящихся сюда реакций не была изучена с точки зрения кинетики, а потому исследованные мною самоиндуктивные (аутокаталитические) процессы представляют первые примеры этого рода реакций, математическое выражение которых было проверено на опыте [6, стр. 11].

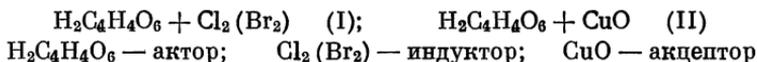
В этом исследовании Шилов поставил перед собой три основные задачи: 1) изучение сопряженных реакций всех видов с целью накопления материала для проверки предложенной им систематики этих процессов; 2) определение природы промежуточных продуктов; 3) выяснение вопроса, сопровождается ли образование промежуточного соединения частичным повышением свободной энергии системы, что необходимо для преодоления так называемого энергетического барьера. Последняя задача была связана с попыткой объяснить, как и почему промежуточный продукт может вовлекать во взаимодействие акцептор, т. е. возбуждать вторую реакцию. Шилов сознавал, что «вопрос этот связан с кардинальными задачами химической динамики и не может быть в настоящее время разрешен

вполне» [6, стр. 9]. Но попытка найти решение была им сделана.

Метод изучения сопряженных реакций Шилов выработал еще в 1903 г. [7]. По выражению автора, это метод «систематического и последовательного изменения компонентов системы»; он оказался весьма плодотворным. Качественное и количественное исследование многих реакций этим методом давало однозначный ответ на все основные вопросы: имеет ли место в изучаемом процессе химическая индукция, какова химическая природа промежуточного продукта, в чем заключается его воздействие на вторичный процесс.

Для иллюстрации метода исследования Шилова рассмотрим два конкретных примера.

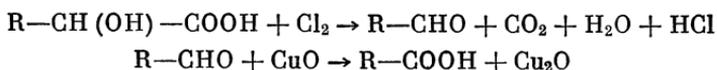
1) Взаимодействие виннокислого калия с солью меди. Эта реакция не идет самопроизвольно, но в присутствии хлора или брома медь восстанавливается и выделяется из щелочного раствора в виде закиси. Таким образом, реакция взаимодействия хлора (брома) с винной кислотой индуцирует реакцию между винной кислотой и окисью меди



В этом случае количество введенного индуктора (в виде соли хлорноватистой кислоты) известно; в условиях опыта он потреблялся полностью, а количество акцептора определялось по количеству выпавшей закиси меди. Фактор индукции для этой системы имел определенную величину; концентрация индуктора в процессе взаимодействия уменьшалась. Налицо типичный случай химической индукции, но что же является связующим звеном этих двух реакций? Для ответа на этот вопрос мало определить фактор индукции, надо обследовать, по словам Шилова, «качественную сторону явления. Для определения химической природы промежуточного продукта и его происхождения приходится идти, так сказать, ощупью и выяснять, какие из компонентов играют специфическую роль в явлении» [6, стр. 80].

Используя свой метод систематического изменения компонентов, Шилов заменяет в этой реакции сначала индуктор (на кислород, перекись водорода), а затем акцептор (на соль окиси железа, перманганат калия), но никаких принципиальных изменений в течении реакции при этом

не наблюдается. При попытке заменить актор — винную кислоту — прежнее течение реакции сохранялось только в том случае, если вместо винной кислоты использовались другие оксикислоты. Отсюда Шилов делает совершенно однозначный вывод — в этом процессе только вещество, играющее роль актора, должно принадлежать к определенному классу химических соединений, и именно «эти вещества и образуют промежуточный продукт, связывающий первичную и вторичную реакции» [6, стр. 85]. На основании этого Шилов предлагает следующий механизм реакции: в первую очередь, при взаимодействии оксикислот с окислителями образуются вещества альдегидного характера — сильные восстановители, они-то и восстанавливают акцептор



2) Реакция $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ протекает только в присутствии железа. В этом случае решить вопрос о том, какому типу явлений принадлежит указанный процесс, особенно трудно, так как Fe^{++} — распространенный индуктор, а соединения Fe^{+++} обладают каталитическими свойствами. Если ввести в систему закисные соединения железа, то они по ходу реакции перейдут в окисные и, следовательно, может иметь место наложение химической индукции и катализа. Поэтому в сопряженных реакциях с участием солей закиси железа, очевидно, надо различать два периода — индуктивный и каталитический, — имеющих резко различную скорость. Это положение Шилов доказал очень остроумно: в одной серии опытов он смешивал $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и FeSO_4 , а в другой — вводил в указанную смесь еще и NaF ; последнее вещество должно было связывать образующееся окисное железо в устойчивый фторидный комплекс. При этом каталитический эффект под воздействием Fe^{+++} полностью исключался. Результаты оказались весьма интересными:

1. При отсутствии фторида измеряемый фактор индукции не имел определенного значения, реакция заканчивалась быстро, и скорость ее не зависела от концентраций тиосульфата натрия, а только от количества окиси железа и персульфата калия. В этом случае наиболее выраженным было каталитическое воздействие окисного железа на процесс, так как здесь «индуктор теряет один из наиболее

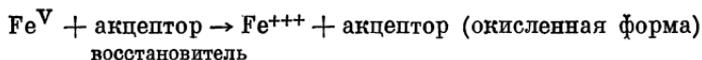
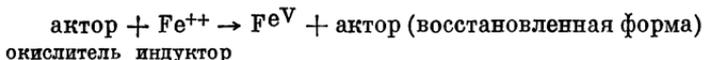
характерных признаков, а именно перестает действовать в зависимости от своей массы на определенную массу акцептора» [6, стр. 180].

2. В присутствии фторида наиболее быстро реакция происходила при вполне определенном соотношении количеств тиосульфата натрия и закиси железа (моль на моль), и фактор индукции имел определенное значение. Очевидно, в последнем случае имела место химическая индукция.

Почти одновременно с Шиловым опубликовал свои интересные работы по сопряженным реакциям Маншо. Оба ученых при объяснении явлений химической индукции обратили особое внимание на роль промежуточных продуктов, причем Маншо приписывал активную роль в их образовании индуктору (по терминологии Шилова). Шилов, исследуя большой круг реакций, установил, что не только и не всегда именно индуктор определяет образование и природу промежуточного процесса. Шилов принял пять типов «возможных воздействий одной реакции на другую» [6, стр. 162].

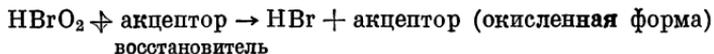
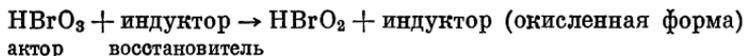
I. Промежуточный продукт представляет собой нестойкую степень окисления индуктора (а) или актора (б).

а) Индукция при окислении закиси железа:



Здесь промежуточным веществом является Fe^{V} — нестойкая степень окисления индуктора (Fe^{++}).

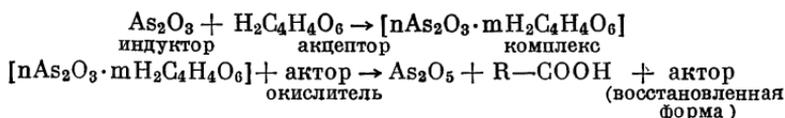
б) Индукция при реакциях окисления с помощью бромноватой, азотной и марганцевой кислот.



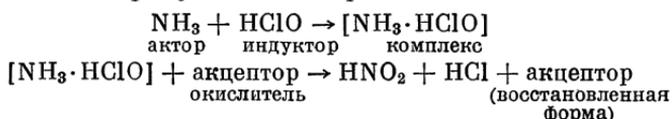
Активным промежуточным веществом является HBrO_2 — нестойкая степень окисления актора (его восстановленная форма).

II. Промежуточный продукт представляет собой комплексное соединение индуктора с акцептором (а), индуктора с актором (б).

а) Такой случай имеет место при сопряженном окислении оксикислот с мышьяковистой кислотой



б) Примером может служить окисление аммиака перманганатом в присутствии хлорноватистой кислоты



Образование комплексов может приводить иногда к удалению одного из продуктов взаимодействия веществ (в). Этот случай был изучен Шиловым на реакции окисления закиси марганца в присутствии щавелевой кислоты. Он стоит особняком, так как относится к явлениям самоиндукции.

Образование комплексных промежуточных соединений подтверждено Шиловым экспериментально и явилось новой важной главой в развитии учения о сопряженных реакциях.

При объяснении активной роли промежуточных продуктов в явлениях окисления Шилов исходит из положения кинетиков того времени: скорость любой химической реакции прежде всего пропорциональна количеству свободной энергии, которая выделяется в результате протекания реакции (так называемая движущая сила реакции). Однако очень распространены случаи, когда соответствие между скоростью процесса и его «движущей силой» не соблюдается, что вызывает возникновение «ложных равновесий». Для объяснения таких случаев замедления скорости реакции вводилось понятие о «пассивных сопротивлениях»; тогда скорость реакции

$$V = K \frac{\text{движущая сила реакции}}{\text{пассивные сопротивления}}$$

Таким образом, ускорение всякой реакции связано либо с повышением свободной энергии, либо с уменьшением «пассивных сопротивлений». Если рассматривать с этих позиций и сопряженные реакции, то «вопрос о причине того влияния, которое оказывает промежуточный продукт на направление и скорость вторичной реакции, может

быть сведен к более конкретному вопросу: сопровождается ли его образование частичным повышением свободной энергии вторичного процесса, или же его действие должно быть приписано исключительно устранению пассивных сопротивлений» [6, стр. 11—12].

Используя принятые тогда в кинетике теоретические положения о скорости химических процессов, Шилов здесь же замечает, что «о причине и характере пассивных сопротивлений почти ничего не известно и можно сказать с достоверностью, что они не представляют аддитивного свойства вещества...» [6, стр. 10]. В дальнейшем при разборе каждого конкретного случая сопряженной реакции и, что более важно, при общем теоретическом их обзоре Шилов пользуется почти всегда только понятием об электрохимическом потенциале и свободной энергии системы*.

Образование более реакционно способных агентов, чем исходные вещества, возможно лишь в том случае, если промежуточный продукт представляет собой нестойкую степень окисления индуктора или актора. И в том и в другом случае для элемента, имеющего несколько степеней окисления, например три, разности потенциалов, которые соответствуют этим трем процессам, должны по своей величине располагаться в следующем порядке.

1. Если средняя степень окисления образуется произвольным взаимодействием высшей и низшей степеней окисления, то

$$E_{\text{Me}^{\text{III}}}-E_{\text{Me}^{\text{II}}} > E_{\text{Me}^{\text{III}}}-E_{\text{Me}^{\text{I}}} > E_{\text{Me}^{\text{II}}}-E_{\text{Me}^{\text{I}}}$$

Такое распределение величин потенциалов можно объяснить тем, что реакция превращения $\text{Me}^{\text{I}} \rightarrow \text{Me}^{\text{II}}$ возможна за счет энергии процесса $\text{Me}^{\text{III}} \rightarrow \text{Me}^{\text{II}}$, а следовательно,

$$E_{\text{Me}^{\text{III}}}-E_{\text{Me}^{\text{II}}} > E_{\text{Me}^{\text{II}}}-E_{\text{Me}^{\text{I}}}$$

и потенциал превращения низшей степени окисления в высшую всегда имеет среднюю величину между указанными выше.

2. Если средняя степень окисления произвольно распадается на низшую и высшую, то

$$E_{\text{Me}^{\text{II}}}-E_{\text{Me}^{\text{I}}} > E_{\text{Me}^{\text{III}}}-E_{\text{Me}^{\text{I}}} > E_{\text{Me}^{\text{III}}}-E_{\text{Me}^{\text{II}}}$$

Распад средней степени окисления на низшую и высшую—

* В более поздних работах Шилов вообще отказывается от представлений о пассивных сопротивлениях, как лишенных конкретного физического смысла (см. стр. 100).

это процесс дисмутации электронов (самоокисление и самовосстановление, по терминологии Шилова); он возможен, если потенциал реакции $\text{Me}^{\text{II}} \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}$ компенсирует затраты энергии на превращение $\text{Me}^{\text{II}} \rightarrow \text{Me}^{\text{III}}$. Из этого следует, что в таком случае

$$E_{\text{Me}^{\text{II}}-\text{Me}^{\text{I}}} > E_{\text{Me}^{\text{III}}-\text{Me}^{\text{II}}},$$

а так как $E_{\text{Me}^{\text{III}}-\text{Me}^{\text{I}}}$ всегда имеет среднее значение, то для таких процессов получается приведенная выше последовательность потенциалов.

Примером случая 1 может служить окисление закиси железа, которое проходит через образование неустойчивой высшей степени окисления Fe^{V} . Имея в виду, что реакция



протекает произвольно, получаем следующую последовательность величин потенциалов:

$$E_{\text{Fe}^{\text{V}}-\text{Fe}^{\text{III}}} > E_{\text{Fe}^{\text{V}}-\text{Fe}^{\text{II}}} > E_{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}}$$

Окислитель (актор) при взаимодействии с $\text{Fe}(\text{II})$ окисляет его сначала в $\text{Fe}(\text{V})$; это приводит к частичному возрастанию потенциала системы и к возможности сопряженного окисления какого-либо акцептора (например, Cl^-).

Примером случая 2 является окисление бромистого водорода (актора) в бромноватую кислоту. При этом процесс окисления актора не сразу доходит до конечной степени его окисления, а останавливается на средней степени окисления (HBrO_2). Имея в виду, что бромистая кислота произвольно распадается на бромноватую кислоту и бромистый водород, можно принять следующую последовательность величин потенциалов:

$$E_{\text{HBrO}_3-\text{HBr}} > E_{\text{HBrO}_3-\text{HBr}} > E_{\text{HBrO}_2-\text{HBrO}_2}$$

При взаимодействии восстановителя (индуктора) с бромноватой кислотой образуется промежуточная степень окисления индуктора — бромистая кислота. Разложение последней на бромистый водород и бромноватую кислоту сопровождается частичным повышением окислительного потенциала системы, что и приводит к возможному сопряженному окислению слабого восстановителя (акцептора).

Если же роль промежуточного продукта играет соединение индуктора с акцептором (двух восстановителей или двух окислителей), то «образование подобного промежу-

точного продукта не может сопровождаться хотя бы частичным повышением потенциала. Комплексы могут получаться лишь в результате произвольной реакции, связанной с падением свободной энергии. Так как комплексы являются единственными продуктами этой произвольной реакции, то следовательно, отсутствуют условия, при которых частичное повышение потенциала могло бы компенсироваться одновременным выделением свободной энергии при сопряженном образовании какого-нибудь другого вещества» [6, стр. 170].

Очевидно, в этом случае надо было искать иное объяснение активного воздействия таких промежуточных комплексов в реакциях сопряженного окисления. Решить этот вопрос однозначно было затруднительно, так как в тот период теория комплексных соединений только зарождалась. Но Шилов вполне определенно показал, что образование промежуточных комплексных соединений — это распространенное явление в сопряженных реакциях окисления, и именно этим комплексам часто принадлежит решающая роль в явлении индукции. Теперь это находит себе объяснение в изменении электронных структур компонентов внутренней сферы комплексного соединения и в связи с этим в их своеобразной активации.

Если же обратиться к каталитическим процессам, то здесь образование веществ с более высоким потенциалом (как это было в случае индукции) «принципиально невозможно и противоречило бы закону сохранения энергии, так как в силу неизменяемости типичного катализатора повышение электрохимического потенциала при образовании им промежуточного продукта повлекло бы за собой ничем не компенсированный выигрыш работы» [6, стр. 181]. Значит, катализатор не влияет на химизм процесса, а изменяет константу скорости процесса (специфические скорости реакций, по терминологии Шилова).

Нередки явления, как уже указывалось, которые можно классифицировать как переходные от индукции к катализу. Это случаи, когда промежуточный продукт «представляет соединение индуктора и когда его образование не сопровождается частичным повышением потенциала» [6, стр. 182].

При изложении сущности самоиндукции Шилов стремился провести четкое различие между этой группой явлений и внешне сходными процессами автокатализа. Оба

типа явлений характеризуются начальным ускорением, но «можно в принципе отличить процессы автокаталитические от самоиндуктивных, отнеся к первым те реакции, при которых ускоряющее вещество влияет на величину константы скорости, не изменяя химизма процесса и не образуя промежуточного продукта, ко вторым — те реакции, при которых ускоряющее вещество вступает в химическое взаимодействие и тем обуславливает возникновение промежуточных реакций и промежуточных продуктов» [6, стр. 215—216].

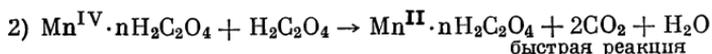
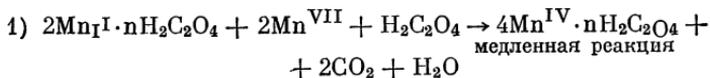
Шилов подчеркивает это различие процессов и при использовании формально одинаковых формул, характеризующих кинетику этих явлений

$$\frac{dx}{dt} = K (B - x) (A + x)$$

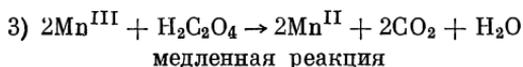
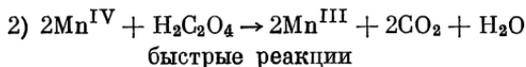
Это уравнение в применении к самоиндуктивным процессам имеет «физический смысл... совершенно иной», хотя оно идентично уравнению Оствальда для автокаталитических процессов. У Оствальда — это уравнение для процесса первого порядка, «выведенное же мной уравнение относится к процессу, по крайней мере, второго порядка» [6, стр. 231].

Особенно подробно Шилов изучил реакции двух самоиндуктивных процессов — $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{HBrO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$. Вторая реакция, как менее сложная, дала возможность количественной характеристики ее кинетики. Изучение реакции взаимодействия марганцевой кислоты со щавелевой привело к выводу, что представления предшествовавших исследователей (Гаркура и Эссена) о механизме этого процесса были неполными. Работа Шилова показала, какую существенную роль в кинетике этой реакции играет образование комплексных соединений низших степеней окисления марганца (Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV}) щавелевой кислотой. Вводя в качестве «затравки» в реакционную смесь закись или двуокиси марганца, Шилов наблюдал разное воздействие: «Эффект двуокиси марганца в качестве затравки превышает... действие закиси в 200 раз» [6, стр. 282]. Для объяснения полученных результатов Шилов предложил логичную схему этих явлений. Закись марганца сразу же связывается в комплексное соединение избытком щавелевой кислоты, и скорость всего процесса определяется скоростью взаимодействия перманганата

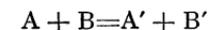
с комплексным соединением закиси марганца



Если нет избытка щавелевой кислоты, то получающаяся при восстановлении двуокиси марганца несвязанная закись вступает во взаимодействие с перманганатом прежде, чем успевает образовать комплекс с оксалатом. В последнем случае скорость всего процесса обуславливается главным образом скоростью реакции двуокиси и окиси марганца со щавелевой кислотой, так как взаимодействие не связанной в комплекс закиси марганца с перманганатом происходит практически моментально.



Предложенный Шиловым механизм взаимодействия марганцевой и щавелевой кислот стал сейчас общепринятым. Вообще для любого самоиндуктивного процесса, по Шилову, можно дать следующую схему:



причем последние два процесса протекают скорее, чем первый.

Эта схема приводит к аналогии с цепными реакциями. Роль исследований Шилова в зарождении современной теории цепных процессов неоднократно обсуждалась советскими учеными. В своих исследованиях автокаталитических процессов Шилов вплотную подошел к этой проблеме: «Характер процесса, — писал он, — имеет большую внешнюю аналогию со взрывом, так как, очевидно, может быть вызван затравкой и может распространяться в пространстве со скоростью, превышающей скорость диффузии затравки. Ввиду того, что в такого рода процессах ускоряю-

щим элементом является не тепло, но химический агент, то, в противоположность взрывам, явление может наблюдаться в строго изотермической среде. Поэтому автокаталитические процессы можно характеризовать как «изотермические взрывы» [6, стр. 221—222].

Совместно с Лютером Шилов сделал попытку «ближе изучить явление распространения автокаталитических реакций в пространстве» [6, стр. 222]. Однако тогда эта попытка не увенчалась успехом. В дальнейшем к разработке этих вопросов Шилов не возвращался. Отчасти это связано с ограниченной возможностью экспериментальных методов исследования классической химии XIX в.: методы позволяли изучать длительно существующие промежуточные продукты реакций. Такими «долгоживущими» образованиями были некоторые перекиси, комплексные ионы; их удавалось либо выделить как самостоятельные вещества, либо идентифицировать в растворах, а затем установить их роль в сложном химическом процессе. Об изучении кратковременно существующих промежуточных образований типа свободных радикалов, возбужденных частиц (с чем имеет дело современная химия цепных процессов) тогда не могло быть и речи. Нельзя не отметить также, что исследования Шилова касались главным образом кинетики процессов в жидких средах и, конечно, имели свою специфику по сравнению с кинетикой газовых процессов.

Ценность работы Шилова «О сопряженных реакциях окисления» не исчерпывается тем существенным вкладом, который она внесла в теорию сопряженных процессов. Она очень интересна постановкой даже нерешенных вопросов, методами исследования кинетики сложных реакций, глубоким критическим разбором существующих теорий, строго обоснованными выводами. Результаты исследований представлены так, что читатель вместе с автором повторяет его строгий логический путь изучения каждого явления, вместе с автором видит главное в явлении и отмечает лишнее. Читатель проникает в лабораторию научной мысли и, проследив весь ход исследования, убеждается, что выводы, сделанные автором, очевидны, логичны и строго обоснованы.

Привлекает внимание научный уровень работы. Здесь можно найти данные из работ середины XIX в. и последние работы Маншо, Меншуткина, Коновалова и др.; слож-

нейший фактический материал по кинетике гомогенных реакций обсуждается, классифицируется и математически обрабатывается на основе развивающихся в те годы представлений об окислительно-восстановительных потенциалах и комплексных соединениях.

С начала до конца автор остается крайне строгим к своим результатам и сообщает о них в весьма скромной форме: «Я позволю себе... формулировать тот общий вывод, который намечается моим исследованием. Существует много данных, указывающих на то, что реакции окисления протекают очень сложно и что эмпирические уравнения процессов стоят приблизительно в таком же отношении к истинному течению реакций, как эмпирические формулы органических соединений к их конституционным формулам. К этому выводу приводят кинетические исследования, но они не дают возможности поставить вопрос на экспериментальную почву и сделать окончательный выбор между различными промежуточными реакциями, возможными для данной кинетической системы.

Изучение сопряженных реакций заполняет этот пробел.

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

В этом, мне кажется, заключается главный интерес вопроса о сопряженных реакциях, и отсюда вытекает его связь с другими вопросами и общими задачами химической динамики» [6, стр. 303—304].

Результаты исследований Н. А. Шилова быстро и прочно вошли в науку.

Уже в 1910 г. в фундаментальном двухтомном сочинении Уокера «Катализ» (1910—1915) мы находим подробное изложение работ Шилова и широкое использование его номенклатуры. В этом издании автор 25 раз ссылается на работы русского ученого и называет его исследования прекрасными [8]. В современных учебниках описание

сопряженных реакций всегда связывается с работами Шилова.

Исследования Шилова показали центральную роль промежуточных продуктов в кинетике сопряженных реакций, а возможно, и вообще в кинетике любого сложного процесса. Глубокое изучение химизма сложных процессов было присуще русским физико-химикам, и именно оно выгодно отличало работу Шилова от многих работ его зарубежных современников. «Интерес и Баха, и Меншуткина, и Шилова, и других русских кинетиков,— писал в связи с этим академик Н. Н. Семенов,— всегда был направлен на изыскание и объяснение тех особенностей химических процессов, от которых многие иностранные школы стремились избавиться, как от искусственных внешних осложнений. Русские ученые, наоборот, часто видели в этих осложнениях внутреннее существо химического процесса. Отсюда, в первую очередь, большой интерес к вопросам промежуточных продуктов, роли среды, роли изначального ускорения. Именно по этому же пути пошли и советские школы кинетики» [9].

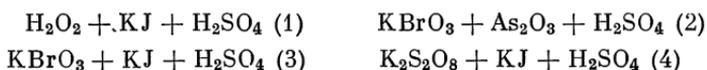
Серьезное изучение сопряженных реакций привело Шилова к убеждению, что сущность и механизм большинства этих явлений можно понять только через исследование их химизма.

Последующие работы Шилова в области химической кинетики были связаны с исследованием специфического влияния среды и химической природы реагирующих веществ на скорость реакции. Вопрос о роли растворителя, о влиянии среды на скорость реакции оказался сложным, решению его посвящена большая группа исследований многих ученых. Родоначальником работ по изучению влияния природы растворителя на скорость реакции заслуженно считается Н. А. Меншуткин. В числе первых ученых, активно включившихся в разработку этой проблемы, был и Шилов. «Своей задачей,— писал он в 1909 г.,— я поставил... изучение вопроса, может ли изменение физических и химических свойств среды оказывать то или иное влияние на скорость химических реакций» [10].

Некоторые данные о том, что растворитель оказывает влияние на протекание реакций, уже имелись, но не был решен принципиальный вопрос: принимает ли растворитель участие в химическом процессе как один из компонентов реакции, или он просто изменяет физические свой-

ства среды и тем самым воздействует на скорость реакции. Первый вопрос, который поставил перед собой Шилов, касался изучения сравнительной скорости одной и той же реакции при изменении физических и химических свойств среды. Из свойств среды были выбраны те, которые «могли бы поддаваться точному учету (например, изменение вязкости, способности вызывать диссоциацию электролитов и т. п.)» [10, стр. 1]. Одновременно в сходных по физическим свойствам средах исследовались различные реакции. В такой форме, как пишет автор, вопрос о влиянии среды на скорость реакции никем не исследовался; исключение составляли работы Меншуткина по процессам этерификации.

В качестве растворителей были выбраны метиловый и этиловый спирты и глицерин, а из окислительно-восстановительных процессов изучались четыре реакции:



(Впоследствии оказалось, что реакция (2) осложняется индуцированным окислением органического растворителя.)

Добавление спиртов вызывало уменьшение вязкости среды, добавление глицерина — повышение вязкости. Скорости реакций при этом изменялись в полном несоответствии с изменением физических свойств среды (при добавлении глицерина скорость, например, повышалась). С другой стороны, добавление спиртов и глицерина снижало «диссоциирующую способность» среды, однако это снова нельзя было связать с различным влиянием добавленных веществ на скорость изучаемых реакций. Шилов сделал вывод, что «физические свойства среды сами по себе не оказывают сколько-нибудь характерного влияния на скорость окислительных процессов» [10, стр. 6], иначе они проявились бы каким-то явным общим признаком. Очевидно, влияние среды — замедление или ускорение реакций при добавлении указанных растворителей — явление «чисто химическое и должно быть признано строго специфичным» [10, стр. 6]. Специфичность влияния растворителей проявлялась, например, в различном воздействии на скорость окислительных процессов метилового и этилового спиртов, которые оказывали в то же время одинаковое действие на физические свойства среды.

Строго индивидуальное влияние растворителей на кинетику реакции Шилов предположительно объяснял различием явлений «ассоциации молекул растворителя и реагирующих веществ» [10, стр. 7], т. е. с позиций химической теории растворов. Однако на таком ограниченном числе фактов невозможно было не только решить принципиальный вопрос о роли растворителя в кинетике окислительных реакций, но и отказаться от возможной связи всех физических свойств среды и скорости реакции. И Шилов находит следующий путь: он изучает изменение скорости реакций не в растворе, содержащем определенное количество какого-либо растворителя, а в смесях (вода + растворитель), в которых соотношение компонентов варьируется в широком интервале концентраций. При этом были выбраны водно-метилово-спиртовые и водно-этилово-спиртовые смеси переменного состава. Эти системы интересны тем, что изменение их физических свойств при изменении состава проходит через минимум или через максимум. Опыты показали, что скорость реакций менялась почти синхронно с изменением внутреннего трения смесей. Однако и здесь Шилов не спешил с окончательными выводами; он ставил вопрос глубже: нельзя ли и скорость химического процесса, и изменение внутреннего трения жидкости не просто связать между собой, но «свести» к одной общей физической или химической причине» [11]. Как всегда, Шилов и тут стремился найти «единство в многообразии».

Одновременно с исследованием влияния растворителя на кинетику реакций Шилов изучает влияние природы реагирующих веществ на скорость окислительно-восстановительных процессов.

Течение реакции окисления-восстановления определяется прежде всего разностью окислительных потенциалов взаимодействующих пар. Процессу, отвечающему большей разности потенциалов, должно соответствовать выделение наибольшего количества энергии. Однако энергетически выгодный процесс — об этом говорило множество примеров — не всегда протекал интенсивно, т. е. термодинамическая и кинетическая характеристики системы были разными. Или, как говорил Шилов, «понятия энергичного и быстрого агента... далеко не совпадают» [12]. Такие факты приводили некоторых ученых к мысли о специфическом влиянии химической природы реагирующих веществ и

природы растворителя на скорость процесса. Хотя подобные представления в общем или частном виде возникали еще у Н. Н. Бекетова, а позднее у Н. А. Меншуткина и других ученых, обосновать их и теоретически и экспериментально не удавалось. К тому же некоторые крупные ученые утверждали обратное. Например, Оствальд считал, что химическое сродство абсолютно, т. е. в определенной мере оно присуще данному веществу вне зависимости от того, с чем оно реагирует и в каких условиях. Более того, Оствальд утверждал, что «между силой сродства и скоростью реакции должна существовать тесная связь».

Отсюда понятна вся сложность проблемы, которую поставил перед собой Шилов, пытаясь выработать экспериментальный метод, позволяющий изучить скорость реакции в зависимости от химической природы участвующих в ней веществ. «Чем обуславливается специфическое влияние химической природы вещества — вопрос совершенно темный, — писал он. — Приходится допустить существование особых пассивных сопротивлений и признать, что именно они главным образом и влияют на скорость окислительных процессов», которые «строго индивидуальны для каждой пары реагирующих веществ и благодаря этому маскируют связь между кинетической и энергетической характеристикой окислительной реакции» [12, стр. 2].

Но если представления об этих «пассивных сопротивлениях» в какой-то мере еще фигурировали у Шилова в 1905 г. при изложении теории сопряженного окисления, то теперь он уже говорит иначе: «Пассивные сопротивления, выражающие собой понятия химического трения, остаются до сих пор своего рода фикцией, и в области окислительных процессов не сделано ни малейших попыток, чтобы выяснить их природу, хотя бы на частных примерах» [12, стр. 2].

В 1908 г. Шилов попытался экспериментально определить скорость реакции; его метод сводился к следующему. Если взять смесь двух окислителей (восстановителей) и одного восстановителя (окислителя), причем последний должен присутствовать в количестве недостаточном для полного восстановления обоих окислителей, то распределение восстановителя между этими окислителями должно происходить закономерно. Это распределение Шилов принял за меру относительных скоростей двух окислительных процессов при соблюдении одинаковых условий реакции.

Такого рода наблюдения давали возможность в какой-то мере подойти «к общему вопросу об относительной скорости окислительных процессов в зависимости от химической природы веществ и их электрохимических потенциалов» [12, стр. 1].

Предложенный Шиловым метод позволял обойти внешне простую, но на практике почти невыполнимую задачу непосредственного определения скорости окислительных процессов при замене окислителя или восстановителя (такая замена требовала условий, при которых скорости изучаемых процессов соизмеримы).

Метод Шилова был вполне оригинален.

Дальнейшее развитие эти исследования получили в работе ученицы Шилова — Н. М. Булыгиной (Ронжиной) и в работах самого Шилова и его учеников при изучении теории и практики фотографических процессов.

Изучение фотографических процессов

Интерес к фотографическим процессам возник у Шилова давно. Первым толчком, вероятно, послужили удивительные по тому времени цветные фотографии, которые демонстрировал Тимирязев на своих лекциях. В первом десятилетии XX в. фотография достигла уже больших успехов и приобрела важное практическое значение. Но если сам процесс фотографии был в основном понятен, то сущность проявления и особенно механизм действия проявителей долго оставались невыясненными. С этим фактом Шилов впервые столкнулся в лаборатории Оствальда. Первая и единственная теория действия проявителя принадлежала Лютеру. Она нашла широкое распространение, вошла во все руководства по фотографии, но скоро выяснилось, что очень многие факты находятся в явном противоречии с ней.

В качестве проявителя всегда использовалась смесь восстановителей либо из определенного класса органических соединений и сульфита натрия («органические» проявители), либо из закиси железа и щавелевой кислоты («железный» проявитель). Такие проявители стали привычными в практике фотографов, но принцип их действия оставался неясным. Лютер пытался объяснить необходимость введения в проявитель сульфита его «консервирующей» ролью по отношению, например, к гидрохинону.

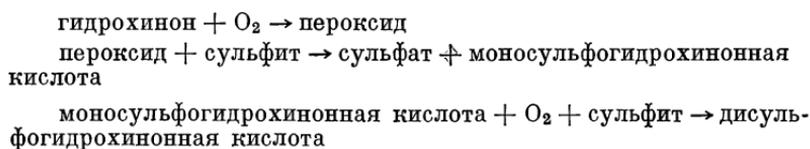
Он предположил, что сульфит окисляется под действием кислорода первым и тем самым предохраняет органическое вещество от осмоления. Однако факты не подтвердили этой гипотезы. Оказалось, что сульфит окисляется свободным кислородом лишь в присутствии катализатора, в частности ионов меди, которые как раз связываются присутствующим в смеси органическим веществом. Следовательно, в указанных смесях окисление сульфита должно проходить еще медленнее, чем на воздухе. Таким образом, было известно, «что пара или вообще система нескольких восстановителей позволяет более правильно регулировать их совместное действие, однако причина такого взаимного влияния восстановителей друг на друга до последнего времени не была исследована научно» [13].

Шилов решил выяснить роль всех компонентов проявителей в процессе проявления. Изучив имевшийся по этому вопросу материал, он сразу нашел правильный путь. «Уже сама по себе необходимость применять при проявлении именно пару восстановителей наводит на мысль, что в их действии мы имеем случай сопряженной реакции» [13, стр. 112]. Первое же экспериментальное исследование проявителя, состоящего из гидрохинона и сульфита натрия, подтвердило это предположение [14]. Выяснилось, что сначала окисляется именно гидрохинон, образуя пероксид, который вовлекает в реакцию сульфит. Следовательно, гидрохинон играет роль индуктора, а его нестойкая степень окисления — пероксид — взаимодействует с акцептором, в качестве которого выступает сульфит. Активно реагируя с пероксидом, сульфит тем самым предохраняет от окисления избыток гидрохинона; значит, в присутствии сульфита гидрохинон окисляется медленнее. Но эта «консервирующая» роль сульфита связана не с первоочередным окислением сульфита (по Лютеру), а с активным окислением сульфита под действием пероксида, который образуется при первичном окислении гидрохинона.

Количественные аналитические определения показали, что уменьшение концентрации сульфита при его окислении не соответствует возрастающей концентрации сульфата: потеря сульфита гораздо больше. Фактор индукции также не равен 1, как в большинстве сопряженных процессов такого типа, а достигает 4. Эти факты привели к предположению, что процесс идет более сложно, в две

стадии: в первой происходит образование пероксида и сопряженное окисление сульфита, а во второй — часть неокисленного сульфита дает сложные (первоначально Шиллов считал их комплексными) соединения с гидрохиноном (или вообще органическим компонентом проявителя).

Предложенная Шилловым схема действия гидрохинонового проявителя подтвердилась работами Пиннова [15], который даже выделил вещества, получающиеся во второй стадии процесса — моносulьфогидрохиноновую и дисульфогидроксиноновую кислоты. Это позволило Шиллову в своей обобщающей работе по теории фотографического проявителя (1916) дать окончательную схему действия гидрохинонового проявителя:



Промежуточное вещество — моносulьфогидрохиноновая кислота «оказалась весьма совершенным проявителем, — писал впоследствии Шиллов. — Проявляющая способность раствора гидрохинонового проявителя должна быть приписана главным образом именно этому промежуточному веществу: дисульфогидроксиноновая кислота уже не имеет проявляющей способности, а сам гидрохинон должен действовать слишком резко и неравномерно» [13, стр. 122].

Представления о сопряженном характере окисления двух восстановителей (гидрохинона и сульфита) подтвердились и совместной работой Шилова и Тимченко [16], где была показана возможность замены сульфита на другие вещества, способные реагировать с «пероксидным кислородом».

Механизм действия фотографического проявителя, предложенный Шилловым сначала только для гидрохинонового проявителя, впоследствии был подтвержден и для других проявляющих смесей, работающих в присутствии сульфита, где гидрохинон заменен пирокатехином, *p*-аминофенолом, амидолом или метолом. Во всех этих случаях в первой фазе процесса идет сопряженное окисление соответствующей пары восстановителей и образование соединения из неокисленного сульфита и органического компонента смеси; во второй фазе происходит дальнейшее окис-

ление получившегося в первой фазе соединения. Индивидуальные особенности проявляющих пар сказывались лишь в том, что во второй фазе процесса (первая оставалась для всех совершенно идентичной) соединение сульфита с органическими веществами, имеющими в составе молекулы в отличие от гидрохинона и пирокатехинона только один гидроксил, носило характер моносульфопроизводного. Таким образом, то вещество, которое для гидрохинона и пирокатехина было промежуточным, для других проявителей оказалось достаточно устойчивым и, очень медленно окисляясь, вовлекало в реакцию новые количества сульфита. «Очевидно, свойство проявителя,— делает заключение Шилов,— должно зависеть от относительной скорости образования и дальнейшего окисления моносульфопроизводного» [13, стр. 124].

Резюмируя результаты всей работы с «органическими проявителями» в присутствии сульфита, Шилов приходит к выводу: «эти два вещества действуют, взаимно замедляя и регулируя их общую реакцию окисления... процесс совместного окисления протекает спокойнее и равномернее и ведет к иным конечным веществам, не имеющим характера продуктов полного осмоления и разрушения частицы» [13, стр. 125].

Изучение «железного проявителя», в состав которого входят соль закиси железа и щавелевая кислота, привели к иным результатам. В кислой среде ни соль закиси железа, ни сама щавелевая кислота кислородом практически не окисляются. В присутствии щавелевой кислоты окисленные соли закиси железа в окись происходит, но сама щавелевая кислота при этом окислению не подвергается. В связи с тем, что в этой смеси ($\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) окисляется лишь один компонент, хотя и требуется наличие в растворе второго компонента, указанный процесс нельзя рассматривать как явление типичного сопряженного окисления. Проведенные кинетические исследования показали, что центральную роль в изучаемом процессе играют комплексные соединения солей окисного и закисного железа со щавелевой кислотой [17]. И двухвалентное и трехвалентное железо образует комплексные соединения со щавелевой кислотой, но комплексные соединения трехвалентного железа обладают большой прочностью. В связи с этим при недостаточном избытке щавелевой кислоты происходит борьба за лиганды между оставшимся неокисленным и об-

разовавшимся окисленным железом. Чтобы реакция окисления железа дошла до конца, как показали исследования Шилова и Беркенгейма, нужен трехкратный молярный избыток щавелевой кислоты по отношению к неокисленному железу. Резкое уменьшение концентрации продукта окисления (константа неустойчивости щавелевокислого комплекса для Fe^{+++} гораздо меньше, чем таковая для Fe^{++}), как и всякое удаление из сферы реакции одного из компонентов, «должно направить процесс в сторону более полного образования окиси железа, т. е. повысить восстановительную силу закиси железа» [13, стр. 128].

Таким образом, действие «органических» и «железно-го» проявителей оказалось совершенно разным, но вполне ясным. В решении такого, казалось бы, «технического прикладного вопроса», каким представлялся процесс проявления в фотографии, Шилов еще раз показал себя высококвалифицированным физико-химиком своего времени. Важна не «узость» или «широта» проблемы, а подход к ее решению. Шилов, исследуя процесс проявления, использовал новые представления о комплексообразовании, окислительных потенциалах, динамике химического равновесия, сопряженных реакциях и т. д., так как именно такой серьезный подход к любой задаче был характерен для него. Исследования Шилова и его школы в этой области привели к созданию научной теории действия фотографических проявителей [18, 19].

Исследования в области адсорбции

Адсорбция газов

Изучение Шиловым процесса адсорбции газов было первоначально продиктовано событиями империалистической войны. С самого начала ее Шилов выделил в своих исследованиях центральное звено — изучение процесса адсорбции газов на твердом адсорбенте. С другой стороны, столь же необходимым было реальное представление об этом явлении в условиях газовой атаки. Иными словами, результаты научных исследований могли найти быстрое практическое применение только в том случае, если газовая атака наблюдалась глазами химика непосредственно в условиях фронта. Такую программу наметил себе Шилов.

Идея применения угля в качестве адсорбента была не нова. Еще в XVIII в. было обнаружено, что раскаленный, а затем охлажденный уголь способен поглощать значительное количество газов. Хорошо известны и работы Т. Е. Ловица по адсорбции на угле веществ из раствора. В XIX в. это явление уже широко использовалось, но количественной характеристикой его занимались мало. Одной из первых работ количественного характера явилось исследование А. А. Титова [20], который дал оценку величины адсорбции различных газов на угле, определил зависимость адсорбции от температуры и «теплоту поглощения» этих газов. Исследования Титова касались чисто научных теоретических вопросов адсорбции газов на твердом адсорбенте; автор не предполагал, что через пять лет его работа приобретет такое важное практическое значение.

Данные Титова по адсорбции в статических условиях, известные и Зелинскому (создателю первого угольного противогаза), и Шилову, являлись хорошим отправным пунктом для новых работ, но они не могли помочь решению многих практических вопросов, связанных с адсорбцией газов в динамических условиях, когда отравляющее вещество поступает в потоке воздуха. Уже самые первые опыты, поставленные во фронтальной лаборатории Шилова, показали, что адсорбция газов углем в статических условиях и из воздушного потока существенно различна. Поэтому именно адсорбция газов в динамических условиях стала предметом всестороннего лабораторного изучения.

Как уже указывалось (стр. 46), в работах Шилова и его сотрудников (М. М. Дубинина, Л. К. Лепинь, Н. И. Гаврилова и С. А. Вознесенского) широко использовались понятия о динамической активности угля, времени защитного действия, моменте «проскока». Во фронтальной лаборатории под руководством Шилова были созданы относительно точные методы определения всех практически важных свойств угля как противохимического средства. Лаборатория выполнила все возложенные на нее обязанности: противогазы стали снаряжаться нужным количеством угля с заданными и хорошо контролируемыми свойствами; был определен срок годности противогаза и условия его хранения; конструкция противогаза по настоячивым рекомендациям Шилова была значительно улуч-

пена. Но ценность работ Шилова и его сотрудников этим не исчерпывается. Работы по адсорбции газов на угле весьма интересны с теоретической стороны; они послужили основой многих научных исследований.

Шилову принадлежит первая гипотеза о механизме сорбции газов на угле. В ее основу положены два основных, многократно подтвержденных факта. 1) Объем хлора или другого газа, сорбированного углем, до наступления момента «проскока» гораздо меньше того объема, который определяется общей хлоремкостью данного количества угля. 2) Динамическая активность угля через некоторое время после момента «проскока» восстанавливается (явление «отдыха» угля). Шилов объяснил эти явления так. Процесс поглощения газа углем совершается в две стадии. В первую идет быстрое насыщение газом зерен внешних слоев угля; концу этого процесса соответствует время защитного действия угля, после чего наблюдается проскок газа. Но процесс сорбции не заканчивается: наступает вторая стадия процесса — диффузия газа в более глубокие слои зерен, которая происходит значительно медленнее, чем сорбция на внешних слоях угля. Следовательно, сорбция газа продолжается, но с гораздо меньшей скоростью.

Процесс сорбции газа сопровождается вытеснением воздуха, и скорость сорбции зависит от свойств поглощаемого газа и его концентрации. Кроме того, динамическая активность угля, а следовательно, и его защитные свойства находятся в явной зависимости от зернения угля и длины слоя, в котором сорбируется газ. При прохождении смеси воздуха и газа через слой угля концентрация газа постепенно уменьшается, что приводит к неравномерному распределению сорбированного газа по длине слоя.

Интерес к проблеме динамической активности сорбента Шилов пронес через многие годы. Вернувшись после империалистической войны в Москву, он продолжил исследования в лабораториях МВТУ и Коммерческого института. Одновременно с работами по адсорбции газов было начато изучение адсорбции электролитов. Оба направления, взаимно обогащая и дополняя друг друга, позволяли создать более полное представление об этом процессе. Работы по адсорбции газов, опубликованные в 1928—1930 гг., уже базировались на многих данных, полученных при изучении этого явления в растворах.

Усовершенствование метода и техники работы, количественный подход к изучаемым процессам позволили школе Н. А. Шилова получить новые интересные закономерности адсорбции на угле газов из тока воздуха. В этот период проверена экспериментально выдвинутая еще в 1916 г. теория защитного действия угольного слоя, и прежде всего детально изучено распределение газа по всей длине работающего слоя угля. Эта работа проводилась в основном на смеси воздуха с хлором, так как концентрацию хлора легко установить титрометрически по эквивалентному количеству йода, выделяющемуся из йодистого калия. Слой угля был разделен на отдельные равные участки, в каждом из которых количество сорбированного газа определялось в любой нужный момент опыта (например, в момент проскока газа). Изменение концентрации газа в зависимости от длины слоя сорбента выражалось в виде кривых распределения в координатах: длина слоя (см) — относительное падение первоначальной концентрации газа $(C : C^0) \cdot 100$.

В первую стадию процесса, т. е. до момента проскока, форма кривой распределения только формируется, а к моменту проскока приобретает вполне характерный вид; концентрация газа резко падает во второй половине работающего слоя сорбента (т. е. в первичной адсорбции газа принимают участие, как и постулировал Шилов, лишь верхние слои сорбента).

Вторая стадия процесса, связанная с диффузией газа в более глубокие слои, характеризуется неизменной формой кривой распределения; она лишь перемещается вдоль слоя сорбента со скоростью, равной скорости продвижения фронта газа.

Подтвердив экспериментально теорию действия угольного сорбента, авторы приступили к изучению факторов, от которых зависит время защитного действия угля (θ). Понятно, что время защитного действия первых участков сорбента очень мало, оно возрастает лишь по мере увеличения длины слоя. Наконец, начиная со слоя длиной L_0 , зависимость между θ и L становится линейной. Для такого состояния системы авторы ввели понятие «коэффициент защитного действия» (K)*, который в этом случае вполне

* K — время защитного действия (в минутах) слоя сорбента длиной 1 см.

характеризует работу сорбента. Если время защитного действия слоя длиной L (при условии, что $L > L_0$), то

$$\theta = \theta_0 + K(L - L_0) \text{ или } \theta = KL - \tau^*,$$

где потеря времени защитного действия $\tau = KL_0 - \theta$.

Таким путем авторы установили важную зависимость между длиной работающего слоя сорбента и временем его защитного действия (при условии постоянства исходной концентрации газа, скорости тока смеси, сечения слоя сорбента и диаметра зерен) [21]. Дальнейшие исследования показали, что K не зависит от зернения угля, но зависит от скорости тока газо-воздушной смеси: $\tau \cdot v^n = \text{const}$. Эта зависимость была изучена для хлора; экспериментально найдено, что для этого случая $n = 0,5$.

Результаты всех этих исследований вошли в руководства по адсорбции и противохимической защите [22].

Работы Шилова по динамике сорбции дали не только ценный экспериментальный материал. Они особенно важны тем, что привели к установлению новых понятий, к созданию теории динамики сорбции и, наконец, к количественному выражению этого процесса. Многочисленные опыты, проведенные в последующие годы в разных лабораториях разными авторами, подтвердили справедливость формулы Шилова. После 1930 г. представления Шилова об адсорбции газа на угле особенно интенсивно развивались его учениками и прежде всего М. М. Дубининым. Он предложил практически удобные эмпирические формулы для расчета слоя сорбента. Появилась возможность устанавливать зависимость динамической активности угля от скорости потока газовой смеси, особенностей пористой структуры и зернения угля. А поскольку свойства адсорбента во многом зависят от режима его обработки, то для каждого случая были даны рекомендации в отношении выбора исходного сырья и оптимальных условий режима активирования угля.

Весьма ценными оказались и теоретические представления Шилова о параллельном переносе. Они не только многократно подтверждались в работах многих авторов, но оказались тесно связанными с общими представлениями об адсорбционной волне. Все это позволяет считать работы Шилова в области адсорбции газов основополагающими,

* Эта формула носит теперь название формулы Шилова.

нашедшими свое дальнейшее отражение в более поздних работах по адсорбции, абсорбции и гетерогенному катализу.

Последние работы Шилова по адсорбции газов на угле были направлены на изучение проблемы поверхностных соединений на угле (в частности, поверхностных окислов) [23]. Эти работы тесно связаны с широким фронтом его исследований по адсорбции электролитов в растворах (стр. 123).

Адсорбция из растворов

Изучение адсорбции веществ из растворов проводилось Шиловым и его учениками одновременно с работами по адсорбции газов и было до некоторой степени вызвано этими хронологически первыми работами по адсорбции. Ставя перед собой задачу выяснения не только формальных закономерностей этого процесса, но и вскрытия сущности природы адсорбционных явлений, Шилов сознательно перешел на изучение более сложных систем. Адсорбция из растворов осложняется такими факторами, влияние которых в газовых средах ничтожно или во всяком случае не проявляет себя явно. Однако Шилов считал, что именно в этом многообразии осложняющих обстоятельств четче выступают основные закономерности, единообразно проявляющие себя в самых различных случаях и условиях адсорбции электролитов. Уже первая работа показывает, как широко и серьезно задуманы Шиловым эти исследования, какую совокупность вопросов ставил он перед собой, стремясь познать не ту или иную сторону адсорбции, а сущность этого явления во всем его многообразии. Задача была продумана глубоко и с теоретической и с экспериментальной стороны.

Несмотря на то, что сам факт адсорбции из растворов был хорошо и давно известен, его изучением продолжали заниматься многие ученые, так как «в области теории адсорбционных процессов, если не царил полный мрак, то во всяком случае лишь едва брезжил свет,— вспоминает Л. К. Лепинь.— Что за явление адсорбция, к какому классу она должна быть причислена, есть ли это явление *suū generis*, подчиняющееся своим особым законам, которые еще не установлены химиками и физиками, или оно того же порядка, что и другие химические процессы? На все эти вопросы еще не было дано никакого ответа» [24].

Главный недостаток предшествующих работ заключался в том, что они не были систематизированными исследованиями и отличались либо «грубым эмпиризмом», либо играли «лишь служебную роль для демонстрации взглядов авторов и выведенных ими уравнений». Не рассматривая всю совокупность явлений, происходящих при адсорбции, сознательно упрощая их, большинство исследователей видело свою задачу в математическом выражении адсорбции в виде формулы. Но «выразить явление числом не значит еще понять его сущность», — замечает Шилов. Наоборот, «в период собирания и разработки экспериментальных данных стремление подчинить недостаточно систематизированный материал той или иной математической формуле может иногда даже несколько задержать развитие вопроса и сузить кругозор научных взглядов» [25].

Изучение сравнительной адсорбции различных солей проводилось обычно на солях щелочных и щелочноземельных металлов. Шилов и Лепинь включают в круг своих исследований гораздо больший «ассортимент» веществ и, что имело принципиальное значение, проводят сравнительные опыты по адсорбции различных электролитов с одинаковым катионом или, наоборот, с одинаковым анионом (например, галогеноводородные кислоты и их соли). Кроме того, они изучают совместную адсорбцию смеси электролитов с одноименными и разноименными ионами. Огромный экспериментальный материал, накопленный авторами, дал возможность получить «более общую картину явления», проследить качественную сторону адсорбции и обнаружить такие закономерности, которые ускользали от их предшественников, имевших дело с гораздо меньшим числом фактов. Новые закономерности оказались столь существенными, что позволили авторам развить новые теоретические воззрения на природу и характер адсорбционных процессов. Основной вывод их работы: адсорбция — явление молекулярное. «Степень адсорбции есть функция формы самого соединения в его целом или суммарного эффекта аниона и катиона, т. е. адсорбцию можно признать свойством недиссоциированной молекулы» [25, стр. 58].

Признав явление адсорбции молекулярным, Шилов сделал следующий шаг — представил адсорбцию как конечный результат «целой системы взаимных влияний и воздействий», а именно: силового поля поглотителя, молекулярного поля поглощаемого вещества и молекулярного

поля растворителя, особо подчеркивая роль растворителя. Влияние растворителя на адсорбционные процессы учитывалось и ранее, но лишь в той мере, в какой растворитель, поглощаясь сам, оказывал влияние на адсорбцию электролита. Шилов и Лепинь выдвигают новый тезис — «поглощаемое вещество есть вместе с тем и растворенное», а следовательно, силовое поле растворителя влияет на молекулярное поле растворенного электролита.

Интересно отметить, что и в этой работе химизм явления не ускользает от исследователей. Наоборот, они обращают особое внимание на тот факт, что состояние адсорбирующегося электролита в растворе может быть не только ионным или молекулярным: растворитель воздействует на молекулярное поле электролита, часто образуя с растворенным веществом сольваты, ассоциированные молекулы, комплексы и т. д., и, значит, существенно меняет адсорбцию растворенного в нем электролита. «Роль растворителя по отношению к поглощаемому веществу не может быть только пассивной... Раз мы вообще имеем дело с известным химизмом явления, то, как свойственно всем химическим процессам, неизбежно должно сказываться влияние специфических особенностей и свойств каждого данного вещества или, вернее, данной системы веществ... Роль растворителя в явлениях адсорбции гораздо более сложна и существенна, чем принимается обыкновенно» [25, стр. 68—69].

Внимание к химической стороне изучаемых явлений, представление об активной роли среды и растворителя принесли здесь, как и при изучении кинетики сопряженных реакций, ценные результаты. Рассматривая адсорбцию как «конкуренцию в воздействии молекулярного поля, с одной стороны, растворителя и, с другой, поглотителя на молекулярное поле поглощаемого вещества» [25, стр. 125], авторы сочли возможным впервые четко постулировать (а позднее и доказать) связь явлений адсорбции с другими явлениями, происходящими в растворах (растворение, коагуляция коллоидов и т. п.). Отсюда новые задачи и новые планы исследований.

Коллектив сотрудников Шилова (С. А. Вознесенский, М. М. Дубинин, А. П. Иваницкая, Я. М. Катусhev, Л. К. Лепинь, О. М. Михайлова, Л. М. Орлова, Н. М. Ронжина, Н. А. Царевитинов, М. Л. Чепелевецкий) решил изучить весь круг явлений, совершающихся в растворах электро-

литов, с тем чтобы найти процессам адсорбции логическое объяснение и место в общей системе возможных взаимодействий. Изучаются поведение сильных и слабых электролитов, электролитов неорганической и органической природы, их адсорбция на твердых веществах (на окислах металлов, на самих металлах), коагулирующее действие по отношению к золям и суспензиям, влияние на изменение электродных потенциалов, на распределение вещества между двумя растворителями. Этот широкий круг исследований захватывал не только адсорбцию на твердом адсорбенте, но вообще поверхностные явления, происходящие на самых различных границах раздела.

«Наши исследования, — пишет Шилов, — показали, что по многим свойствам, т. е. по своему влиянию на перечисленные выше процессы, электролиты можно достаточно четко систематизировать, расположить в ряды, закономерность которых во многих случаях сохраняется» [26]. Те ряды, в которых катионы (с одинаковым анионом) или анионы (с одинаковым катионом) располагаются по силе воздействия соответственно своей валентности, Шилов назвал конвалентными; ряды, в которых катионы или анионы располагаются в порядке, обратном их валентности, он назвал антивалентными. Например, по своему влиянию (а следовательно, и адсорбции) на положительные золи и адсорбенты, на процессы в щелочной среде анионы располагаются в конвалентные ряды; для процессов же, протекающих в кислой среде, а также по воздействию на отрицательные золи и адсорбенты те же анионы располагаются в антивалентные ряды. Катионы в большинстве случаев дают конвалентные ряды для отрицательных адсорбентов и смешанные для положительных. Лишь некоторые из электролитов ведут себя весьма своеобразно, не подчиняясь правилу значности или антизначности.

Наиболее полное объяснение закономерному изменению свойств электролитов, проявляющемуся одинаково для различных процессов, Шилов считал возможным дать, лишь основываясь на совокупности всех признаков системы в целом. Так он приходит к представлению о решающей роли для всех этих процессов «внешних сил», которыми обладают молекулы, т. е. молекулярного силового поля. «Если принять такую обобщенную точку зрения, — пишет он в 1920 г., — то и адсорбция, и сольватация, и комплексобразование суть лишь частные случаи проявления мо-

лекулярного силового поля, которые удобно охватить одним общим термином «молекулярной адгезии» и которая не зависит от степени агрегации вещества» [26].

Изучение молекулярных сил сопряжено со значительными трудностями, но оно помогает познать химизм процесса в естественных условиях, поскольку в этом случае поведение вещества определяется в большей степени химическим средством к другому компоненту, чем силами электростатического притяжения. Иначе говоря, изучение силового поля молекул позволило проследить качественную и количественную стороны химического средства как бы в более стерильных условиях, без наложения заряда, нивелирующего химическую индивидуальность веществ.

Именно с позиций химического средства Шилов дает объяснение самому непонятному вначале, но постоянно воспроизводимому экспериментально факту — более активной адсорбции слабых электролитов по сравнению с сильными. Привлекая представления Томсона о переходе электрона с орбиты электроположительного атома на орбиту электроотрицательного при образовании катиона и аниона, Шилов рассматривает ионы как системы с удовлетворенным или насыщенным электросредством. Внешнее поле ионов обусловлено присутствием этих зарядов, а не «силами средства, исходящими из ядер». Если же обратиться к молекулярному состоянию вещества, то внешнее поле молекулы отличается от такового у ионов; оно зависит «от ненасыщенного электросредства их неионизированных или только поляризованных атомов» [27]. Далее уже логично допустить, что для отрицательного, например, адсорбента наиболее активны должны быть диполи с ненасыщенным электроотрицательным средством. Действительно, наиболее энергично на таких адсорбентах адсорбируются вещества, в состав которых входят «одноосновные кислотные ионообразователи» (ряд анионов оказывается антивалентным). Сюда же относятся вещества, в которых отрицательное электросредство оказалось наименее использованным (по терминологии Шилова), например, соли слабых трехвалентных металлов (ряд катионов по отношению к положительному адсорбенту оказался действительно ковалентным). Аналогично можно рассуждать и в отношении коагуляции положительных и отрицательных коллоидов.

«Наша схема,— писал по этому поводу Шилов,— переносит, таким образом, центр тяжести с элементарных зарядов свободных ионов и с их количеств на **электросродство неионизированных атомов**,— на силы, исходящие из атомного ядра и обуславливающие его стремление присоединить к своему внешнему кольцу электроны или отдавать их, т. е. отводит главную роль не самим свободным ионам, но атомным силам, способным вызвать их образование. Нам представляется особенно важным, что наша схема устанавливает логическую связь адсорбционных рядов с рядом напряжений и рядом элементов по валентности,— связь, которая бросается в глаза и должна найти себе отражение во всякой теории адсорбционных явлений» [27, стр. 23].

Надо сказать, что в эти годы Шилов не отрицал и существование ионной адсорбции, но считал ее первой стадией процесса; вторая же стадия приводила как бы к моляризации ионов на поверхности адсорбента. Рассматривая адсорбцию как явление молекулярное, Шилов и в этот период вовсе не исходил из представлений об адсорбции целостной молекулы, а стремился объяснить закономерности этого процесса на основании молекулярных свойств адсорбирующегося вещества. Можно считать, что именно такие представления и привели впоследствии к правилу (Панет, Фаянс, Ган) о преимущественной адсорбции тех веществ, которые обладают меньшей растворимостью или меньшей диссоциацией, поскольку указанные свойства нельзя считать ионными.

С этих же позиций Шилов подошел к изучению зарядов коллоидных частиц. К этому времени экспериментально было установлено, что твердые поверхности имеют заряд (в той же мере это относилось и к коллоидным частицам). Различные авторы объясняли это по-разному, но, как писал Шилов, «во всех этих воззрениях первичное электрическое поле являлось **атомным** свойством, присущим атомам в молекулах, образующих поверхность тела» [28].

Благодаря наличию первичного поля на поверхности идет адсорбция ионов того или иного знака (первичная адсорбция). Так возникает, например, заряд коллоидной частицы. Если в систему добавить электролит, будет иметь место вторичная адсорбция — на заряженной коллоидной частице пойдет адсорбция ионов противоположного знака. Но при вторичной адсорбции (когда заряд частицы умень-

шается) ион «присоединяется к поверхности адсорбента не за счет его первичного поля, но благодаря электростатическому притяжению самих адсорбированных ранее ионов, что равносильно моляризации ионов растворенного электролита на поверхности адсорбента». Так что если первичную адсорбцию можно рассматривать, как ионную, то вторичная «соответствует молекулярной адсорбции, в результате которой оказываются адсорбированными оба иона, образующие недиссоциированную молекулу, определенным образом ориентированную по отношению к адсорбенту» [28, стр. 72].

Мы уже упоминали, что Шилов рассматривает адсорбцию как результат сложных взаимных влияний всех компонентов системы. Поэтому и в случае коагуляции, которая наступает в результате адсорбции электролита, активную роль играет растворитель. «При коагуляции электролитами,— замечает Шилов,— нарушаются условия адгезии коллоида к воде, а следовательно, и условия когезии частиц коллоида друг к другу. При этом воздействие электролитов может иметь двойную причину... электролит может ослабить силовую связь (вода — коллоид), с одной стороны, путем адсорбции на самом коллоиде и, с другой стороны, путем собственного взаимодействия с водой, т. е. благодаря своей гидратации (по современной терминологии — высаливающее действие электролитов.— Н. У.)» [27, стр. 26].

В дальнейшем предложенная общая система взглядов на коагуляцию, стабилизацию коллоидов и адсорбцию электролитов во многом уточняется, углубляется; особенно подробно изучаются отдельные случаи проявления молекулярных сил. К таковым относится, например, только наметившийся в ранних работах вопрос о распределении вещества между двумя растворителями [29—31]. Здесь можно было еще раз проверить, насколько справедливо высказанное Шиловым общее положение о том, что адсорбция (или любое другое молекулярное взаимодействие) есть результат преимущественной адгезии данного вещества к одному из двух адгезеров (вода, адсорбент или два растворителя).

Конечно, все три компонента взаимно влияют друг на друга и прежде всего на молекулярное состояние, а как следствие — на распределение растворенного вещества. В свою очередь сами «адсорбционные процессы (а также

распределение.— *Н. У.*) сильно влияют на соотношение молекулярных сил всех трех компонентов» [32]. Степень этого влияния меняется при различной концентрации распределяемого вещества для данной системы, а также связано с природой всех трех компонентов для каждой новой системы. Учесть абсолютное значение каждого из указанных факторов очень трудно. Если же для каждой данной системы при определенных постоянных условиях каждую фазу рассматривать просто как некоторое силовое поле, включающее в себя суммарный эффект упомянутых молекулярных сил, то «изучение распределения является прекрасным общим методом для изучения изменений силового поля раствора в зависимости от различных внешних условий (общая концентрация, температура, примеси и пр.)» [29, стр. 9].

Но это был лишь метод исследования, а задача, поставленная Шиловым, касалась нового принципиального вопроса. Если все изученные ранее процессы можно свести к проявлению сил одинаковой природы, а именно молекулярных сил, то не подчиняются ли и все эти процессы одному и тому же закону — закону действия масс в его простейшей форме (т. е. условию простой пропорциональности химического действия концентрации) или же для молекулярной адгезии в ее общей форме будет наблюдаться более сложное соотношение: $A = Kc^n$, где A — химическое действие и n — любое целое или дробное число? В частном случае на этот вопрос можно было ответить, изучая распределение электролита между двумя растворителями. Как показали экспериментальные данные, закон действия масс для характеристики многих систем из трех компонентов имеет, как и предполагал Шилов, более сложный вид. Общая формула распределения вещества между двумя растворителями, включающая самые различные случаи, имела вид

$$K = \frac{C_1}{C_2^n},$$

где n — любое целое или дробное число. Оно определяется как отношение двух величин

$$n = \frac{\log \beta_1}{\log \beta_2},$$

при этом β_1 и β_2 представляют собой характеристики сило-

вого поля раствора в обеих фазах в зависимости от изменения общей концентрации распределяющегося между ними вещества, а также его взаимодействия с каждым из растворителей. Величины β_1 и β_2 остаются примерно постоянными в широких пределах концентрации для каждой отдельной фазы в определенной системе трех веществ.

Вычисленный по этой формуле коэффициент распределения оказался для многих систем величиной постоянной*. Отклонения наблюдались главным образом в тех случаях, когда имело место значительное взаимное растворение жидких фаз или химическое взаимодействие компонентов системы. В результате авторы сделали общий вывод: «Исследование процессов распределения... показывает, что не растворимость сама по себе, но силовое поле раствора (взаимоотношение растворителя и растворенного вещества) должно считаться характеристикой явлений распределения. Оно представляет собой суммарный и сложный эффект молекулярных сил, влияний и молекулярного состояния растворенного вещества и растворителя в самом растворе, независимо от процессов и соотношений, наблюдаемых при акте растворения» [29, стр. 103].

Но самым сложным оставался вопрос о природе адсорбции, природе химического сродства. Для решения этого вопроса физики и химики в 20-х годах уже привлекали представления о стереохимии атомов и молекул, анизотропности их внешнего поля, объясняя характер и знак электросродства стремлением к более совершенной симметричной конфигурации (атомная симметрия и вторичная молекулярная симметрия). Развивая эти представления, высказанные Томсоном, Льюсом, Лангмюром, Вернером и др., Шилов ставит вопрос о том, могут ли адсорбционные силы «входить в конкуренцию с атомными силами электросродства или по крайней мере с электростатическими силами сложных образований вторичной молекулярной симметрии» [34]. Оказалось, что ионы и простейшие молекулы сохраняли «свою целостность» при адсорбции. Иначе обстояло дело с комплексными соединениями — адсорбция сопровождалась их разрушением. Значит, в этом случае «адсорбционные силы действительно могут входить в конкуренцию с электростатическими силами, вызывающи-

* Впоследствии было показано, что уравнение Шилова и Лепинь «применимо для расчета распределения при всех возможных для данной системы температурах и концентрациях» [33].

ми образование комплексных соединений». Отсюда следует и второй вывод: «адсорбционные электростатические силы являются силами того же порядка, как электростатические силы, выявляющиеся при образовании комплексных соединений, обусловленных симметрией вторичного порядка, подчиненной координационным числам» [34, стр. 56].

Величина адсорбции веществ на разных адсорбентах была при этом, конечно, различна, т. е. она зависела от природы адсорбента и адсорбирующегося вещества. Если в качестве адсорбента брать уголь, обработанный в идентичных условиях, а в качестве растворителя воду, то тогда различие в величине адсорбции веществ, очевидно, будет при прочих равных условиях определяться свойствами и строением молекул адсорбирующихся веществ.

В первую очередь представляло интерес исследование органических веществ одного гомологического ряда (электролиты одинаковой природы, силы и концентрации). Несколько работ уже было посвящено этому вопросу. Например, Фрейндлих наблюдал большую адсорбцию соединений ароматического ряда по сравнению с соединениями жирного ряда; Траубе установил увеличение адсорбции органических веществ в гомологических рядах. Однако эти работы охватывали небольшой круг веществ. Шилов предполагал, в частности, что справедливость правила Траубе может оказаться ограниченной несколькими первыми членами гомологического ряда, а далее эффект адсорбции, возможно, «пройдет через максимум где-либо на протяжении ряда. Для решения этого вопроса нужно было поставить опыты с возможно большим числом членов изучаемых гомологических рядов, для выяснения же влияния состава и строения с целесообразно подобранными группами органических веществ» [35].

Шилов и Некрасов изучили адсорбцию очень многих органических веществ: восемь членов гомологического ряда одноосновных кислот, двухосновные кислоты, замещенные кислоты жирного и ароматического ряда, оптически активные и неактивные изомеры и др. Результаты оказались весьма интересными. Прежде всего надо отметить обнаруженные ограничения и «перевертывание» правила Траубе: 1) «Увеличение поглощения в гомологических рядах нормальных соединений проходит через максимум, приходящийся на члены ряда с 4—6 атомами углерода» [35, стр. 112]. 2) «Для производных бензойной

кислоты (при замещении водорода в радикале.— *Н. У.*) отношение оказывается перевернутым — наибольшую величину поглощения показывает сама бензойная кислота» [35, стр. 106]. Оказалось, кроме того, что по-разному поглощаются оптические изомеры одного и того же соединения, *цис*- и *транс*формы; «введение в молекулу двойной связи сильно увеличивает поглощение», а при равном числе атомов углерода и «одинаковой функции жирные соединения поглощаются больше соответствующих им циклических» [35, стр. 112]. Таким образом, связь между величиной адсорбции и строением и составом молекул стала вполне очевидной.

Интересным казалось проследить также связь между адсорбцией вещества и его свойствами, которые в свою очередь зависят от состава и строения вещества. Одним из важных и относительно изученных свойств является растворимость веществ. Между растворимостью солей с одинаковым анионом, например, и рядом напряжений существует явная связь. Зависимость между рядом напряжений и адсорбцией в свое время наблюдал Шилов. Теперь представилась возможность, исключив промежуточное звено, проследить возможную связь между растворимостью и адсорбцией. И такая аналогия в свойствах целого ряда веществ была действительно обнаружена. Она оказалась особенно четкой благодаря тому, что растворимость, как и многие другие характеристики соединений, не является аддитивным свойством ионов. Стандартный ряд растворимости солей различных кислот нарушался при замене одного катиона другим, взятым в последовательности ряда напряжений. В случае сильного поляризующего действия катиона наблюдается аномальное понижение растворимости, в случае поляризующего действия аниона — аномальное повышение растворимости. Постоянный интерес именно к аномалиям, как к ключу многих загадок, вознаградила Шилова и здесь. Совершенно аналогичные аномалии обнаружались и в ходе кривых адсорбций этих соединений, приобретая, таким образом, внутренний смысл и закономерность. Более того, писал Шилов, — «намечается далее любопытная аналогия между кривыми адсорбции... и кривыми температур плавления этих же солей... чем выше плавится соль, тем она меньше адсорбируется» [36].

Заслуживают внимания работы школы Н. А. Шилова в области коллоидной химии, непосредственно связанные

с разработкой учения об адсорбции, поскольку стабилизация и коагуляция коллоидных частиц происходит вследствие адсорбции электролитов. Здесь особенно интересно стремление Шилова, в отличие от работ других ученых, проследить систематическое влияние электролитов в широком интервале их концентрации на заряд коллоидных частиц. Как обычно, его интересовало изучение свойств системы при последовательном планомерном изменении ее состава. В данном случае изменяемым параметром была концентрация электролита. Поскольку, как показывали многочисленные опыты, электролиты вызывали изменения в коллоидной системе, начиная с какой-то определенной концентрации, то изучение этого влияния на коллоиды исследователи производили главным образом с растворами электролитов достаточной концентрации. Здесь уже были достигнуты определенные результаты — введено понятие о двойном электрическом слое коллоидной частицы, о пороге коагуляции, установлено различие во влиянии одно- и многовалентных ионов и т. д. Что касается влияния малых концентраций электролитов, то здесь было сравнительно немного данных и они рассматривались в основном как аномальные случаи по отношению к общим закономерностям, полученным при действии электролитов более высоких концентраций. Шилова привлекали именно эти аномалии: «обращает на себя внимание, — сказано в одной из этих работ, — сравнительно частое нарушение общего хода кривых в зависимости от концентрации прибавляемых электролитов». Возникал вопрос, «можно ли вообще говорить о предельных концентрациях, ниже которых электролиты не оказывают никакого действия на данную систему?» [37].

Были поставлены опыты по измерению скорости электроосмоса (а следовательно, и заряда коллоидных частиц) в зависимости от постепенного изменения концентрации электролитов в растворе. Оказалось, что изменение заряда частиц при повышении концентрации электролита не связано прямой или обратной пропорциональностью; кривая, как правило, проходит через максимум, лежащий в области малых концентраций электролита. «Такие кривые, — писал Шилов, — становятся **характерными и типичными** для всех электрокапиллярных явлений... То, что считалось до сих пор исключительным, становится общим правилом и в качестве такового подлежит объяснению» [28, стр. 70].

Шилов, как указывалось ранее, различал в этом случае два вида адсорбции: первичная, ионная адсорбция, соответствовала восходящей ветви кривой и приводила к повышению устойчивости коллоидных частиц; вторичная, молекулярная адсорбция, отвечала нисходящей ветви кривой и приводила в итоге, при определенной концентрации электролита, к коагуляции коллоидной системы. «Легко себе представить,— замечает Шилов,— оба процесса совершающимися одновременно, а потому налагающимися друг на друга и обуславливающими расплывчатость максимумов на кривых, их сложную траекторию или преобладание одной из двух ветвей, отвечающих тому или другому из составляющих процессов» [28, стр. 72].

Таков итог первого цикла работ школы Шилова по адсорбции, давших весьма интересные и ценные результаты.

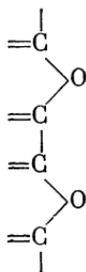
При изучении адсорбции на угле в 20-е годы лаборатория Шилова работала с активным углем, зольные элементы из которого удалялись обработкой кислотами. Как выяснилось в дальнейшем при этом из угля удалялись только щелочные зольные элементы, но не кислотные. Такой уголь вел себя в водной среде как отрицательный адсорбент, что в то время оставалось еще неизвестным. Поэтому эти работы Шилова в настоящее время имеют только исторический интерес; но они показывают сложный и не лишенный определенных успехов путь научных исканий Николая Александровича.

Обменный характер адсорбции электролитов на угле (гидролитическая адсорбция) был открыт в 1926 г. Бартеллом и Миллером. Наличие зольных элементов кислого характера, как показали эти ученые, не влияло на адсорбцию слабых электролитов, но значительно сказывалось на адсорбции сильных электролитов. Шилов немедленно включился в исследование этого явления. Беззольный уголь, необходимый для работы, пришлось получать из сахара, который в 20-е годы являлся остродефицитным продуктом. «Мы покупали сахар по баснословным ценам на рынке,— вспоминает М. Л. Чепелевский,— и безбожно жгли его».

Шилов воспроизвел результаты американских ученых и пошел дальше. Действительно, адсорбция сильных электролитов носила обменный характер. Но почему уголь проявлял свойства то положительного, то отрицательного адсорбента? Это явление Шилов объяснил различием по-

верхностных окислов угля. По его представлениям, на поверхности угля происходят поверхностные химические реакции, в результате которых образуются химические соединения, прочно связанные с твердым сорбентом. Поверхностные соединения угля с кислородом имеют характер окислов (C_xO_y), несколько различающихся по составу и свойствам в зависимости от условий образований [23].

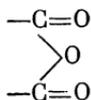
1. Окисел А образуется при наличии у поверхностных атомов углерода одной остаточной валентности; он устойчив при обычной температуре и малых давлениях кислорода



2. Окисел В образуется, если у поверхностных атомов углерода имеются две остаточные валентности; он существует также при обычной температуре, но при несколько больших давлениях кислорода, чем окисел А. Именно окисел В характеризует обычное состояние поверхности активного угля, полученного при более высокой температуре. Окисел В может быть представлен схематически двумя формулами



3. Окисел С образуется при трех остаточных валентностях поверхностных атомов углерода. Этот окисел получается при $300-700^\circ$; при более высокой температуре он отщепляется в виде CO_2 . К изменениям давления кислорода окисел С устойчив. Его формула имеет вид



Таким образом, состав поверхностного окисла зависит от положения динамического равновесия в гетерогенной системе уголь — кислород. Поскольку окисел А образуется при весьма малом давлении кислорода (до 2 мм), то основными окислами являются два последних — В и С. Равновесие между этими окислами определяется температурным режимом: до 700° существует главным образом окисел В, выше 800° — окисел С. Значит, в зависимости от условий обработки угля на его поверхности могут образоваться различных свойств окислы, которые в водной среде проявляют кислотные или щелочные свойства, что в свою очередь приводит к преимущественной адсорбции или катионов, или анионов. «Теория поверхностных окислов уточняет условия перехода от простой «адгезии», вызываемой силовыми полями молекул, т. е. от молекулярной адсорбции, к типичным гетерогенным реакциям, когда образуются молекулы новых, объемных соединений, не отказываясь при этом от интерпретации этих явлений в свете приложения к ним основных законов химии» [24].

Если адсорбция электролитов носит обменный характер, то значит, делает вывод Шилов, первым адсорбируется ион, имеющий одинаковый заряд с адсорбентом. «Ион противоположного знака начинает садиться лишь вторично, после адсорбции одноименного и повышающего заряд» [38]. Такое представление естественно вытекало из обменного характера адсорбции на угле, но пока не было общепринятым. Шилов применил его к объяснению процесса склероза, первопричиной которого считал адсорбцию на стенках сосудов. «Для стенок сосудов, как отрицательного адсорбента, — пишет он в письме к Чепелевскому, — важны не столько катионы, сколько анионы. Из них прежде всего ион HCO_3^- . В нормальных условиях его излишняя адсорбция защищена избытком Cl^- -иона, т. е. отношением в крови $\text{Cl}^- : \text{HCO}_3^-$. При ацидозе крови... появляются в ней кислые продукты неполного сгорания, и тотчас должно падать отношение $\text{Cl}^- : \text{HCO}_3^-$ с возрастанием HCO_3^- -иона. Начинается адсорбция этого иона, как первичная химическая причина изменения стенок сосудов... Итак, не первичное отложение катионов и в том числе Ca^{++} , но вторичное... Очень захвачен мыслью, которую вам набросал, не могу молчать» (7.VII 1928. Москва) [38].

Свои представления о порядке адсорбции ионов на адсорбенте Шилов обсуждал в 1928 г. с Фрейндлихом и

Кройтом. «В Берлине я успел перекинуться несколькими словами с Фрейндлихом... Получил полное удовлетворение насчет ориентировки при адсорбции. Насчет адсорбции анионов первыми на отрицательном адсорбенте. Фрейндлих говорит, что теперь сам так думает. Но с мыслью он еще не свыкся и не тверд в ней окончательно, не делает всех неизбежных выводов. Кройт тоже стоит на близкой к нам точке зрения, а именно на той, что отрицательный заряд коллоида обязан адсорбированным отрицательным ионам, т. е. опять-таки то, что говорим мы. Но и он не достаточно последователен в этой мысли. Остается какая-то опаска сказать твердо и определенно» (20.VII 1928. Гаага) [38].

В сравнительно короткий срок школа Шилова провела большую работу по исследованию обменной адсорбции электролитов на угле [39, 40], поверхностных окислов угля [23, 41, 42, 43] и получила очень важные результаты. Представления Шилова об активном угле как об адсорбенте с различными поверхностными функциональными группами, которые вступают в реакции обмена с адсорбирующимися веществами, следует рассматривать как первые объяснения принципа действия ионообменников (катионитов и анионитов).

В лаборатории Шилова была проведена одна из первых работ по изучению ионообменной адсорбции, осложненной образованием осадка [40]; в дальнейшем эти работы легли в основу осадочной хроматографии. Многие из теоретических представлений Шилова сыграли важную роль в развитии новых направлений физической химии и химии поверхностных явлений.

* * *

Перед нами прошла жизнь человека, деятельность которого была неразрывно связана с наукой. Сейчас некоторые из научных работ Н. А. Шилова представляют уже только исторический интерес, но в свое время это были основополагающие исследования, породившие в дальнейшем большое число научных изысканий. Особенно это относится к работам по адсорбции и химической кинетике. Объективно оценивая значение деятельности Шилова, мы можем без всякого преувеличения сказать, что его роль в развитии физической химии трех первых десятилетий

XX в. была значительной. Именно благодаря педагогической и научной деятельности таких ученых, как Шилов, в нашей стране в период становления Советской власти начала бурно развиваться химия. Без Н. А. Шилова, Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, Н. Д. Зелинского, А. Е. Фаворского, Д. П. Коновалова и других основателей крупных школ, работавших уже в советское время, у нас не было бы своих высококвалифицированных кадров химиков. Из школы Н. А. Шилова вышло много крупных ученых, разрабатывающих сейчас самые разные направления физической и неорганической химии, исследующих химию поверхностных явлений, процессы адсорбции и кинетики. Многие из них успешно развивают идеи своего учителя.

Н. А. Шилов жил в бурное время. Он пережил революцию 1905 г., первую мировую войну, социалистическую революцию 1917 г., гражданскую войну, голод, разруху, тяжелый период военного коммунизма, пафос первых пятилеток. Все эти события, естественно, близко коснулись жизни Николая Александровича. Обеспеченный интеллигентный человек в начале жизненного пути, он вдруг лишается всякой собственности, профессор становится «начхимом» армии, живет в лаборатории-вагоне; с большой энергией он работает над созданием научно-технической базы молодой республики, воспитывает кадры молодых специалистов. Наконец, он становится представителем Советской власти — депутатом райсовета.

Насыщенность этих лет общественными событиями сказывается не только на личной жизни ученого, она влияет и на его научную деятельность. Часто приходилось менять научные планы, откладывать начатые исследования, в связи с требованием времени переключать силы на решение неожиданных новых вопросов. Конечно, это не могло не сказаться на глубине и всесторонности исследований ученого.

Но такова была жизнь. И когда обстоятельства потребовали, чтобы химики стали «скорой помощью» фронта, Николай Александрович — энтузиаст и горячий патриот — направил все усилия своих лабораторий на решение задач противохимической обороны. Он считал это гражданским долгом ученого. Задачи, стоявшие перед страной, были для него неотделимы от задач его лабораторий. Другая замечательная черта деятельности Н. А. Шилова — это уме-

ние слить решение, казалось бы, чисто практических задач с научными исследованиями. И эти проблемы решались с полной отдачей сил, с постоянным горением, с научным энтузиазмом. Деятельность Николая Александровича всегда являлась источником энергии для окружающих. Недаром ученики Шилова символизировали его облик одним из наиболее активных химических элементов — радием.

Николай Александрович Шилов был талантливым ученым, ярким человеком большой души. Его жизнь вызывает чувства уважения и благодарности.

ЛИТЕРАТУРА

I

1. Н. Н. Ушакова. Новые материалы к научной биографии Н. А. Шилова.— В кн. «Очерки по истории химии». М., 1963, стр. 313.
2. Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина. Жизнь и деятельность академика Николая Дмитриевича Зелинского. М., 1953.
3. Б. М. Беркенгейм. Жизнь и деятельность профессора Николая Александровича Шилова.— Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 233.
4. С. С. Наметкин. Николай Дмитриевич Зелинский.— Ученые записки МГУ, 1934, вып. 3, стр. 10.
5. Архив Аррениуса в Стокгольме. Письмо Оствальда к Аррениусу от 2 января 1897 г.
6. Центральный архив Немецкой академии наук в Берлине, фонд Оствальда, кар. 1894—1897, S. 417. Копия письма Оствальда к Шилову от 16 мая 1897 г.
7. Отчет о состоянии и действиях Московского университета за 1889 г. М., 1901, стр. 173.
8. Архив МГУ, ф. Дела Совета физико-математического факультета, 1901, № 42, л. 16.
9. Центральный архив Немецкой академии наук в Берлине. Фонд Оствальда, № 262/1. Письмо Шилова к Оствальду от 3 января 1901 г.
10. Архив АН СССР, ф. 474, оп. 3, № 898. В кн. Ю. И. Соловьев, М. И. Каблукова, Е. Н. Колесников, И. А. Каблуков. М., 1957, стр. 178.
11. Архив Аррениуса в Стокгольме. Письмо Оствальда к Аррениусу от 11 января 1902 г.
12. R. Luther, N. Schilow. Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reductions Vorgänge. Zeit. f. phys. Chem., 1903, Bd 46, S. 777.
13. Архив МГУ, ф. Протоколы заседаний физико-математического факультета за 1904 г., д. 45, л. 31.
14. Архив МГУ, ф. Протоколы заседаний физико-математического факультета за 1905 г., д. 46, л. 65.

15. Архив МГУ, ф. Протоколы заседаний физико-математического факультета за 1906 г., д. 47, л. 7.
16. Архив АН СССР, ф. 474, оп. 1, № 21.
17. Цит. по кн. В. В. Козлов. Очерки истории химических обществ СССР. М., 1959, стр. 232—233.
18. Ф. Содди. Радий. Перев. со 2-го англ. изд. Н. А. Шилова, М., 1910, стр. XIII.
19. И. А. Каблуков. Восьмой международный конгресс по прикладной химии в Америке. М., 1912, стр. 3.
20. Личный архив Н. М. Ронжиной. Письмо Шилова из Америки от 20 июля 1912 г.
21. С. Н. Вознесенский. Н. А. Шиллов.— ЖРФХО, 1930, т. 62, вып. 8—9, стр. 2110.
22. Личный архив семьи Шиловых, хранящийся у внука Шилова профессора С. Б. Стечкина. Письма Шилова к жене В. Н. Шиловой. Берлин. 6.I 1913.
23. В. И. Вернадский. Задачи дня в области радия. Избр. соч., т. I, М., 1954, стр. 572.
24. Н. А. Шиллов. Лаборатория профессора Резерфорда.— Природа, 1914, № 8, стр. 978.
25. Н. А. Шиллов. Добывание брома, йода и калия.— Природа, 1914, № 9, стр. 1086.
26. М. В. Красильников. Деятельность Н. А. Шилова по противогазовой борьбе в первую мировую войну.— Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 256.
27. Н. А. Фигуровский. Очерк возникновения и развития угольного противогаза Н. Д. Зелинского. М., 1952.
28. Н. А. Шиллов и Л. К. Лепинь. Адсорбция электролитов и молекулярные силы.— Вестник Ломоносовского физ.-хим. об-ва в Москве, 1919, т. I, вып. 1, стр. 1.
29. Личный архив академика М. М. Дубинина. Копия письма Шилова председателю совещания Главного комитета Всероссийского земского союза, октябрь 1916 г.
30. М. М. Дубинин. Работы Н. А. Шилова в области противогазового дела.— Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 250.
31. Н. М. Ронжина. Из воспоминаний о Н. А. Шиллове. Доклад 28 июня 1962 г. в Академии химической защиты.
32. Л. К. Лепинь. Работы Н. А. Шилова в области адсорбции из растворов.— Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 259.
33. Архив Аррениуса в Стокгольме. Письмо Шилова к Аррениусу, 1919 (без даты).
34. ЦГАНХ СССР, ф. 3429, оп. 60. Докладная записка Н. А. Шилова.
35. М. А. Блох. Интернациональный конгресс в Утрехте.— Природа, 1923, № 1—6, стр. 148.
36. Н. А. Шиллов. О химизме «гиперсола». М., 1928, стр. 1.
37. Личный архив М. Л. Чепелевского. Письмо Шилова от 7.VII 1928 г.

II

1. Н. М. Ронжина. Из воспоминаний о Н. А. Шилове. Доклад 28 июня 1962 г. в Академии химической защиты.
2. Б. М. Беркэнгейм. Жизнь и деятельность профессора Николая Александровича Шилова.— Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 237—238.
3. По воспоминаниям доцента МВТУ М. Г. Тихминева, написанным по просьбе автора.
4. Отчеты по учебной части Московского инженерного училища за 1907/1908 г., стр. 10.
5. Н. А. Шилов. Рецензия на книгу П. Кондрацкого и Ю. Руденко «Введение в экспериментальную химию».— Природа, 1915, № 10, стр. 1314.
6. Н. А. Шилов. Рецензия на учебник Ф. Богоявленского по качественному анализу.— Природа, 1913, № 9, стр. 1119.
7. Н. А. Шилов. Записки по объемному анализу, 2-е изд., М., 1921 (от автора).
8. Н. А. Шилов. Объемный анализ. М., 1928 (предисловие).

III

1. Ф. Содди. Радий. Пер. со 2-го англ. изд. Н. Шилова. М., 1910, стр. 5.
2. Ф. Содди. Радий и строение атома. Перев. Н. А. Шилова. М., 1924.
3. Н. А. Шилов. Современное положение вопроса о превращении элементов.— Природа, 1913, № 6, стр. 655.
4. Н. А. Шилов. Радиоактивные элементы и периодический закон.— Природа, 1914, № 10, стр. 1143.
5. Н. А. Шилов. В недрах атома.— Природа, 1915, № 2, стр. 184—185.
6. Н. А. Шилов. Лаборатория профессора Резерфорда.— Природа, 1914, № 8, стр. 984.
7. Н. А. Шилов. Непосредственное фотографирование пути α -частиц.— Природа, 1914, № 8, стр. 935.
8. В. А. Бородавский. Теория распада атомов.— Природа, 1913, № 4, стр. 407.
9. Н. А. Шилов. Радиоактивные вещества.— В кн. Д. И. Менделеев. Основы химии. М., 1928, т. II, стр. 581—600.
10. Н. А. Шилов. Первые шаги в химии. М., 1922, стр. 5.
11. В. Оствальд. Введение в изучение химии. Перев. Н. А. Шилова. М., 1910.
12. Центральный архив Немецкой Академии наук в Берлине. Фонд Оствальда. Кар. 1910—1913, стр. 10; Копия письма Оствальда к Шилову от 18 марта 1910.
13. Там же, № 262/3. Письмо Шилова к Оствальду от 28 марта 1910.
14. Н. А. Шилов. Рецензии.— Природа, 1913, № 4, стр. 407; 1913, № 9, стр. 1119, 1120; 1914, № 8, стр. 935, 937, 979; 1914, № 9,

- стр. 1086; 1914, № 10, стр. 1143; 1915, № 2, стр. 179; 1915, № 10, стр. 1314, 1346.
15. Н. А. Ш и л о в. Рецензия на книгу Б. Робертсона «Белковые вещества».— Природа, 1913, № 9, стр. 1120—1121.
 16. Н. А. Ш и л о в. Рецензия на учебник Ф. Богоявленского.— Природа, 1913, № 9, стр. 119.
 17. Н. А. Ш и л о в. К теории фотографического проявителя.— В кн. «Сборник, посвященный К. А. Тимирязеву его учениками». М., 1916, стр. 111.
 18. Н. А. Ш и л о в. К теории химизма фотографических проявителей.— Природа, 1914, № 8, стр. 938; Фотография без света, 1913, № 9, стр. 1102.

IV

1. Ю. И. С о л о в ь е в. Очерки по истории физической химии. М., 1964.
2. В. Н. К о н д р а т ь е в. Очерк истории развития кинетики химических реакций.— Вопросы ист. естествозн. и техн., 1956, вып. 2, стр. 34.
3. Б. М. Б е р к е н г е й м, Н. Н. С е м е н о в, В. В. С е р п и н с к и й. Н. А. Ш и л о в.— ЖРХ, 1955, т. 29, вып. 9, стр. 1731.
4. N. Schilow. Über katalitische Erscheinungen bei der Oxydation von Iodwasserstoff durch Bromsäure.— Zeit. f. phys. Chem., 1898, Bd. 27, S. 513.
5. R. Lüt her, N. Schilow. Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reductions Vorgänge.— Zeit. f. phys. Chem., 1903, Bd. 46, S. 777.
6. Н. А. Ш и л о в. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905.
7. N. Schilow. Studien uder Koppelung chemischer Vorgänge. Zeit. f. phys. Chem., 1903, Bd. 42, S. 642.
8. G. W o k e r. Die Katalyse.— Stuttgart, 1915, Bd. 11, S. 445.
9. Н. Н. С е м е н о в. Развитие химической кинетики в Советском Союзе.— В сб. «Советская химия за 25 лет». М., 1944, стр. 92.
10. Н. А. Ш и л о в. О влиянии среды на скорости окислительных процессов.— Изв. Моск. инженерн. уч-ща. 1909, ч. II, вып. 3, стр. 1.
11. N. Schilow, A. Pudofkin. Über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit.— Zeit. f. Elektrochemie, 1910, Bd. 16. N 4, S. 129.
12. Н. А. Ш и л о в. О распределении восстановителя между двумя окислителями.— Изв. Моск. инженерн. уч-ща. 1908, ч. II, вып. 2, стр. 2.
13. Н. А. Ш и л о в. К теории фотографического проявителя.— В кн. «Сборник, посвященный К. А. Тимирязеву его учениками». М., 1916, стр. 111.
14. N. Schilow, S. Fedotoff. Physiko-chemische Untersuchung von photographische...— Zeit. f. Elektrochemie. 1912, Bd. 18, N 21, S. 929.

15. G. Pinnoff. Zeit. wiss. Photographie, 1912, Bd. XI, S. 289.
16. N. Schilow, E. Timchenko. Hydrochinon als Indikator.—Zeit. f. Elektrochemie, 1913, Bd. 19, N 20, S. 816.
17. N. Schilow, B. Berkengeim. Oxydations des ferroions in Gegenwart von Oxalation. Zeit. f. Elektrochemie, 1912, Bd. 18, S. 939.
18. Я. М. Катушев. Работы Н. А. Шилова по фотографическим процессам.—Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 246.
19. Н. А. Шилов. К теории химизма фотографических проявителей.—Природа, 1914, № 8, стр. 938.
20. А. А. Титов. Об адсорбции газов углем. М., 1910.
21. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский. К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха.—ЖРФХО, 1929, т. 61, стр. 1107.
22. М. М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1932.
23. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов. О поверхностных окислах угля.—Zeit. f. phys. Chem., 1930, Bd. 150, S. 31.
24. Л. К. Лепинь. Работы Н. А. Шилова в области адсорбции из растворов.—Успехи химии, 1946, т. XV, вып. 2, стр. 258.
25. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь. Адсорбция электролитов и молекулярные силы.—Вестник Ломоносов. физ.-хим. об-ва в Москве, 1919, т. I, вып. 1, стр. 9—10.
26. Молекулярные силы в растворах.—Труды Научно-иссл. хим. ин-та, 1920.
27. Н. А. Шилов. К теории адгезионных явлений.—Вестник Ломоносов. физ.-хим. об-ва в Москве, 1921, т. I, вып. 3, стр. 21.
28. Н. А. Шилов, Л. М. Орлова. Заряды коллоидов и электроосмос.—Труды Научно-исслед. хим. ин-та, 1925, т. I, вып. 1, стр. 71.
29. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь. Распределение вещества между двумя растворителями и силовое поле раствора.—Вестник Ломоносов. физ.-хим. об-ва в Москве, 1920, т. I, вып. 2.
30. Н. А. Шилов, М. М. Дубинин. К кинетике распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями.—В кн. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Пг., 1923, вып. XI, стр. 95.
31. N. A. Schilow, L. K. Lepin. Studien über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln.—Zeit. f. phys. Chem., 1922, Bd. 101, S. 353.
32. Н. А. Шилов, С. М. Певзнер. Об адсорбции из смешанных растворителей.—Труды Научно-исслед. хим. ин-та, 1927, т. I, вып. 2, стр. 261.
33. С. А. Вознесенский, А. Н. Крестовников. Влияние температуры на распределение электролитов между двумя жидкими фазами. Там же, 1925, т. I, вып. 1, стр. 90.
34. Н. А. Шилов, Б. В. Ильин. Химическое сродство и адсорбционные силы. Там же, 1925, т. I, вып. 1, стр. 55.

35. Н. А. Ш и л о в, Б. В. Н е к р а с о в. Адсорбция и структура органических соединений. Там же, 1928, т. II, вып. 1, стр. 104.
36. Н. А. Ш и л о в и М. Л. Ч е п е л е в е ц к и й. К вопросу о растворимости и адсорбции электролитов. Там же, 1927, т. I, вып. 2, стр. 185.
37. А. П. И в а н и ц к а я, П р о с к у р н и н. Заряды коллоидов и катодорез их при малых концентрациях электролитов. Там же, 1925, т. I, вып. 1, стр. 91.
38. Личный архив М. Л. Чепелевецкого. Письмо Шилова из Мисхора от 7.V 1926.
39. N. A. S h i l o w, K. W. T s c h m u t o w. Studien über die ersten Adsorptionsstadien und die «hydrolytische» Adsorption.— Zeit. f. phys. Chem., 1928, Bd. 133, S. 188.
40. M. L. T s c h e p e l e w e t z k i. Über die hydrolytische und molekulare Adsorption der Erdalkalihalogenide an Kohle.— Zeit. f. phys. Chem., 1928, Bd. 136, S. 34.
41. N. A. S c h i l o w, M. M. D u b i n i n. Über die verschiedenen Modifikationen der aktivierten Kohle.— Zeit. f. phys. Chem., 1929, Bd. A, 140, S. 81.
42. N. A. S c h i l o w, M. M. D u b i n i n. Die Orientierung die Adsorptionsreihen in ihrer Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen der Zuckerkohle.— Zeit. f. phys. Chem., 1930, Bd. A, 150, S. 145.
43. N. S c h i l o w, E. S e h a t u n o w s k a j a, K. T s c h m u t o w. Über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktivierter Kohle.— Zeit. f. phys. Chem., 1930, Bd. A 149, S. 211.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ОТ АВТОРА	5
I. БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК	7
II. ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	57
III. НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЕ РАБОТЫ	69
IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	79
СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ	80
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	101
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АДСОРБЦИИ	105
АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ	105
АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	110
ЛИТЕРАТУРА	128

*Нина Николаевна
Ушакова*

**Николай Александрович
Широв**

*Утверждено к печати
редколлегией научно-библиографической серии
Академии наук СССР*

Редактор *В. М. Тарасенко*
Художник *А. В. Коврижкин*
Технический редактор *Р. М. Денисова*

Сдано в набор 21/II 1966 г.
Подписано к печати 31/III 1966 г.
Формат 84×108¹/₃₂. Печ. л. 4¹/₄. Усл. печ. л. 7,14
Уч.-изд. л. 6,8. Тираж 5500 экз. Т-05717
Изд. № 738/66. Тип. зак. 79

Цена 43 коп.

Издательство «Наука».
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
20	8 сн.	[9]	[19]
34	12 сн.	веществ.	веществ».
34	8 сн.	войне».	войне.
54	15 сн.	Deunhausen	Oegenhausen
86	19 сн.	с винной кислотой	с винной кислотой в присутствии едкого кали
93	10 сн.	щавелевой	с щавелевой
93	8 сн.	двуокиси	двуокись
104	6 сн.	пирокатехинона	пирокатехина
104	13 сн.	$Fe^{+++} + H_2C_2O_4$	$Fe^{++} + H_2C_2O_4$
109	1 сн.	Если время	Если θ время
109	4 сн.	$\tau = KL_0 - \theta$	$\tau = KL_0 - \theta_0$
131	20 сн.	ЖРХ	ЖФХ



НИКОЛАЙ
АЛЕКСАНДРОВИЧ
ШИЛОВ

Н. Н. УШАКОВА

43 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»