

РАЗВИТИЕ ВОЗЗРЕНИЙ Н. Н. БЕКЕТОВА НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА В РАБОТАХ П. Д. ХРУЩЕВА

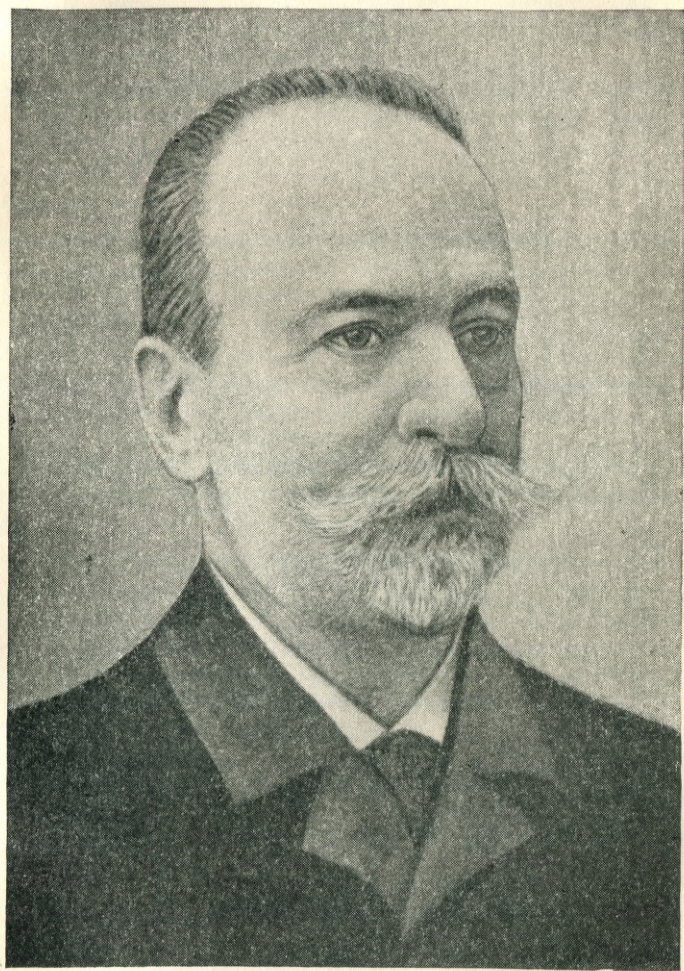
И. И. СТРЕЛКОВ

В предыдущей нашей работе¹ было показано, что Н. Н. Бекетов в своих трудах уделял большое внимание вопросам химического сродства. При этом нами было установлено, что он является творцом так называемой динамической теории химического сродства, которая опирается на механическую теорию тепла. В связи с этим Н. Н. Бекетов придавал особое значение термохимическим методам исследования и пользовался в своих работах всеми основными выводами этой науки.

Среди харьковских химиков, тесно связанных с Н. Н. Бекетовым, находился Павел Дмитриевич Хрущев. Он с особым вниманием и настойчивостью разрабатывал вопросы химического сродства, используя для этого все те процессы и явления, с которыми связаны химические реакции, как-то: тепловые эффекты, электрохимические превращения, осмотическое давление и т. д.

Опираясь на эти данные современной ему науки—химической термодинамики и термодинамики вообще,—Павел Дмитриевич Хрущев подошел к этому вопросу очень глубоко. Но прежде чем перейти к изложению его идей и выводов, связанных с теорией химического сродства, сообщим краткие биографические данные о нем, поскольку фактическая сторона жизни этого химика мало известна.

Павел Дмитриевич Хрущев родился в 1849 году в Петербурге, в семье богатого помещика, бывшего крупным чиновником. Отец его был управляющим Министерством государственных имуществ, т. е. фактически министром. Несмотря, однако, на эти условия



Павел Дмитриевич
ХРУЩЕВ
1849—1909

жизни в придворных кругах, на то, что родственники тянули П. Д. Хрущева в Петербург и обещали ему блестящую служебную карьеру, Павел Дмитриевич решительно отказался от этих „блестящих“ перспектив и целиком отдался науке. Занявшись сначала органической химией, он вскоре переключился на разработку вопросов физической химии².

Когда знакомишься с ходом его занятий в разных учебных заведениях, то приходишь к выводу, что он стремился подобно губке впитать в себя данные тех наук, которые могли бы обеспечить ему высокую физико-математическую подготовку.

Сначала он поступает на физико-математический факультет Петербургского университета, потом переходит в Дерптский (ныне Тартуский) университет на такой же факультет, затем некоторое время работает в разных лабораториях за границей. По возвращении на родину в 1878 году он знакомится и сближается с Н. Н. Бекетовым, который производит на него, как он пишет в своей автобиографии, чрезвычайно глубокое впечатление. И Павел Дмитриевич никогда уже не расстается с ним во всей своей последующей работе.

П. Д. Хрущев устроил у себя под Харьковом в селе Карасевка первоклассную лабораторию с небольшим газовым заводом. В этой лаборатории было собрано все для того, чтобы успешно проводить термохимические исследования, в частности, были обеспечены все условия для проведения анализов органических соединений. С 1888 года он присоединяет к этой лаборатории электрохимический отдел, а с 1898 года занимается спектральными исследованиями и сооружает специальную установку для пользования точнейшим электротермометром.

Умер он в 1909 году в возрасте 60 лет.

Знакомясь с материалами, находящимися в распоряжении Харьковского университета для характеристики П. Д. Хрущева как человека и как общественного деятеля и перечитывая воспоминания профессоров В. Ф. Тимофеева, Г. Е. Тимофеева, А. П. Ситникова, А. С. Федорова, зверски расстрелянного фашистами во

время оккупации г. Харькова, ясно видишь, что Павел Дмитриевич производил исключительно обаятельное впечатление на всех своих товарищей и сотрудников. Большинство этих воспоминаний написано лицами, которых я знал при жизни, и поэтому могу считать, что они действительно сумели отобразить теплоту и отзывчивость, свойственную этому замечательному химику.

В селе Карасевка П. Д. Хрущев организовал фельдшерский пункт и выстроил школу, на содержание которой ежегодно вносил определенную сумму денег.

Он был гласным сначала губернского, а потом уездного земского собрания. По свидетельству лиц, хорошо знавших его, Павел Дмитриевич ни разу не принимал участия в этих дворянских собраниях, так как считал, что их деятельность посвящена защите узких, чисто дворянских, сословно-помещичьих интересов.

Все это характеризует Павла Дмитриевича Хрущева как высококультурного, гумманного человека, страстно любившего науку и сумевшего посвятить науке всю свою жизнь, используя для этого условия и возможности, какими он располагал.

С шестидесятых годов прошлого века, как известно, возродилась борьба между сторонниками избирательного сродства (Бергман, конец XVIII века), приводящего к получению определенных соединений, и сторонниками Бертолле, считавшими, что химическое сродство находится в зависимости от масс действующих тел.

Работы Гульдберга и Вааге на первый план выдвигали химические равновесия, обратимые химические реакции и особенно простейший их вид — явления диссоциации. Ученые химики и физико-химики отыскивали условия непрерывной зависимости между факторами, управляющими химическими превращениями. К их изучению стала привлекаться все больше и больше термодинамика.

Тесная связь между химическим сродством и взаимодействием в непрерывно изменяющихся пропорциях явно обнаруживается в обратимых реакциях. С другой стороны, обширные термохимические исследования

Бертло представляли образчик настойчивого стремления, так сказать, очистить сродство от взаимодействий непрерывно изменяющегося характера. Согласно его закону максимальной работы направление химической реакции определяется положительной величиной теплового эффекта данного превращения, поставленного вне условий внешнего воздействия.

Таким образом, и в химии возникли противоречия между постоянными и переменными величинами.

„Не представляют ли все эти растворы, сплавы, стекла, изоморфные смеси готовых условий проявления сродства в форме непрерывной зависимости от действующих масс?.. Не правильнее ли искать непрерывную связь между ними и соединениями в неизменных пропорциях?“ — спрашивала академик Коновалов в 1898 году на съезде русских врачей и естествоиспытателей в Киеве. И далее он говорил: „Настоящее химии напоминает состояние математики в период введения бесконечных малых. Химия все больше и больше захватывает область непрерывно-изменяющихся величин“³.

Такое положение на общехимическом теоретическом фронте показывает, что ряд проблем и, прежде всего, проблема диссоциации, должны были привлечь к себе особое внимание исследователей, подходивших к разбору вопросов химического сродства. Тем более, что как раз в 60-х годах, благодаря работам Сен-Клер-Девилля, было установлено, что диссоциация является не исключением, а общим правилом, — только для ее обнаружения необходимо обычно применять довольно высокие температуры.

Вот почему П. Д. Хрущев в день празднования тридцатилетней годовщины научной деятельности Н. Н. Бекетова в Обществе физико-химических наук при Харьковском университете в 1885 году темой своего доклада избрал сообщение о диссоциации и свободной энергии⁴. За два года перед этим он опубликовал статью под названием „О тепле растворения смешанных солей и о правиле наибольшей работы“⁵, где увязывает принцип максимальной работы Бертло, по которому в изолированной системе химические превращения протекают „сами собой“ в сторону выделения тепла, со вторым законом термодинамики.

Как известно, подавляющее большинство химиков связывало и связывает принцип максимальной работы Бертло с первым законом термодинамики.

Иначе к рассмотрению этого вопроса подошел П. Д. Хрущев. В названной работе он прежде всего обращает внимание на термин „сами собой“, перенесенный в химию из области механической теории тепла, и поэтому, говорит он, нужно знать смысл, какой вкладывает в него эта теория.

Он показывает, что в термодинамике процессы разбиваются на два вида: положительные, которые действительно идут сами собой и не нуждаются ни в какой компенсации (переход механической работы в теплоту, переход тепла от горячего тела к холодному), и отрицательные, протекание которых требует соответствующей компенсации.

Ввиду наличия положительных процессов, протекающих сами собой, физический смысл второго закона механической теории тепла „состоит в том,— говорит он,— что сами собой совершаются одни положительные превращения“. В применении же к общей химии это свидетельствует о том, что „одни лишь превращения, выделяющие тепло, идут сами собой, т. е. без сопровождения других превращений, тогда как рядом с эндотермическими реакциями всегда идут превращения, выделяющие тепло“.

Хотя мы и не знаем механизма процессов, совершающихся во время химических превращений, однако на основании второго закона механической теории тепла можно утверждать необходимость преобладания (в необращаемых процессах) положительных превращений и можно считать, что в акте химического соединения имеются и положительные и отрицательные процессы.

Принцип же Бертло, установленный им экспериментально, особенно ценен потому, что „он служит ближайшим определением формы тех положительных превращений, которые должны преобладать в реакциях“ и „закljučаются в развитии тепла из химической работы“. „В этом смысле,— говорит П. Д. Хрущев,— правило наибольшей работы не есть простой пересказ

второго закона тепла, а есть очень капитальная его детализовка“.

Не менее важны и интересны те дополнения и ограничения этого правила, которые он устанавливает в той же работе и которые гласят: „Там, где изменения „дисгрегации“ нет, как, например, при двойном обмене в газах или солей в слабых их растворах—там могут идти сами собою лишь превращения с выделением тепла. Наконец, из отсутствия прямых присоединений с поглощением тепла можно заключить, что компенсационные процессы иные, чем выделение тепла, возможны лишь в исключительных случаях, или что они играют второстепенную роль“.

Работа Гельмгольца о свободной энергии, как известно, была опубликована в 1882 году в „Отчетах“ Берлинской академии наук и одновременно с этим, по истечении буквально нескольких месяцев, П. Д. Хрущев выступает с самостоятельным интересным докладом, связанным с этой проблемой. Мысли, какие он излагал, в известной мере перекликаются с положениями Н. Н. Бекетова о динамической теории сродства, а свои положения Хрущев, повидимому, детализировал и обосновывал при помощи термодинамики.

— Рассмотрим,—говорил он,—следующее явление. Пусть две частицы вещества движутся в пространстве навстречу друг другу. Когда они будут сходитьсь, они будут взаимно ускоряться, так как их начальные кинетические энергии возрастут под влиянием притяжения за счет потенциальной энергии.

Если мы зададимся теперь вопросом о том, пронесутся ли они в пространстве мимо друг друга или, под влиянием взаимного притяжения, только изменят направление своего пути и даже смогут остаться после встречи соседями, описывающими друг около друга какую-нибудь траекторию, то мы сможем ответить на поставленный вопрос, если будем знать массы и начальные скорости этих частиц и будем пользоваться законом Ньютона.

— Уже на примере с двумя частицами можно утверждать,—говорил он,—что эта пара материальных частиц сохраняет на себе всю свою энергию. „Сходясь, частицы превратят свою потенциальную энергию (чем бы

она не обуславливалась — средой ли, действием ли „на расстоянии“) в кинетическую, а при последующем расхождении, расставании в пространстве, превратят обратно кинетическую энергию в потенциальную; но вся сумма энергии останется на системе и не изменится от происходящего превращения. Причина этому весьма простая: некому было передать хотя бы часть своей кинетической энергии“, так как превращение происходит в изолированной системе адиабатически.

Всякий раз, когда кинетическая энергия, образовавшаяся от взаимного притяжения частиц, настолько увеличит их начальную живую силу, что на кратчайшем расстоянии возможного при данных условиях их сближения частица будет обладать скоростью, больше той „критической“ скорости, которая является предельной для их устойчивого пребывания в соседстве, тогда они непременно пролетят мимо.

Вообразим теперь вслед за П. Д. Хрущевым какой-нибудь механизм в соединении с нашей парой сближающихся частиц, который отбирал бы всю нарастающую от их притяжения кинетическую энергию и давал бы возможность им сохранять только свою начальную живую силу. Таким воображаемым механизмом могла бы быть, например, подходящая среда, в которой частицы неслись бы друг к другу.

При этих условиях частицы могут не достичь своей „критической“ скорости в момент прохождения через наименьшее между ними расстояние, и они могут войти в соединение по некоторой траектории. При этом часть их бывшей потенциальной энергии передается окружающей среде, станет ее живою силою и, следовательно, часть энергии этой пары „рассеется“. Причиной этого рассеяния энергии является прибавленный механизм, среда, как приемник энергии.

Стало быть перед нами два совершенно разных случая. В первом случае частицы могут утилизировать весь свой запас энергии для превращения, а во втором лишь некоторую часть его, притом различную долю, смотря по условиям окружающей среды.

Когда кинетическая энергия среды, измеряемая ее абсолютной температурой, такова, что выравнивание энергий не позволит сближающейся паре частиц до-

стигнуть своей „критической“ скорости, тогда соединение возможно, и работа притяжения станет наибольшей из возможных по условиям масс и направления. Когда наступит устойчивое равновесие, то выделится наибольшее количество кинетической энергии, тепла, которое передастся окружающей среде.

Попутно П. Д. Хрущев дает свои образные названия „доступной энергии“ вместо „свободной энергии“ по Томсону, Максвеллу, Гельмгольцу и „недоступной энергии“ вместо „связанной энергии“ по Гельмгольцу и „рассеянной энергии“ по Томсону и Максвеллу. При этом он подчеркивает, что предложенные им термины („доступная“ и „недоступная“ энергия) „ясно указывают, что дело идет о величинах условных, смотря по динамическому состоянию окружающей среды“.

Затем он переходит от пары к целому рою частиц, для которого справедливо статистическое распределение живых сил и в котором имеется два сорта частиц, могущих образовывать парные соединения.

Если условия окружающей среды таковы, что средняя живая сила частиц роя, находящегося в температурном равновесии со средой, будет равняться T , то в нем будут встречаться частицы с индивидуальными температурами, большими и меньшими T . Когда у частицы живая сила T окажется равной „критической“ скорости данной пары, тогда эти частицы не смогут соединиться, работа взаимного притяжения частиц не сможет перевести все частицы в новую устойчивую группировку. Лишь некоторая доля частиц вступит в соединение. Другая доля, согласно недоступной энергии, останется несоединенною, диссоциированной. „Будет произведена не наибольшая работа, возможная для этих пар самих по себе, безусловно, а наибольшая работа относительно данных условий окружающей среды“...

„Главный закон превращений можно, следовательно, формулировать так: „превращения совершаются в смысле убывания доступной энергии данной системы при данных условиях“. Когда вся свободная энергия убыла из системы, т. е. перешла на среду, то достигнуто устойчивое равновесие; больше доступной энергии не может перейти, по той простой причине, что ее больше нет...“

„Можно выразиться и так, что недоступная энергия начальной системы (т. е. до превращения) увеличилась численно на такую же величину, на которую убывала энергия доступная“. Последняя же определяется произведением средней кинетической энергии окружающей среды T на число, показывающее во сколько раз надо ее увеличить, чтобы получить величину убывшей доступной энергии.

„При максимальной убыли энергии и это число достигает наибольшей величины и является „энтропией“ $dQ = TdS$ “. Такова суть этой интересной картины совершающихся в природе тепловых процессов, нарисованной Хрущевым.

Через несколько лет, в 1889 году, в статье „Об изучении некоторых вопросов химической статики путем измерения электропроводности растворов“⁶ Павел Дмитриевич дает яркий пример, позволяющий ясно представить себе разделение между доступной и недоступной энергией.

Пусть из нарезного орудия будет выпущено ядро, которое летит и ударяет в противостоящую стену. Желательно наперед знать разрушительный эффект, который оно произведет. Задача довольно простая, если знать расстояние и живую силу ядра. „Но пусть,— продолжает он,— энергия снаряда состоит из двух частей: энергии поступательного движения и энергии вращательного движения ядра около оси, направленной по линии полета; тогда в работе удара будет участвовать лишь поступательная доля энергии, другая же способна только превратиться в тепло и, покинув снаряд, нагреет развалины“.

Значит, опять таки, опираясь на глубокое изучение основных законов термодинамики, применяя их к разбору самых сложных явлений и случаев, он дает одновременно и замечательно яркие примеры и образцы, которые можно смело использовать и сейчас в преподавании.

В этой связи не лишне просмотреть его интересные „Заметки по термодинамике“, изданные в 1892 году в приложении к протоколам заседаний Харьковского физико-математического общества.

Большой знаток всех термодинамических проблем и вопросов, исследователь, глубоко знающий всю литературу по данному вопросу, П. Д. Хрущев оставил замечания почти по всем основным вопросам, поднимавшимся в конце прошлого века в связи со вторым началом термодинамики.

Небезынтересно отметить, что он был безусловным противником довольно распространенного среди многих ученых Запада идеалистического взгляда о неизбежности, так называемой, „тепловой смерти вселенной“. С легкой руки Клаузиуса из стремления энтропии самопроизвольных процессов к максимуму в ограниченных замкнутых системах ряд ученых стал распространять идею о том, что по достижении энтропией максимума должны будто бы наступить вечный покой и смерть. По этому поводу П. Д. Хрущев в названных „Заметках по термодинамике“ заявил следующее ⁷:

„Я очень хорошо понимаю, что фактическое положение вопроса о рассеянии энергии сводится, в конце концов, на появление все больших и больших количеств тепла в природе (на счет других видов энергии), тепла, которое затем пропадает излучением в пространство, без надежды на возврат. Но мне кажется, что тут перемешано два вопроса: о том, сколько должно рассеяться в каждом превращении, что сводится к связи систем, к условиям утилизации разных видов энергии, к чисто опытному вопросу, области множества предстоящих открытий; и о том, представляет ли вселенная „диссипативную“ систему, как думал Клаузиус, и как часто за ним повторяют, утверждая, что „энтропия“ мира идет, увеличиваясь. На второй вопрос можно ответить только так: вовсе не доказано, что тепло излучения земли пропадает в пространстве безвозвратно; можно придумать несколько способов такого „возврата“, даже при настоящих скудных знаниях, например, разложение излучением космических газов, как в теории Сименса, или встреча земли с одной из „неподвижных“ звезд, когда ударом может вернуться в землю не только все „пропавшее“ тепло, но прибавиться еще гораздо больше. То же рассуждение может быть сделано по отношению к метеорическим потокам, в области солнечной системы и вне ее. Мы ведь не

знаем „конца“ тем живым силам, которые существуют в небесном пространстве, да еще и не знаем соотношений между лучистым состоянием энергии и тяготением“.

Владея в совершенстве термодинамическими методами и желая проверить ряд выводов и положений из этой науки в применении к химии, Павел Дмитриевич одновременно с самыми выдающимися учеными в этой области приступает к определению свободной энергии в тех случаях, когда она может быть легко определена вычислением или измерением. Мы имеем в виду его очень интересные работы на протяжении 1889—1890 годов по определению электродвижущих сил гидроэлементов, как он называл гальванические элементы, и их свободной энергии.

Результаты этих измерений целиком и полностью подтвердили теорию гальванических элементов, основанную на термодинамике и показывающую, что свободная энергия в этих приборах, дающих наилучшие образцы, приближающиеся к типу обратимых процессов, действительно, представляет из себя величину, которая определяется произведением из количества протекаемых зарядов на напряжение. Если считать валентность элементов равной единице и увязать это соотношение с формулой Гиббса-Гельмгольца для максимальной работы реакции, то легко получить термический коэффициент изменения электродвижущих сил, что может подтвердить или опровергнуть правильность соответствующих термодинамических соотношений.

Тщательная проверка, произведенная П. Д. Хрущевым совместно с А. П. Ситниковым, подтвердила эти соотношения, подвела экспериментальную базу под представления об обратимых процессах и позволила вычислить их свободную энергию.

Особое место среди термодинамических работ Павла Дмитриевича занимает его замечательная монография, вышедшая в 1894 году под названием „Введение к изучению теории химических равновесий“^{8*}, переведенная на французский язык и вышедшая тогда же в Париже.

В. Ф. Тимофеев, выступая в 1910 году с оценкой работ П. Д. Хрущева, отнес эту работу к группе чи-

сто педагогических, которая будто бы разрешает только педагогические задачи. Ознакомившись с материалами, изложенными в этой работе, учитывая также всю основную литературу, которая существовала в то время по затронутым вопросам, ни в коем случае нельзя согласиться с недооценкой этого замечательного труда.

„Введение к изучению теории химических равновесий“ рисует нам самостоятельного ученого, не по-ученически воспринимавшего все, что появлялось по этим вопросам в науке, а творчески, критически перерабатывавшего их и стремившегося обычно экспериментально подтвердить свои теоретические исследования. Не следует забывать, что на протяжении 17 лет, с 1880 по 1897 год, на страницах „Журнала Русского физико-химического общества“ не было опубликовано ни одной работы по термодинамике, кроме работ Павла Дмитриевича (мы не считаем заметки Потылицина, которая не может рассматриваться в интересующей нас связи).

Вообще, когда читаешь эту книгу, то кажется, что разговариваешь с современником, несмотря на то, что прошло свыше полувека после ее опубликования.

К сожалению, как во многих своих работах, так и в этом труде Павел Дмитриевич не пользуется аппаратом литературных ссылок, не указывает всех книг, материалов и статей, которыми он пользовался. Поэтому нам пришлось произвести специальное историко-литературное исследование для того, чтобы выяснить, откуда был взят тот или иной материал.

Так, он ссылается на работу о термодинамическом потенциале Массье, опубликованную в 1869 году, которую обычно не упоминали вышедшие в то время курсы и учебники. И таких примеров немало. Все они говорят о том, что П. Д. Хрущев, изучал всё по первоисточникам и всегда прекрасно знал литературу вопроса. В этом отношении особенно показателен пример с изучением работ Гиббса. Как известно, на протяжении 20 лет после их выхода в свет почти никто из европейских химиков не был знаком с ними. И только в девяностых годах его сочинения были „открыты“ после того, как Оствальд в 1892 году перевел его термодинамические исследования на немецкий язык, а Лешателье в 1899 году — на французский. Ни Гельмгольц

в 1882 году, ни Вант-Гофф в 1884 году, разрабатывая частные проблемы подобного рода, не знали о них.

Этого ни в коем случае нельзя сказать о Хрущеве. Павел Дмитриевич пользовался работами Гиббса гораздо раньше других крупных ученых. Поэтому не случайно в „Журнале Русского физико-химического общества“ за 1890 год он не только упоминает о них, но и сопоставляет его метод и метод Горстмана для того, чтобы вывести закон действующих масс не методом круговых процессов, примененным Вант-Гоффом, а при помощи энтропии¹⁰. При этом он заявляет, что пользуется некоторыми соображениями Горстмана, не „по Гиббзу“, как он его называет, так как соображения Горстмана позволяют упростить вывод. Этот вывод он действительно и дает в своей работе. Наконец, Павел Дмитриевич свободно пользуется теми функциями Гиббса, которые с исчерпывающей полнотой дают ответ на вопрос об определении величины химического сродства. Мы имеем в виду термодинамический потенциал при постоянном давлении („свободную энергию“) и термодинамический потенциал при постоянном объеме в понимании Гиббса.

Вернемся к самой монографии. В ней он высказывает десятки оригинальных мыслей, замечаний, которые в то время не только не пользовались широкой известностью, но даже часто шли в разрез с общепризнанными представлениями и мнениями ряда крупнейших ученых, в частности, это относится к его работам по осмотическому давлению и исследованию растворов.

Все это лишний раз подтверждает, что мы имеем дело с работой оригинальной, самостоятельной и отнюдь не „просто педагогической“.

В. Ф. Тимофеев, давая такую оценку „Введению“, повидимому, смотрел на него через призму взглядов 1910-х годов, отделенных 20-ю годами от выхода в свет работы Хрущева, когда действительно многое, но далеко не все, из того, о чем он писал, еще и тогда вошло в обиход университетской науки того времени.

Из многих его высказываний хотелось бы обратить внимание на одно замечание относительно понятия силы. Он говорит по этому поводу: „Не следует забы-

вать, что сила возникает лишь при изменении энергии, что без такого изменения нет силы" ⁸.

Это замечание нам кажется очень интересным, поскольку, как известно, у Энгельса есть несколько указаний на то, что обычное наше понимание силы является чем-то внешним по отношению к действующему объекту и дает известную лазейку для ее идеалистического толкования.

Несмотря на то, что в этой книге, как сказано, рассыпаны десятки замечательных мыслей, в ней есть некоторые ошибочные определения и формулировки. Так, например, есть известные агностические высказывания относительно атомной гипотезы. „Я обращаю внимание,—говорит он,—что этот прием вовсе не связывает нас роковым образом с атомистической гипотезой строения вещества“ ⁹.

Однако необходимо отметить, что такие срывы у него бывают довольно редко. Гораздо больше встречается у него интересных и глубоких мыслей. В частности, установив при рассмотрении явлений диссоциации, что полное соединение без всяких следов диссоциации возможно лишь при температуре абсолютного нуля, он сейчас же заявляет, что этот вывод имеет очень важное значение для того, чтобы и с этой стороны подтвердить правильность закона Бертолле о наибольшем выделении тепла лишь при температуре абсолютного нуля, так как при этих условиях реакция пройдет до конца ⁹.

При этом нельзя не отметить, что еще в работе 1890 года, опубликованной в „Журнале Русского физико-химического общества“, он заявлял; „Теоритически можно доказать правильность закона „наибольшей работы“ только при абсолютном нуле“ ¹⁰.

Что касается его взглядов на осмотические явления, которые он освещал в специальных докладах и выступлениях, то нужно сказать, что, подвергнув их термодинамическому исследованию и не считаясь с общепринятым в то время представлением, по которому осмотическое давление являлось результатом ударов перешедших в газообразное состояние частиц, он вскрыл ряд просчетов и расхождений между экспериментами и теорией ¹¹. Он показал, что это такие грубые рас-

хождения, которые заставят так или иначе потом пересмотреть механизм осмотического давления. Действительно, как мы знаем, теперь едва ли кто из нас одобрит такое упрощенное представление о механизме осмотического давления, как о результате ударов частиц растворенного тела. Мы теперь будем скорее согласны с тем, что оно является результатом разного числа встреч частиц растворителя с полупроницаемой перегородкой по одну и по другую ее стороны ¹².

Такова группа термодинамических работ, которые характеризуют П. Д. Хрущева как выдающегося исследователя на этом участке науки, находившемся до сих пор в тени из-за ряда тех трудностей, с какими было связано изучение этой важной дисциплины.

Дальше идет группа исследований, которые должны были ответить на вопросы о том, как происходят химические реакции—прерывным или непрерывным образом и образуются ли при взаимодействии нескольких веществ промежуточные соединения. Для этого он изучал смеси растворов кислот с растворами солей других кислот и применял самые тонкие электрические и термические методы исследования, мастерски разбирая все условия, связанные с течением реакций. Он показал, что процессы, протекающие при смешении растворов и при образовании осадков, которые на первый взгляд могли бы служить доказательством той или иной теории, в действительности включают в себя много побочных промежуточных явлений, избавиться от которых не так просто. Он затратил много усилий на то, чтобы разобраться в особенностях этих процессов и показать, как результаты электрических измерений (сопротивление и электропроводность растворов) в сопоставлении с термохимическими данными позволяют предвидеть характер взаимного вытеснения кислот и объяснить появление дополнительных реакций гидратной теорией растворов ¹³.

Основные выводы, к которым он пришел, можно формулировать словами одной из его статей 1890 года, в которой он говорит, что при изучении методом электропроводности смесей растворов имеет место отступление от средней проводимости и что поэтому в данных условиях происходит целый ряд взаимо-

действий, требующих своего дальнейшего изучения и исследования ¹⁴. Руководящей же нитью при изучении этих процессов, как он писал еще в работе 1887 года, должна быть следующая точка зрения: „Ввиду общности закона достижения устойчивости наибольшего понижения потенциала, предстоит методически искать их толкования опытной работой под руководством этого принципа“ ¹³.

Подводя итоги основным работам П. Д. Хрущева, хотелось бы еще раз подчеркнуть, что в среде харьковских химиков одновременно с Н. Н. Бекетовым, а также на протяжении нескольких лет после его отъезда в Академию наук, работал в области такой сложной и трудной дисциплины, как химическая термодинамика, незаурядный исследователь и крупный ученый, подвергавший всегда самостоятельной переработке все самые сложные проблемы этой науки. Тем самым он привлекал к ее изучению внимание не только харьковских химиков, но и химиков всей страны. Все свои работы с соображениями, выводами и предложениями он публиковал обычно в „Журнале Русского физико-химического общества“, а также в виде отдельных книг и брошюр.

П. Д. Хрущев был, как видим, выдающимся деятелем в области химической термодинамики, сыгравшим огромную роль в ее развитии.

ЛИТЕРАТУРА

1. См. нашу работу „Учение Н. Н. Бекетова о химическом сродстве“, стр. 37—57 настоящего сборника.
2. Сборник „П. Д. Хрущев“. Изд. Харьк. унив., 1910.
3. П. Д. Коновалов. Ж., 30, 232 (1898).
4. П. Д. Хрущев. О диссоциации и свободной энергии. Доклад в физико-химической секции при Харьк. унив. Протокол заседания 19 мая 1885 года.
5. П. Д. Хрущев. Ж., 15, 19 (1883).
6. П. Д. Хрущев. Ж., 21, 93 (1889).
7. П. Д. Хрущев. Заметки по термодинамике. X., (1892).
8. П. Д. Хрущев. Введение к изучению теории химических равновесий, стр. 168. X. (1894).
9. Там же, стр. 110, 155.
10. П. Д. Хрущев. Ж., 22, 265, 268 (1890).
11. П. Д. Хрущев. Осмотическое давление. X. (1891).
12. А. И. Бродский. Физическая химия, т. II. 518 (1948).
13. П. Д. Хрущев. Ж., 19, 208 (1887).
14. П. Д. Хрущев. Ж., 22, 110 (1890).