СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ
PAGES OF HISTORY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)
https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81
УДК 929

CC BY

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

90-летию Ивановского государственного химико-технологического университета посвящается

Научная деятельность Я.К. Сыркина на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.)

А.С. Малясова[1,@], О.И. Койфман[1,2]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, 153045 Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: bubnalla@yandex.ru

Цель. *Сохранение преемственности научных школ, повышение мотивации к научному поиску является актуальной задачей воспитания новых поколений исследователей. Одним из путей решения этой задачи является пропаганда исторически значимых достижений выдающихся ученых, работающих в области, без которой не мыслится развитие фундаментальных основ тонких химических технологий. Такой областью являлась и является сейчас физическая химия, в развитие которой огромный вклад внес профессор Яков Кивович Сыркин. Настоящее исследование посвящено анализу становления Я.К. Сыркина как ученого и обсуждению его основных научных результатов, имеющих принципиальное значение для развития физической и квантовой химии.*
Методы. *При подготовке статьи использованы архивные материалы, библиографические справки, оригинальные тексты статей и научных отчетов.*
Результаты. *В статье подробно рассмотрены и документально подтверждены основные научные достижения Я.К. Сыркина в период его работы на химических факультетах Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.), показано становление молодого ученого, его взаимодействие с учителями и коллегами. Представлены результаты исследований химического равновесия; химической кинетики; установления связи между кинетикой и термодинамикой; катализа; теории растворов; сольватных эффектов; коллоидных систем и др.*
Выводы. *Ретроспективный анализ деятельности Я.К. Сыркина показывает его становление, широту интересов, умение связать, творчески оценить и развить фундаментальные достижения великих предшественников – Гиббса, Вант-Гоффа, Аррениуса, Оствальда, Нернста и других. Разностороннее исследование фундаментальных и прикладных аспектов физической химии привело Я.К. Сыркина к пониманию ключевой роли строения молекул и природы химической связи во всех наблюдаемых химических явлениях.*

© А.С. Малясова, О.И. Койфман, 2020

Ключевые слова: *физическая химия, равновесие гетерогенных систем, химическая кинетика, катализ, растворы, коллоидные системы, разделение сжиженных газов, крашение тканей.*

Для цитирования: Малясова А.С., Койфман О.И. Научная деятельность Я.К. Сыркина на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.). *Тонкие химические технологии.* 2020;15(4):71-81. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81

HISTORY PAGES

Dedicated to the 90th anniversary of Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Scientific activity of Ya.K. Syrkin at the Faculty of Chemistry of the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and in the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology (1918–1932)

Alyona S. Malyasova[1,@], Oskar I. Koifman[1,2]

[1]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*
[2]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*
[@]*Corresponding author, e-mail: bubnalla@yandex.ru*

Objectives. *Preserving the continuity of scientific schools and increasing scientific motivation is critical for educating new generations of researchers. One way to solve this problem is to promote the historically significant achievements of outstanding scientists working in the field, without which the foundations of modern chemical technologies cannot be imagined. The field of physical chemistry benefited immensely from the contributions made by Professor Yakov Kivovich Syrkin. This article is devoted to the analysis of the growth of Ya.K. Syrkin as a scientist and discusses his main scientific contributions to physical and quantum chemistry.*
Methods. *The article was prepared using archival materials, bibliographic references, original texts of articles, and scientific reports.*
Results. *The article details and documents the main scientific achievements of Ya.K. Syrkin during his work at the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology between 1918 and 1932, showing his growth and development as a young scientist through his interactions with teachers and colleagues. Syrkin's research on chemical equilibrium, reaction kinetics, thermodynamics, catalysis, solution theory, solvate effects, and colloidal systems are presented herein.*
Conclusions. *A retrospective analysis of the career of Ya.K. Syrkin shows the scope of his research interests and his ability to build on the foundations provided by great predecessors such as Gibbs, Van't Hoff, Arrhenius, Ostwald, and Nernst. A comprehensive study of fundamental and applied aspects of physical chemistry guided Syrkin's approach to understanding the importance of molecular structure and the nature of chemical bonds in all observed chemical phenomena.*

Keywords: *physical chemistry, equilibrium of heterogeneous systems, chemical kinetics, catalysis, solutions, colloidal systems, separation of liquefied gases, fabric dyeing.*

For citation: Malyasova A.S., Koifman O.I. Scientific activity of Ya.K. Syrkin at the Faculty of Chemistry of the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and in the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology (1918–1932). *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):71-81 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81

Яков Кивович Сыркин – будущий академик Академии наук СССР, выпускник химического факультета Иваново-Вознесенского политехнического института – ИВПИ – первого, созданного в советской России технического вуза, который он закончил в сентябре 1919 г. с дипломом №1. После получения диплома о высшем образовании Я.К. Сыркин был избран младшим ассистентом при кафедре общей химии. Однако уже в октябре 1918 г. он обратился с заявлением на имя ректора Берлова Михаила Николаевича с просьбой о зачислении в число сотрудников по организации лаборатории неорганической химии. Руководство вуза посчитало необходимым привлечь способного студента в качестве сотрудника

для организации аналитической лаборатории. Все это говорит о том, что Я.К. Сыркин сразу проявил себя как человек, способный к самостоятельной работе. Мы не будем останавливаться на деятельности Якова Кивовича в качестве преподавателя. Она подробно описана в библиографическом указателе [1], изданном к 120-летию со дня рождения Я.К. Сыркина в серии «Золотой фонд химтеха».

Цель настоящей публикации показать начало научной деятельности будущего академика, его многосторонние научные интересы, связанные как с поиском себя в науке, так и с потенциальными возможностями, которые были видны окружающим. В первую очередь здесь следует отметить Петра Петровича Будникова[1], в лаборатории которого Я.К. Сыркин начал делать первые шаги в науке. В их первой совместной работе [2] проведены исследования схватывания гипса. Как известно, $CaSO_4$ кристаллизуется с двумя молекулами воды, образуя при этом устойчивый, встречающийся в природе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ дигидрат, однако существует еще полугидрат $CaSO_4 \cdot ½H_2O$ и безводный $CaSO_4$ (растворимый и нерастворимый). Как показали авторы, ранее не были установлены области существования того или иного гидрата, а также не известны точки перехода одного гидрата в другой. В результате проведенной работы было установлено, что на замедление схватывания гипса, полученного при температуре выше 400 °C, оказывают влияние рост нерастворимой модификации, механический помол, а также невысокая скорость протекания самого процесса гидратации нерастворимого ангидрида. Все это, несомненно, имело широкий практический интерес.

В их работе 1923 г. [3] исследована диссоциация $CaSO_4$, что было значимо для установления природы эстрихгипса. Этот вид гипса образуется при прокаливании $CaSO_4$ выше 800 °C. До температуры 800 °C в гипсе наблюдается несколько аллотропных модификаций (растворимый, нерастворимый ангидрид), при этом изменения химической формулы вещества не наблюдается. Однако при повышении температуры образуется вещество, содержащее CaO и $CaSO_4$; именно эта смесь входит в состав сырого материала эстрихгипса. Целью упомянутой работы и стало установление влияния температуры на состав полученного остатка.

Параллельно авторы занимались исследованиями каустицирования поташа [4, 5]. В ходе исследования равновесия K_2CO_3 и $Ca(OH)_2$ ими установлены оптимальные температура и концентрации реагирующих веществ для смещения равновесия в сторону продуктов реакции. Определены условия образования и степень устойчивости двойных солей, образующихся в данном процессе. Также показана возможность замены $Ca(OH)_2$ другими каустизаторами – $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$.

Первая работа Я.К. Сыркина «К вопросу о равновесии в гетерогенной системе» [6], в которой он является единственным автором, была отправлена в редакцию «Известий Иваново-Вознесенского политехнического института» еще в марте 1921 г. В ней 27-летний старший ассистент кафедры общей химии ИВПИ Я.К. Сыркин по предложению И.Г. Закса, доцента кафедры аналитической химии ИВПИ, исследовал равновесие между $CaSO_4$ и Na_2CO_3. Это исследование имело большой практический интерес для процесса очистки воды. Было установлено, что обратимость исследуемой реакции зависит от концентрации реагентов, причем при низкой температуре с разбавлением растворов обратимость растет.

В январе 1921 г. на химическом коллоквиуме химфака ИВПИ Я.К. Сыркин сделал научный доклад «Кинетическая теория и реальность молекулы». К сожалению, мы не располагаем текстом доклада, но даже из названия следует, что интерес к кинетике химических реакций и строению химических молекул были у Якова Кивовича в приоритете с самого начала его научной деятельности. Кроме кинетики химических реакций и исследований гипса, научные интересы Я.К. Сыркина на химических факультетах Иваново-Вознесенского политехнического института и Ивановского химико-технологического института (ИХТИ) в период 1921–1931 гг. проявились ещё и

Петр Петрович Будников (1885–1968) – профессор Иваново-Вознесенского политехнического института с 1918 по 1926 гг., заведующий кафедрой минерального сырья ИВПИ, впоследствии член-корреспондент АН СССР, академик АН УССР, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей технологии силикатов Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева (с 1944 по 1968 гг). Петр Петрович был удостоен трех Сталинских премий (1942, 1950, 1952 гг.), награжден 10 орденами и медалями СССР. В 1965 г. ему присвоено звание Героя Социалистического Труда, он был заслуженным деятелем науки и техники УССР (1943 г.) и РСФСР (1964 г.).

Научные интересы: создание новых видов вяжущих веществ (ангидритовый, алитовый, сульфатированный шлаковый цемент и т.п.), огнеупорных (хромито-доломитовый, корундо-карборундовый и др.), изоляционных, керамических и прочих материалов. Особое внимание уделялось им получению тугоплавких материалов на основе чистых оксидов с температурой плавления выше 2000 °C. П.П. Будников изучал диаграммы состояния систем $Li_2O–GeO_2$, $Al_2O_3–SiO_2$, $Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2$, $BeO–UO_2$, $MgO–UO_2$, $Sm_2O_3–Al_2O_3$ и других, освещая при этом многие физико-химические и кинетические особенности превращений в этих системах, а также механизмы спекания и рекристаллизации твердых фаз в них.

в изучении строения молекул, сольватации молекул, а также в практических областях – катализе, разделении сжиженных газов и крашении тканей.

В ноябре 1921 г. в «Известия Иваново-Вознесенского политехнического института» была направлена, а в следующем году опубликована статья Я.К. Сыркина «О теории сольватов» [7]. В ней высказаны основополагающие соображения о понятии химически чистого вещества, элемента, состава гидратов, сольватации, которые актуальны и в настоящее время.

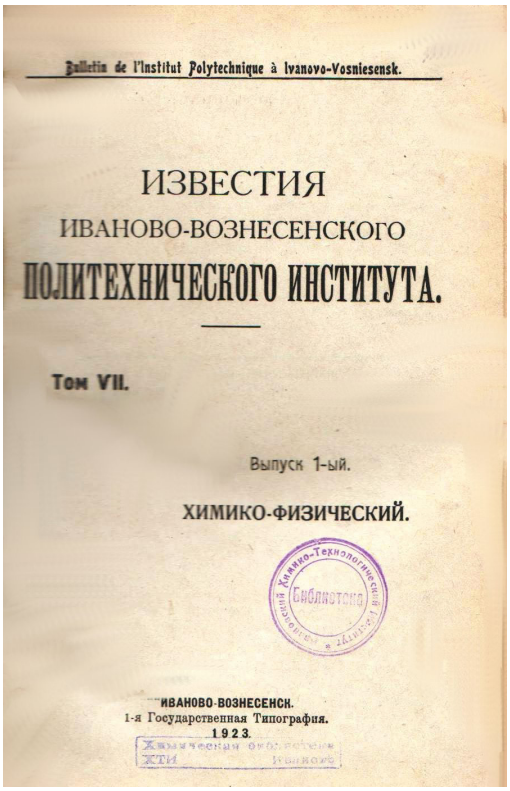
В начале XX столетия перед учеными-химиками встал вопрос об определении таких важных понятий как смесь и химическое соединение. С точки зрения какой науки объяснить свойства растворов и процессы, происходящие в них при изменении внешних условий, – с точки зрения физики или химии? Яков Кивович писал: «В области сольватов одни химические, как и одни физические методы неприменимы. В сольватах мы имеем, если можно так выразиться, полуфизические, полухимические системы». Многие ученые того времени их уже признавали, некоторые задумывались над взаимодействием между растворителем и растворенным веществом, но понять и дать определение этому явлению не могли. Почему это происходило? «Мне кажется, – объяснял Яков Кивович, – что чисто химические, в классическом смысле этого слова, методы не дают точных и определенных ответов на вопросы, перед которыми ставит факт сольватации». Конечно, чтобы ответить на многие эти вопросы необходимо принять теорию существования соединений переменного состава, к которым и относятся сольваты вообще и гидраты в частности. Одним из главных факторов, по мнению Я.К. Сыркина, указывающих на существование гидратации, является изменение внутреннего давления, а также работа внутренних сил, приравненная им к химическому сродству. Сами же гидраты представлены оболочкой молекул воды, которые окружают молекулы растворенного вещества.

Символично, что статья о теории сольватов «определила» впоследствии большое научное направление Ивановского химтеха, существующее до настоящего времени, и она же заложила первый камень в создание в 1980 г. на базе ИХТИ отдела химии неводных растворов АН СССР. В 1981 г. отдел был преобразован в Институт химии неводных растворов АН СССР (в настоящее время – Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), основной задачей которого первоначально являлось исследование строения растворов и их использование в технологии обработки тканей. Отцами-основателями института были лауреаты Государственной премии в области науки и техники (1987 г.) член-корреспондент АН СССР Г.А. Крестов, проф. Б.Д. Березин и проф. Б.Н. Мельников за цикл работ «Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование» (1962–1985).

В 1923 г. в «Известиях Иваново-Вознесенского политехнического института» вышла публикация на тему «Кинетическое обоснование химического сродства» [8] (рис. 1, 2), в которой была предпринята попытка количественно описать выражение для химического сродства. В своих рассуждениях Яков Кивович критически подошел к трем важнейшим, по его мнению, принципам в учении о химическом сродстве – это принцип Бертло, теория Гульдберга и Вооге и теорема Нернста. В полученном им уравнении молодой ученый впервые объединил химическую статику и кинетику:

$$K = \frac{4}{9r}\frac{\sqrt{4.5\pi R}^{\sigma^{n-1}}}{n_1!n_2}N_0^{n-1}\sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1}+\frac{n_2}{M_2}}{n_1+n_2}}\sqrt{T}e^{-\frac{q}{RT}} \qquad (1)$$

где K – константа равновесия химической реакции; r – радиус всей сферы; R – газовая константа; n – стехиометрический коэффициент, число молей; σ – объем реакционной сферы газа; N_0 – число Авогадро; M – молекулярный вес газа; T – температура; q – энергия единичной молекулы.


Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk.

ИЗВЕСТИЯ
ИВАНОВО-ВОЗНЕСЕНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА.

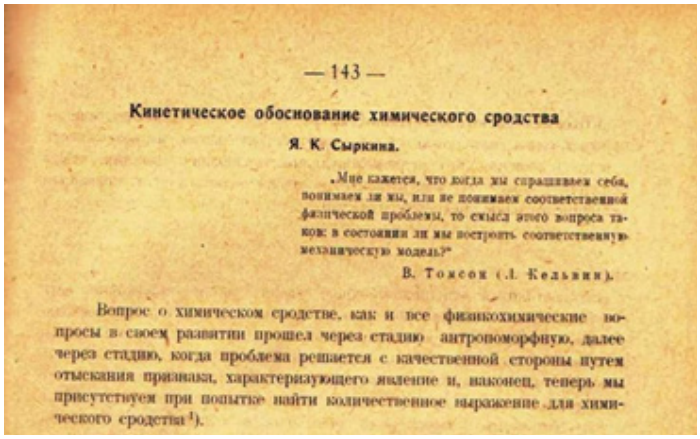
Том VII.

Выпуск 1-ый.

ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЙ.

ИВАНОВО-ВОЗНЕСЕНСК.
1-я Государственная Типография.
1923.

Рис. 1. Титульный лист «Известий Иваново-Вознесенского политехнического института».
Fig. 1. Title page of the "*Izvestiya of Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute*."



— 143 —

Кинетическое обоснование химического сродства

Я. К. Сыркина.

„Мне кажется, что когда мы спрашиваем себя, понимаем ли мы, или не понимаем соответственной физической проблемы, то смысл этого вопроса таков: в состоянии ли мы построить соответственную механическую модель?"

В. Томсон (Л. Кельвин).

Вопрос о химическом сродстве, как и все физикохимические вопросы в своем развитии прошел через стадию антропоморфную, далее через стадию, когда проблема решается с качественной стороны путем отыскания признака, характеризующего явление и, наконец, теперь мы присутствуем при попытке найти количественное выражение для химического сродства [1]).

Рис. 2. Статья Я.К. Сыркина «Кинетическое обоснование химического сродства».
Fig. 2. Ya.K. Syrkin's article entitled "Kinetic justification of chemical affinity."

Описывая свое уравнение, Яков Кивович подчеркивал, что в нем «выражена вся химическая динамика в общей форме для процессов любых порядков».

Уравнение (1), являясь сложным для понимания, как может показаться на первый взгляд, легко представить в более упрощенном виде (2), если принять во внимание, что для каждого индивидуального процесса первая часть уравнения является постоянной величиной. Обозначив эту величину буквой A, получим:

$$K = A\sqrt{T}e^{-\frac{q}{RT}} \tag{2}$$

В работе [9] даны выражения для определения абсолютной энтропии (3) и химической константы газа (4), не зависящие от степени свободы для конкретного газа.

$$S_n = kN\lg\frac{(2\pi mkT)^{\frac{n}{2}}a^{n-3}Ve^{1+\frac{n}{2}}}{Nh^n} \tag{3}$$

$$C^n = \lg\frac{(2\pi m)^{\frac{n}{2}}k^{1+\frac{n}{2}}a^{n-3}}{h^n} \tag{4}$$

где k – константа Больцмана, N – число Авогадро, m – масса молекулы, T – абсолютная температура, a – диаметр атома, V – объем, h – постоянная Планка, n – степень свободы.

К преимуществам положений, высказанных автором, можно отнести следующие: в выражении абсолютной энтропии газа учтена равнозначность поступательных и вращательных «квантов энергии», а в выражение для химической константы кроме универсальных величин входит только масса молекулы и ее диаметр. В работе приведено сравнение вычисленных и найденных опытным путем химических констант газов. Экспериментальные данные показали удовлетворительные результаты, особенно для таких молекул, как Cl_2, Br_2 и I_2.

Бурное развитие промышленности и сельского хозяйства приводило к поискам новых способов получения химических веществ и удобрений. Начиная с 1902 г., когда были открыты процесс и технология ректификации воздуха, масштабное производство кислорода неуклонно росло. В то же время остро стояла потребность в азоте, широко используемом для синтеза аммиака, кальциевых удобрений, нитридов и др. Не удивительно, что эта проблема не обошла стороной Якова Кивовича. В 1925 г. в «Журнале химической промышленности» [10] им был исследован процесс получения азота и кислорода из жидкого воздуха. На основании анализа автор разработал оптимальные условия, при которых выход жидкого кислорода значительно повышался: давление 325 атм. и предварительное охлаждение до −50 °C (табл. 1).

К раннему периоду научной деятельности относятся и работы Я.К. Сыркина по химической кинетике [12–20], в основе которых лежат представления

Таблица 1. Экспериментальные условия получения жидкого кислорода [11]
Table 1. Experimental conditions for obtaining liquid oxygen [11]

Удельный вес, кг/м^3 Specific gravity, kg/m^3	479	445	421	402
Давление, кг/см^2 Pressure, kg/cm^2	325	356	372	382
Температура, °C Temperature, °C	−50	−20	+2	+20
Количество кислорода, кг Concentration of oxygen, kg	15.6	12.4	10.4	9.1

о строении молекул (рис. 3). В работе «К вопросу о скорости химических реакций» 1926 г. [15] представлены выводы выражений для констант скорости реакции первого, второго и третьего порядков.

Рис. 3. Я.К. Сыркин в лаборатории Химфака ИВПИ.
Fig. 3. Syrkin in the laboratory of the Chemical Faculty of IVPI.

Показано, что выражение для константы скорости мономолекулярных реакций, содержащее молекулярные размеры, можно преобразовать в выражения, содержащие характеристические инфракрасные частоты (5), а в случае бимолекулярной реакции принимается допущение, что реакция происходит, если две сталкивающиеся молекулы активируются в момент столкновения квантом света (6). Константа скорости реакции третьего порядка вычислена в предположении столкновения трех молекул (7).

$$k = 7.4\nu e^{-\frac{q}{kT}} \quad (5)$$

$$k'' = \frac{N_0 \sigma a k T}{h} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (6)$$

$$k''' = \frac{N_0^2 \sigma^2}{3r} \sqrt{\frac{2m_2 + m_1}{3m_1 m_2}} e^{-\frac{q}{kT}}, \frac{(\text{см}^3)^2}{\text{мол}^2/\text{сек}} \quad (7)$$

где m – масса, ν – частота колебаний, k – константа скорости, T – абсолютная температура, h – константа Планка, N_0 – число Авогадро, q – теплота активирования, σ – объем сферы столкновения, r – радиус сферы.

В работе [15] также отмечена возможность протекания быстрых реакций, в результате которых каждое столкновение приводит к «реагированию». Я.К. Сыркин пришел к выводу, что использовать обычные кинетические методы в этом случае невозможно. Когда реакция взаимодействия двух атомов требует тройного столкновения, Яков Кивович попытался сравнить, каким образом соотносятся числа двойных и тройных столкновений.

В этом же году в «Журнале химической промышленности» вышли сразу две статьи на тему катализа в химических реакциях [21, 22]. В этот период значительными темпами нарастало применение катализаторов, они активно использовались в синтезе красителей, при связывании азота, а также в различных химических технологиях. Яков Кивович в своей работе пытается объяснить действие катализатора, используя теорию кинетики химических реакций, а именно тот факт, что катализатор главным образом влияет на время протекания реакции. Он пишет, что «катализатор не вносит принципиально нового; он изменяет только условия процесса, он кратчайшим путем ведет к конечной цели, т.е. к достижению равновесного состояния реагирующих и образующихся веществ. Что достигается с помощью катализатора, может быть достигнуто и без него, но в последнем случае потребуется больше времени». Автор ограничивается попыткой выяснить особенности и закономерности отдельных каталитических реакций. В качестве примера приводится процесс разложения этилацетата. Яков Кивович показывает, что в зависимости от природы катализатора возможно протекание трех различных реакций (табл. 2).

Таким образом, показано, что катализатор может не только ускорять процесс, но и влиять на химическую реакцию, приводящую к наиболее желательным продуктам. Однако большое разнообразие катализаторов не всегда может быть применимо в химических процессах. В работе [21] приводится

Таблица 2. Процесс разложения этилацетата в зависимости от катализатора
Table 2. Decomposition of ethyl acetate based on the type of catalyst used

Реакция Reaction	Катализатор Catalyst
$CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3CO_2H + C_2H_4$	Окись титана Oxide of titanium
$CH_3CO_2C_2H_5 = C_3H_8 + CO_2$	Измельченный никель Crushed nickel
$2CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3COCH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$	Окись тория Oxide of thorium

сравнение выхода продуктов реакции при переходе от одного катализатора к другому. Рассмотрено влияние внешних факторов (чувствительность к влаге, устойчивость, способ получения и др.) на эффективность катализатора.

Признанием работ в области катализа стало предложение Я.К. Сыркину опубликовать в 1929 г. статью [23] в «Технической энциклопедии». Интересно отметить, что статья «Катализ» состоит из двух разделов, первый написан будущим академиком Яковом Кивовичем Сыркиным, а второй «Катализ в технике» – академиком Владимиром Николаевичем Ипатьевым, который стоял у истоков образования химфака Иваново-Вознесенского политехнического института.

В своих работах по химической кинетике Яков Кивович исследовал не только процессы, происходящие в газовой среде. В 1927 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» вышла статья, в которой автор применил уравнение химической кинетики к испусканию электронов накаленными телами [17]. Процесс испускания электронов с поверхности металла был приравнен к аналогичным гетерогенным реакциям первого порядка. Результатом данной работы стало выражение (8) для определения числа электронов L, испускаемых в единицу времени единицей поверхности накаленного тела.

$$L = \frac{2\pi m v^3}{kT} e^{-\frac{hv}{kT}}, \tag{8}$$

где m – масса электрона, v – характеристическая частота, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, h – константа Планка.

Научный вклад в исследования кинетики химических реакций был оценен редакционной коллегией «Технической энциклопедии» и результатом стала статья «Кинетика химическая» (1930 г.).

Начало XX века – это становление основных понятий, теорий, законов в различных областях науки. Ученым стали более доступны многообразные инструментальные и экспериментальные возможности. Так, в области химии газы, жидкости и твердые вещества начали рассматривать не как отдельные молекулы, а с точки зрения межмолекулярных сил, происходящих между ними. Ученые стали учитывать ориентационные и поляризационные силы, которые более ярко выражены для молекул газов и жидкостей. При несовпадении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле наблюдается электрический диполь, а в случае более высоких электросимметрий – квадруполь, октиполь и т.д. Именно исследованиям таких молекул и сил между ними посвящены следующие работы Я.К. Сыркина [24, 25]. Анализируя исследования своих предшественников, Яков Кивович выделил ряд различных способов, которыми ранее определяли значения дипольных моментов: «зависимость диэлектрической константы от температуры, электрострикция, электростатические вращательные поля, применение вириальных коэффициентов из уравнения состояния и зависимость диэлектрической константы растворов от концентрации». Эти способы были применимы к ограниченному числу исследуемых объектов и давали различные значения дипольного момента для одного и того же вещества. Автор вывел выражение для определения дипольного момента m единым способом для всех веществ, исходя главным образом из значений ориентационных сил (9).

$$m = 1.66 \times 10^{-20} \frac{T_{кр}}{\sqrt{P_{кр}}} \tag{9}$$

Если же электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, дипольный момент обращается в нуль, и молекула уже не может рассматриваться как диполь. Такие молекулы являются квадруполями. Взаимодействие между ними определяется уже ориентационными силами. В работе [25] выведена формула для определения квадрупольного момента (10).

$$m = 10.07 \times 10^{28} \frac{T_{кр}^{4/3}}{P_{кр}^{5/6}}, \tag{10}$$

где $T_{кр}$ – критическая температура; $P_{кр}$ – критическое давление.

Использование данных уравнений позволило вычислить значения дипольного и квадрупольного моментов для большинства веществ, и, как указывает Яков Кивович, эти значения хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами. В работах на основании полученных результатов также рассмотрены некоторые закономерности в гомологических рядах. Так, например, в аналогично построенных гомологических рядах с увеличением числа CH_2 групп в молекуле значение дипольного момента падает, а квадрупольный момент возрастает.

В продолжение к исследованиям свойств диполей и квадруполей в 1930 г. в «Журнале физической химии» была опубликована статья «К электростатике коллоидов» [26]. В работе рассмотрены условия устойчивости коллоидных растворов. Электрические силы являются причиной возникновения, стабилизации и разрушения коллоидного состояния системы. Коллоидные системы являются сложными объектами для исследования, и незначительные изменения внешних условий глубоко отражаются на

их свойствах. «Из всех областей физико-химии», как писал автор, «коллоиды отличаются наименьшей воспроизводимостью опытов». В работе приведены выводы уравнений, позволяющие дать примерный расчет электростатических сил. Электростатические условия стабильности системы должны быть в тесной связи с радиусом и плотностью заряда (уравнения (11) и (12)).

$$r = d\sqrt{\frac{Ad\omega^2}{Ad\omega^2 - \gamma}} - 1\,, \qquad (11)$$

где d – толщина внешнего слоя, $d = \frac{4.3\times10^{-8}}{\sqrt{\Sigma cn^2}}$, ω – плотность заряда, γ – энергия единицы поверхности, c – концентрация, n – заряд иона.

$$\omega_{кр} = 4.48\times10^3\sqrt{\gamma\sqrt{cn^2}} \qquad (12)$$

При малых значениях r происходит переход к истинным растворам (диспергация), а при уменьшении $d\omega^2$ наступает коагуляция. Критическая плотность заряда тем больше, а, следовательно, и раствор тем неустойчивее, чем выше поверхностное натяжение, концентрация и заряд ионов в растворе.

В этом же году Я.К. Сыркин заинтересовался определением частот инфракрасных колебаний. К этому времени для простых молекул (металлов) не было опытных данных для собственных инфракрасных колебаний, полученных оптическим путем. Универсальность формулы (13), полученной в работе [27], определяется отношением плотности вещества к его атомной массе, тогда как более широко используемая формула Линдеманна (4) включает еще и температуру плавления.

$$\nu_{кр} = 198.8\times10^{12}\frac{d^{2/3}}{M^{7/8}} \qquad (13)$$

$$\nu = 2.8\times10^{12}T^{1/2}M^{-5/6}d^{1/2}\,, \qquad (14)$$

где $\nu_{кр}$ – частота инфракрасных колебаний, d – плотность соединения, M – атомный вес, T – температура плавления. В представленной работе рассчитаны частоты колебаний различных металлов (Zn, Ag, Al, Cu, Pb, Hg, Cd), а также значения ν для ряда химических соединений. Однако в этом случае вместо атомного веса автор использовал среднее значение атомных масс входящих в соединение атомов, например $(M_1 + M_2)/2$. Результаты, полученные из уравнения (13), хорошо согласуются с опытными данными.

Потребности текстильной промышленности края, где жил и работал Я.К. Сыркин, привели его к совместной работе с будущим заведующим кафедрой Химической технологии волокнистых веществ П.В. Морыгановым. В лаборатории коллоидной химии в 1931 г. выполнены исследования, результаты которых были опубликованы в журнале «Известия хлопчато-бумажной промышленности» [28]. В работе приведены первые результаты по кинетике крашения хлопчатобумажных волокон субстантивными красителями. Авторы исходили из предположения, что в первом приближении скорость крашения прямо пропорциональна недонасыщению волокна красителем. Используя ряд допущений, они вывели уравнение первого порядка для расчета константы скорости k данного процесса (15):

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{A}{A-C}\,, \qquad (15)$$

где t – время от начала опыта, C – концентрация красителя во времени t, A – максимальная концентрация красителя на волокне (равновесная концентрация).

В качестве красителей были выбраны оранжевый для хлопка и оксаминовый чисто голубой. При использовании обоих красителей уже через 15 мин наблюдалось резкое падение k, а равновесное состояние, т.е. время, через которое больше не меняется концентрация красителя, наступало в обоих случаях через час. В работе также показано влияние введения электролитов в раствор красителей. В качестве примера были выбраны NaCl и $ZnSO_4$. Показано, что оба электролита адсорбируются волокном (изменение электропроводности раствора) и константа скорости в случае использования электролитов практически в два раза выше, чем без них.

За время работы в ИВПИ–ИХТИ Я.К. Сыркин опубликовал более 50 научных работ. В 1931 г. Яков Кивович переехал в Москву и поступил на работу в Московский институт тонкой химической технологии (МИТХТ), где стал заведующим кафедрой физической химии, членом-корреспондентом, а затем действительным членом АН СССР. МИТХТ стал настоящим домом для Якова Кивовича, не предавшим его в трудные годы «резонансных» гонений.

В этой статье мы постарались осветить основные направления научных интересов молодого ученого Якова Кивовича Сыркина. Его многогранные интересы послужили первым толчком к зарождению в институте целого ряда научных исследований, многие из которых благодаря Я.К. Сыркину и его соавторам переросли в большие научные направления и школы, существующие до настоящего времени.

Рис. 4. Члены Академии Наук в летописи химтеха.
Fig. 4. Members of the Academy of Sciences of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

Память о Я.К. Сыркине сохраняется в коллективе Ивановского химико-технологического университета (рис. 4).

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № FZZW-2020-0008. Авторы выражают благодарность за помощь в предоставлении архивных материалов В.В. Ганюшкиной и В.Г. Винокуровой.

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FZZW-2020-0008. The authors express their gratitude to V.V. Ganyushkina and V.G. Vinokurova for their assistance in providing archival materials.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганюшкина В.В., Таланова М.Н. Сыркин Яков Кивович: библиографический указатель. (Под общ. ред. Койфмана О.И.). Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2014. 140 с. (Серия «Золотой фонд Химтеха»). ISBN 978-5-9616-0500-6

2. Будников П.П., Сыркин Я.К. Схватывание и скорость растворения прокаленного гипса. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1922;6:235-248.

3. Будников П.П., Сыркин Я.К. К вопросу о диссоциации $CaSO_4$ при высоких температурах. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1923;7(1):84-87.

4. Будников П.П., Сыркин Я.К. К вопросу о каустицировании поташа. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1923;7(1):97-101.

5. Budnikoff P.P., Syrkin I.K. Über Kaustizierung der Pottasche. *Z. Anorg. allg. Chem.* 1923;128(2):131-136 (на нем. яз.). https://doi.org/10.1002/zaac.19231280113

6. Сыркин Я.К. К вопросу о равновесии в гетерогенной системе. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1921;4:161-165.

REFERENCES

1. Ganyushkina V.V., Talanova M.N. *Syrkin Yakov Kivovich: bibliograficheskii ukazatel'* (Syrkin Yakov Kivovich: Bibliography), Koifman O.I. Ed., *Seriya "Zolotoi fond Khimtekha"* (Series "Gold Fund of Chemtech"). Ivanovo: Ivanovskii gos. khim.-tekhnol. univ. = Ivanovo State University of Chemistry and Technology; 2014. 140 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9616-0500-6

2. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. The adhesion and dissolution rate of the calcined gypsum. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1922;6:235-248 (in Russ.).

3. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. On the issue of dissociation of $CuSO_4$ at high temperatures. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7(1):84-87 (in Russ.).

4. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. On the issue of causticizing potash. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7(1):97-101 (in Russ.).

5. Budnikoff P.P., Syrkin I.K. Über Kaustizierung der Pottasche. *Z. Anorg. allg. Chem.* 1923;128(2):131-136 (in German). https://doi.org/10.1002/zaac.19231280113

7. Сыркин Я.К. О теории сольватов. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1922;6:267-280.

8. Сыркин Я.К. Кинетическое обоснование химического сродства. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1923;7:143-165.

9. Сыркин Я.К. Абсолютная энтропия и химические константы многоатомных газов. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1924;8(1):101-111.

10. Сыркин Я.К. Получение азота и кислорода из жидкого воздуха. *Журн. хим. пром-сти.* 1925;1(5-6):31-35.

11. Сыркин Я.К. Кинетика сублимации и химические константы одноатомных тел. Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 20. Л.: НХТИ, НТО ВСНХ; 1925:63-64.

12. Syrkin J.K. Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase. *Z. Physik.* 1924;24:355-365 (на нем. яз.).
https://doi.org/10.1007/BF01327253

13. Syrkin J.K., Bernstein L.I. Zur Frage der Sorptionskinetik Z. *Anorg. allg. Chemie.* 1926;152:105-112 (на нем. яз.).
https://doi.org/10.1002/zaac.19261520113

14. Syrkin J.K. Bemerkungen zur Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. *Z. Anorg. allg.* Chemie. 1926;155:317-322 (на нем. яз.).
https://doi.org/10.1002/zaac.19261550134

15. Сыркин Я.К. К вопросу о скорости химических реакций. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1926;58(8):1101-1128.

16. Сыркин Я.К. О кинетике гомогенных реакций. Первая конференция по физико-химическим вопросам. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 22. Л.: НХТИ, НТО ВСНХ; 1927:61-81.

17. Сыркин Я.К. Применение уравнений химической кинетики к испусканию электронов накаленными телами. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1927;59(3-4):351-355.

18. Сыркин Я.К. Кинетика химическая. Техническая энциклопедия. Т. 10. М.: Советская энциклопедия; 1930. С. 170-174.

19. Syrkin J.K., Kondraschow A.J. Zur Kinetik der Adsorption von Dämpfen im Luftstrom. *Kolloid-Zeitschrift.* 1931;56:295-299 (на нем. яз.).
https://doi.org/10.1007/BF01428308

20. Syrkin J.K. Zur chemischen Kinetik unimolekularer Reactionen. *Z. Anorg. allg. Chemie.* 1931;199:28-31 (на нем. яз.).
https://doi.org/10.1002/zaac.19311990105

21. Сыркин Я.К. Катализ. Журн. хим. пром-сти. 1926;9(13):1034-1039.

22. Сыркин Я.К. Катализ. Журн. хим. пром-сти. 1926;3(15):1197-1200.

23. Сыркин Я.К. Катализ. Техническая энциклопедия. Т. 9. М.: Советская энциклопедия; 1929. С. 916-931.

24. Сыркин Я.К. Молекулярные диполи. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1928;11:23-34.

25. Сыркин Я.К. Молекулярные квадруполи. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1929;61(3):325-343.

26. Сыркин Я.К. К электростатике коллоидов. *Журн. физ. химии.* 1930;1(4-5):455-467.

27. Сыркин Я.К. К вопросу о собственных инфракрасных колебаниях. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1930;15:17-24.

6. Syrkin Ya.K. On the question of equilibrium in a heterogeneous system. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1921;4:161-165 (in Russ.).

7. Syrkin Ya.K. About the theory of solvates. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1922;6:267-280 (in Russ.).

8. Syrkin Ya.K. Kinetic rationale for chemical affinity. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7:143-165 (in Russ.).

9. Syrkin Ya.K. Absolute entropy and chemical constants of polyatomic gases. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1924;8(1):101-111 (in Russ.).

10. Syrkin Ya.K. Obtaining nitrogen and oxygen from liquid air. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1925;1(5-6):31-35 (in Russ.).

11. Syrkin Ya.K. Sublimation kinetics and chemical constants of monatomic bodies. In: *Trudy IV Mendeleevskogo s"ezda po chistoi i prikladnoi khimii. Soobshcheniya o nauchno-tekhnicheskikh rabotakh v Respublike. No. 20.* (Proceedings of the 4th Mendeleev Congress on Pure and Applied Chemistry. Messages about scientific and technical works in the Republic. No. 20). Leningrad: NHTI, NTO VSNH; 1925:63-64 (in Russ.).

12. Syrkin J.K. Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase. *Z. Physik.* 1924;24:355-365 (in German).
https://doi.org/10.1007/BF01327253

13. Syrkin J.K., Bernstein L.I. Zur Frage der Sorptionskinetik *Z. Anorg. allg. Chemie.* 1926;152:105-112 (in German).
https://doi.org/10.1002/zaac.19261520113

14. Syrkin J.K. Bemerkungen zur Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. *Z. Anorg. allg. Chemie.* 1926;155:317-322 (in German).
https://doi.org/10.1002/zaac.19261550134

15. Syrkin Ya.K. On the question of the rate of chemical reactions. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1926;58(8):1101-1128 (in Russ.).

16. Syrkin Ya.K. On the kinetics of homogeneous reactions. In: *1-ya Konferentsiya po fiziko-khimicheskim voprosam. Soobshcheniya o nauchno-tekhnicheskikh rabotakh v Respublike. No. 22.* (The first conference on physical and chemical issues. Messages about scientific and technical works in the Republic. No. 22). Leningrad: NHTI, NTO VSNH; 1927:61-81 (in Russ.).

17. Syrkin Ya.K. Application the equations of chemical kinetics to the emission of electrons by incandescent bodies. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1927;59(3-4):351-355 (in Russ.).

18. Syrkin Ya.K. *Kinetika khimicheskaya. Tekhnicheskaya entsiklopediya* (Chemical Kinetics. Technical Encyclopedia). V. 10. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1930. P. 170-174 (in Russ.).

19. Syrkin J.K., Kondraschow A.J. Zur Kinetik der Adsorption von Dämpfen im Luftstrom. *Kolloid-Zeitschrift.* 1931;56:295-299 (in German).
https://doi.org/10.1007/BF01428308

20. Syrkin J.K. Zur chemischen Kinetik unimolekularer Reactionen. *Z. Anorg. allg. Chemie.* 1931;199:28-31 (in German).
https://doi.org/10.1002/zaac.19311990105

21. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;39(13):1034-1039 (in Russ.).

22. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;3(15):1197-1200 (in Russ.).

28. Сыркин Я.К., Морыганов П.В. К вопросу о кинетике накрашивания субстантивными красителями. *Изв. хлопчато-бумаж. пром-сти.* 1931;(2-3):63-65.

23. Syrkin Ya.K. *Kataliz. Tekhnicheskaya entsiklopediya* (Catalysis. Technical Encyclopedia). V. 9. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1929. P. 916-931 (in Russ.).

24. Syrkin Ya.K. Molecular dipoles. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politechn. Inst.* 1928;11:23-34 (in Russ.).

25. Syrkin Ya.K. Molecular quadrupoles. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1929;61(3):325-343 (in Russ.).

26. Syrkin Ya.K. To the electrostatics of colloids. *Zhurnal fizicheskoi khimii = J. Phyz. Chem.* 1930;1(4-5):455-467 (in Russ.).

27. Syrkin Ya.K. On the question of proper infrared vibrations. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1930;15:17-24 (in Russ.).

28. Syrkin Ya.K., Moryganov P.V. On the kinetics of staining with substantive dyes. *Izvestiya khlopchatobumazhnoi promyshlennosti.* 1931;(2-3):63-65 (in Russ.).

Об авторах:

Малясова Алена Сергеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Ивановского химико-технологического университета (Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: bubnalla@yandex.ru. Scopus Author ID 14021314000, ResearcherID F-4435-2017, https://orcid.org/0000-0002-8539-4998

Койфман Оскар Иосифович, член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, президент Ивановского химико-технологического университета (Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7); главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1). E-mail: oik@isuct.ru. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, https://orcid.org/0000-0002-1764-0819

About the authors:

Alyona S. Malyasova, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: bubnalla@yandex.ru. Scopus Author ID 14021314000, ResearcherID F-4435-2017, https://orcid.org/0000-0002-8539-4998

Oskar I. Koifman, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia); Main Scientific Employee of the G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS (1, Akademicheskaya ul., Ivanovo, 153045, Russia). E-mail: oik@isuct.ru. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, https://orcid.org/0000-0002-1764-0819

Поступила: 18.06.2020; получена после доработки: 20.07.2020; принята к опубликованию: 10.08.2020.
The article was submitted: June 18, 2020; approved after reviewing: July 20, 2020; accepted for publication: August 10, 2020.