

**НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ Н. А. ИЗМАЙЛОВА
И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Харьков 2007

УДК 544 + 929 Измайлов

ББК 24.5 + 24.5 д Измайлов

Н 34

Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии (под ред. В. И. Лебеда, Н. О. Мchedлова-Петросяна и Ю. В. Холина). Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – 675 с.: ил.

ISBN 966-623-436-X

Сборник подготовлен к 100-летию со дня рождения выдающегося отечественного ученого – члена-корреспондента АН УССР, доктора химических наук, профессора Харьковского университета Николая Аркадьевича Измайлова (1907-1961).

В сборнике помещены материалы о жизни и научной деятельности Н. А. Измайлова, воспоминания его дочери, сокурсника, учеников, монография ученика Измайлова, профессора В. В. Александрова «Кислотность неводных растворов» (второе издание, исправленное и дополненное), а также статьи, в которых развиваются научные идеи Н. А. Измайлова, излагаются результаты новых исследований в тех областях физической химии, где плодотворно работал Н. А. Измайлов.

В связи со 180-летием одного из основоположников современной физической химии профессора Императорского Харьковского университета, академика Санкт-Петербургской академии наук Н. Н. Бекетова в сборнике помещена статья Н. А. Измайлова об этом выдающемся ученом.

Рекомендовано к печати Ученым Советом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (протокол № 5 от 25 мая 2007 года).

Выпущено при финансовой поддержке Ассоциации выпускников, преподавателей и друзей Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

ISBN 966-623-436-X

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2007

© Дончик И. Н., макет обложки, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

22 июня 2007 г. исполняется 100 лет со дня рождения члена-корреспондента АН УССР, заслуженного деятеля науки УССР, лауреата Государственной премии СССР в области науки, лауреата премии им. Д. И. Менделеева АН СССР, доктора химических наук, профессора Николая Аркадьевича Измайлова – основоположника современной харьковской школы неводных растворов.

Н. А. Измайлов – один из выдающихся отечественных физико-химиков. Ему принадлежит ряд результатов мирового класса. Так, открытие в 1938 году метода тонкослойной хроматографии совершило коренной переворот в аналитической практике. Исключительную ценность имеют работы Измайлова в области статики и динамики адсорбционных процессов, применения различных индикаторных электродов, в первую очередь – стеклянного. Значительный вклад внес Измайлов также в развитие теории физико-химического анализа и практику применения радиоактивных индикаторов.

В 1928 г. Н. А. Измайлов поступил в аспирантуру в Харьковском университете, и с тех пор вся жизнь ученого была связана с ХГУ. С 1945 г. и до самой смерти в 1961 г. он возглавлял кафедру физической химии. Здесь Измайловым совместно с сотрудниками был выполнен ряд принципиально важных работ в области термодинамики сольватации, разработана единая схема диссоциации электролитов в растворах, развиты представления о единой шкале кислотности, изучено поведение стеклянного и некоторых других индикаторных электродов в неводных растворах. Н. А. Измайловым было показано, что влияние растворителя на другие термодинамические свойства растворов электролитов (растворимость, электродвижущие силы электрохимических элементов в различных растворителях и др.) аналогично влиянию на их силу. Естественным выводом стало также

положение об условности деления электролитов на сильные и слабые вне зависимости от растворителя.

Представления Измайлова о диссоциации электролитов в растворах, о сольватации ионов и молекул, о единой шкале кислотности стали общепринятыми.

Тесно связаны с «растворным» направлением и важные работы Измайлова в области ионного обмена, проводившиеся в Научно-исследовательском Химико-фармацевтическом институте; большое значение для аналитической химии имеют и его работы по неводному титрованию.

Им применялся широчайший арсенал физико-химических методов исследования (метод электродвижущих сил, кондуктометрия, полярография, электронная и колебательная спектроскопия, криоскопия, метод радиоактивных индикаторов и другие).

Перу профессора Измайлова принадлежит более 270 публикаций, а его обширная монография «Электрохимия растворов», увидевшая свет в 1959 году, по праву считается классической. Под руководством Измайлова защищено более тридцати кандидатских диссертаций, одиннадцать его непосредственных учеников и сотрудников стали докторами наук.

В настоящем сборнике помещены материалы о жизни и научной деятельности Н. А. Измайлова, воспоминания о нем его дочери, сокурсника, учеников, монография В. В. Александрова «Кислотность неводных растворов», а также статьи, в которых развиваются научные идеи Измайлова, или результаты исследований в тех областях физической химии, где так плодотворно работал Н. А. Измайлов.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Содержание.....	5
<i>В. И. Лебедь, Н. О. Мchedлов-Петросян.</i> Вклад Н. А. Измайлова в физическую химию.....	7
Основные даты жизни Н. А. Измайлова.....	56
Библиография трудов Н. А. Измайлова.....	58
<i>Ю. Я. Фиалков.</i> К истории объединения физической и химической теорий растворов.....	87
<i>Н. А. Измайлов.</i> Работы академика Н. Н. Бекетова в области физической химии и его курс «физико-химии».....	97
<i>В. Н. Измайлова.</i> Воспоминания об отце.....	133
<i>П. Кремена.</i> Воспоминания юных лет.....	143
<i>А. А. Григорьева.</i> Наш незабываемый учитель – Николай Аркадьевич Измайлов.....	162
<i>М. Н. Холодилина-Царевская.</i> Воспоминания о годах учебы (1946-1951) в ХГУ.....	165
<i>В. Г. Березкин, И. И. Аширапова.</i> Воспроизведение первой работы по тонкослойной хроматографии Н. А. Измайлова и М.С. Шрайбер.....	168

<i>В. Д. Чмилъ.</i> Развитие научных идей Н. А. Измайлова в современном хроматографическом анализе токсических органических веществ.....	185
<i>В. П. Георгиевский, А. И. Гризодуб, А. Т. Шеин.</i> Вклад Н. А. Измайлова в контроль качества и создание лекарственных средств.....	201
<i>В. В. Александров.</i> Кислотность неводных растворов.....	227
<i>О. Н. Калугин, Я. В. Колесник, М. Н. Волобуев.</i> Микроскопическая структура и динамика частиц в ион-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфоксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование.....	408
<i>Ю. В. Холин, С. А. Мерный, Д. С. Коняев, А. В. Пантелеймонов.</i> Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа.....	525
<i>Н. О. Мчедлов-Петросян.</i> Протолитические равновесия в лиофильных наноразмерных дисперсиях: дифференцирующее действие псевдофазы и солевые эффекты.....	554

ВКЛАД Н. А. ИЗМАЙЛОВА В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

В. И. Лебедь*, Н. О. Мchedлов-Петросян**

Н. А. Измайлов родился 22 июня 1907 г. в г. Сухуми (Абхазия). Его отец, Аркадий Иоасафович Измайлов – учитель, а затем инспектор народных училищ, известный своей просветительской деятельностью в Абхазии – умер в 1909 г., и Николай Аркадьевич воспитывался матерью – О. Н. Измайловой. В 1921 г. в силу сложившихся обстоятельств семья Измайловых оказывается в Харькове, но вскоре мать была вынуждена уехать в Сухуми, оставив сына и дочь (в 1922 г. дочь уехала в Москву). С этого времени начинается самостоятельная жизнь Николая Аркадьевича. Он поступает на работу в качестве курьера в санитарное управление Харьковского военного округа.¹

В 1922 г. Николай Измайлов поступает учиться во вновь организованный Харьковский социально-экономический техникум, переименованный позже в финансово-экономический. Выбор специальности был в общем случайным – поводом для поступления послужила близость к техникуму квартиры, где жил юноша, а также то, что техникум был вечерний, что позволяло совмещать учебу с работой.

В техникуме и произошло первое знакомство с химией, которую читал Николай Александрович Федоровский. Вот как вспоминает о нем сокурсник Измайлова П. Кремена: “Н. А. Федоровский – щуплый подвижной старичок – читал свой курс увлекательно, не только для студентов, но и для самого себя. Не погрешу против истины, если скажу, что лекции по химии были у нас наиболее веселой частью учебы.

* Валентин Ильич Лебедь, доктор химических наук, профессор, заведовал кафедрой физической химии Харьковского государственного университета с 1991 по 2000 годы, ныне – профессор кафедры.

** Николай Отарович Мchedлов-Петросян, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, с 2000 года заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета.

¹ Подробнее о юности Н. А. Измайлова рассказано в воспоминаниях его дочери, В. Н. Измайловой, а также его товарища по учебе П. Кремены, включенных в данную книгу.

Много раз в продолжении лекции чудодейственные превращения химпрепаратов, а то и самих химических формул, написанных мелом на доске, вызывали восторженную реакцию самого лектора, поддерживаемую дружным смехом всей аудитории”. Николай Аркадьевич становится активным добровольным помощником Федоровского, который организовал химический кабинет и проводил кружковые занятия.

В 1924 г. техникум получил статус ВУЗа, организованы факультеты. Николай Аркадьевич идет на торговый факультет, одним из основных предметов на котором является товароведение, связанное с химией. В начале 1925 г. в институте вводится штатная должность лаборанта, которую и занимает Николай Аркадьевич. Этот период можно считать началом формирования Н. А. Измайлова как ученого в области физической химии. В частности, Николай Аркадьевич интересуется вопросами газопоглощения, что в дальнейшем определило одно из основных направлений его работ по исследованию адсорбционных процессов.

После окончания института Н. А. Измайлов начинает преподавать химию в школе, а в 1928-1931 г.г. он – аспирант научно-исследовательского Института химии Харьковского государственного университета. Одновременно он преподает химию в Институте советской торговли, где вскоре становится заведующим кафедрой химии. Он читает курсы общей химии, органической, физической, коллоидной химии, химии поверхностных явлений, тем самым создавая прочный фундамент для дальнейшей педагогической и научной деятельности.

Осенью 1928 года Николай Аркадьевич женится на Александре Алексеевне Глуховцевой (Измайловой). В 1930 году у супругов рождается дочь Виктория, а позднее, в 1938 году – сын Александр. В молодости Н. А. Измайлов увлекался различными видами спорта: теннисом, плаванием, лыжами и особенно альпинизмом. Так, в 1937 году он был инструктором альпинистского лагеря Харьковского Добровольного спортивного общества «Наука» в ущелье Адыр-су. Любовь к спорту он сохранил на всю жизнь; возможно, чередование умственных и физических нагрузок позволяло ученому поддерживать

на должном уровне трудоспособность, несмотря на все возрастающий объем научной и организаторской работы.

Нелишним будет также напомнить, что, несмотря на подъем промышленности, разрушенной революцией и гражданской войной, а, следовательно, и оживление в сфере образования и науки, тридцатые годы прошлого столетия были в СССР очень тяжелым временем. Репрессии, насильственная коллективизация крестьян, сопровождавшаяся голодом, идеологизация всех сфер жизни, атмосфера доноительства – все это, конечно, не могло радовать людей критически мыслящих и способных к самостоятельному анализу. Измайлову приходилось заниматься научной работой и преподаванием именно на таком фоне.

Осенью 1932 года в Харькове прошел шестой Менделеевский съезд, собравший практически всех корифеев-химиков нашей страны. Можно не сомневаться в том, что на молодого Измайлова, как и на всех харьковских химиков, этот форум произвел большое впечатление².

В 1931 г. после защиты работы Николай Аркадьевич аттестован Наркомпросом УССР старшим научным сотрудником. С этого времени основная научная и педагогическая деятельность Н. А. Измайлова связана с Харьковским университетом. Он работает в Институте химии старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией, заведующим отделом, а также доцентом кафедры физической химии университета. В 1937 г. ученым советом ХГУ ему присуждается ученая степень кандидата химических наук.

Круг научных интересов Н. А. Измайлова настолько широк, что очень трудно провести какую-то их четкую классификацию. Весьма условно можно выделить две основные области исследований: 1) разработка теории адсорбционных процессов и путей их практического применения; 2) влияние растворителя на физико-химические свойства растворов.

² Спустя 27 лет, на восьмом Менделеевском съезде в Москве, Н. А. Измайлов будет уже сам делать доклад «Энергия сольватации ионов и молекул и свойства растворов электролитов».

Первые работы в области адсорбции относятся к 1929-1931 годам, когда Н. А. Измайловым под руководством П. П. Козакевича были проведены исследования по активированию угля водяным паром и углекислым газом, исследования адсорбции органических веществ из водных растворов в присутствии солей, исследования динамической активности угольных фильтров. Первая научная работа молодого ученого называлась: «Активирование угля водяным паром» [1]. Название второй публикации («Изменение адсорбции, активность и сольватация в солевых растворах» [2]) достаточно характерно и как бы предопределяет направления последующих исследований.

В 1938 г. Н. А. Измайлов, работая по совместительству в Украинском институте экспериментальной фармации, опубликовал совместно с М. С. Шрайбер в журнале «Фармация» статью «Капельно-хроматографический анализ и его применение в фармации», в которой описан метод, получивший впоследствии широчайшее применение и названный тонкослойной хроматографией (ТСХ) [3]. Приоритет Измайлова как создателя этого метода признан во всем мире [4-13]. Заметим, что открытие Измайлова и Шрайбер вошло в «Хронологию важнейших событий и открытий в химии», содержащейся в книге «Выдающиеся химики мира» [14].³

В 1940 г. под руководством Н. А. Измайлова была выполнена диссертационная работа В. Н. Еременко «Теплоты адсорбции на занятых и свободных поверхностях», в которой показано, что при адсорбции из растворов адсорбционный объем всегда полностью заполнен адсорбируемым веществом и растворителем. В дальнейшем эти работы были продолжены, и была показана возможность расчета изотерм адсорбции вещества в одном растворителе по известной изотерме адсорбции этого вещества в другом растворителе и по изотермам адсорбции самих растворителей.

Уже в первых исследованиях Н. А. Измайлова применялись различные физико-химические методы анализа: потенциометрическое и тензиметрическое титрование, люминесцентный и капельно-хроматографический методы и др. При этом объектами исследования

³ Эта важнейшая работа подробно рассмотрена в статье В. Г. Березкина и И. И. Ашраповой, содержащейся в настоящей книге.

обычно были различные фармацевтические препараты, а в качестве среды в большинстве работ использовались неводные растворители. Видимо, в связи с этим и возникла потребность выяснить роль растворителя и установить некие общие закономерности его влияния.

Даже ранние электрохимические работы Н. А. Измайлова представляют собой не только разработку отдельного титрования смеси солей и кислот в неводных растворителях, но и серьезное изучение дифференцирующего действия растворителей на силу электролитов. Интересно, что название первой из этих работ уже содержит термин «дифференцирующий растворитель» (Н. А. Измайлов, А. Г. Шварцман. «Потенциометрическое определение натрий-салицилата (натрий-бензоата) и натрий-гидрокарбоната при одновременном присутствии в дифференцирующем растворителе») [15]. Работа Н. А. Измайлова и М. А. Бельговой «Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот» [16] и другие публикации довоенного периода продолжили данную тему.⁴

Практика кислотно-основного титрования в неводных растворителях вызвала потребность в исследовании поведения различных индикаторных электродов – хингидронного, сурьмяного, и особенно – стеклянного, – в неводных средах,⁵ вначале главным образом в водно-спиртовых смесях. Поэтому последующие работы совместно с М. А. Бельговой, В. П. Пивненко, Ф. А. Пивневой и Т. Ф. Францевич-Заблудовской были посвящены исследованию поведения этих электродов и изучению кислотности неводных растворов [17-21]. В итоге этих работ было показано, что стеклянный электрод, вопреки предположениям Дола, вполне пригоден для работы в неводных средах, установлены области рН его применимости в различных растворителях. Результаты некоторых из этих, во многом пионерских ранних работ Измайлова нашли отражение в классической книге Р. Бейтса [22].

⁴ Полная библиография работ Н. А. Измайлова помещена в настоящей книге.

⁵ Водородная функция стеклянного электрода, обнаруженная в начале XX столетия, стала предметом подробных исследований лишь в 1930-е годы, причем главным образом в водных растворах.

Таким образом, уже в довоенный период было положено начало основным направлениям дальнейшей систематической работы Н. А. Измайлова. По всей вероятности, к этому времени у молодого ученого уже вполне сформировался основной «костяк» докторской диссертации. В 1940 году он выступил на Юбилейной научной сессии химического факультета Харьковского государственного университета с докладом, тема которого, «Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот», соответствовала названию будущей диссертации. Но трагические события следующего года надолго отодвинули все научные планы.

* * *

Началась Великая Отечественная война. Измайлов с семьей эвакуировался из Харькова 1 октября 1941. Находясь в г. Сухуми, он преподает в Сухумском педагогическом институте, а с 1943 г. заведует кафедрой химии. Одновременно он работает заведующим отделом технологии Сухумской зональной опытной станции научно-исследовательского института эфиромасличной промышленности. Здесь он организовал производство аэролаков и ряд других производств оборонного значения. Ему удалось найти ряд новых доступных видов сырья для получения витамина С и организовать производство витаминных препаратов для нужд Черноморского флота, а также разработать методы контроля их устойчивости. На основании работ по исследованию листьев цитрусовых как источника витамина С, на том же заводе производился концентрат витамина С из отходов цитрусовых плантаций. Концентрат шел на снабжение воинских частей и населения. Было организовано получение нескольких миллионов доз концентрата витамина С. Тогда же Измайлов начал разработку адсорбционного метода получения эфирного масла из цветов жасмина, внедренную впоследствии в производство. Здесь же отметим, что сразу после войны была опубликована статья другого харьковского ученого, Н. П. Комаря, посвященная «Проверке фильтра для газоубежищ, разработанного группой доц. Измайлова» [23].

* * *

В мае 1944 года Николай Аркадьевич по распоряжению правительства возвращается в Харьков, где занимает должность заведующего кафедрой физической химии Харьковского государственного университета,⁶ на которой он оставался до конца своей жизни.

Одновременно он работает по совместительству заведующим (впоследствии старшим научным сотрудником) лаборатории физической химии Харьковского научно-исследовательского химико-фармацевтического института (ХНИХФИ).

Необходимо учитывать, что освобожденный Харьков буквально лежал в руинах, и первые годы сотрудникам университета и других учебных и научных учреждений приходилось прилагать невероятные усилия для создания сколько-нибудь нормальной рабочей обстановки. При этом и бытовые условия (продовольственное снабжение, отопление и т. д.) были крайне тяжелыми.

Несмотря на все трудности, Николай Аркадьевич сразу же разворачивает широкие исследования по различным направлениям, одновременно завершая работу над докторской диссертацией, обобщающей развитые им представления и ценные опытные данные. Эта обстоятельная работа, названная «Влияние растворителей на силу кислот» [24], была защищена в январе 1948 года в Киеве, на заседании объединенного Совета Институтов общей и неорганической химии и органической химии АН УССР.

Н. А. Измайлов был не только талантливым исследователем и педагогом, но и активным организатором. В относительно короткий срок в период восстановления университета, разрушенного во время войны, он сумел создать молодой научный коллектив кафедры и физико-химического отдела НИИ химии при ХГУ, зажигая его своей безграничной преданностью науке.

⁶ До войны кафедрой заведовал член-корреспондент АН УССР И. Н. Францевич, который по возвращении из эвакуации перешел на работу в Киев.

* * *

Последующий этап научной деятельности Н. А. Измайлова становится исключительно плодотворным.

Начиная с 1945 г. в руководимой Н. А. Измайловым лаборатории Научно-исследовательского фармацевтического института начинается широкое изучение статистики и динамики адсорбционных процессов с целью создания рациональной адсорбционной технологии выделения веществ из растворов. На основе молекулярной адсорбции на активированном угле были разработаны методы выделения кофеина из чайных отходов, теобромина из шелухи какао, сантонина из цитварной полыни. Путем адсорбции на трикальций фосфате разработан метод получения необходимого животноводству концентрата витамина В₁₂ из канализационного ила.

На основе ионообменных процессов были разработаны методы выделения морфина из коробочек масличного мака, алкалоидов спорыньи из водных экстрактов рожков спорыньи, скополамина из индийского дурмана, лобелина из травы лобелии.

Свойство ионообменных смол адсорбировать вещества не только в ионной, но также и в молекулярной форме было использовано для получения препарата сердечно-сосудистого действия из травы чернопорки.

Одновременно с разработкой конкретных технологических методов развиваются теоретические исследования статистики и динамики молекулярной и ионообменной сорбции. В качестве наиболее важных работ Н. А. Измайлова в области сорбции и хроматографии в послевоенный период можно условно выделить четыре публикации [25-28].

В работах с С. Х. Мушинской впервые экспериментально обнаружен и теоретически обоснован “гибридный” характер адсорбции больших органических катионов на синтетических катионитах. Он заключается в том, что органический катион, адсорбированный ионитом, одновременно удерживается как за счет сил физической адсорбции, так и за счет сродства к анионным группам ионита. Эта особенность проявляется в уменьшении так называемых “констант”

ионного обмена по мере использования обменной емкости ионита (рис. 1).

Исследование закономерностей ионного обмена органических ионов при разных температурах позволило выяснить ряд особенностей термодинамики этого процесса. Было показано, что изменения энтальпии и энергии Гиббса при обмене органического иона на неорганический в ионите уменьшаются по мере использования обменной емкости ионита органическим ионом, в отличие от обмена простых неорганических ионов. В работе была оценена величина молекулярной энергии адсорбции органических ионов на ионитах. Также был предложен новый вариант расчета коэффициентов активности ионов в ионите при обмене больших органических ионов.

Проведенные Н. А. Измайловым с учениками и сотрудниками (Ю. В. Шостенко, С. Х. Мушинской, Ю. И. Игнатовым и другими) исследования ионного обмена неорганических и органических ионов в спиртах, кислых и основных растворителях показали, что применение неводных растворителей расширяет и облегчает подбор условий адсорбции и особенно десорбции ионов из ионитов. В результате этих работ было предложено следующее обобщенное уравнение для константы обмена, $K_{обм}$ [28]:

$$\ln K_{обм} = \frac{e^2 N}{RTD} \left(\frac{z_K}{a_K} - \frac{z_R}{a_R} \right) + \frac{\Delta A_{cK} - \Delta A_{cR}}{RT} + \frac{\Delta A_{cK} - \Delta A_{cR}}{RT} - \frac{A_{nR} - A_{nM}}{RT}, \quad (1)$$

здесь N – число Авогадро, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, e – элементарный заряд, D – диэлектрическая проницаемость, z – заряд соответствующего иона, a – расстояние между соответствующим ионом и ионогенной группой ионита, ΔA_{cK} и ΔA_{cR} – энергии ион-дипольного взаимодействия неорганического и органического ионов с молекулами растворителя, соответственно, A_{nR} и A_{nM} – адсорбционные потенциалы органического катиона и растворителя, соответственно.

⁷ В настоящее время практически общепринятым является обозначение ϵ , но в данной статье мы часто следуем обозначениям, применявшимся Н. А. Измайловым. Здесь же отметим, что большинство исследований проводилось тогда при комнатной температуре, поэтому значения D (или ϵ) относятся скорее к 20, чем к 25 °C.

Из этого уравнения были выведены уравнения для некоторых частных случаев ионного обмена и для влияния растворителя на константы обмена.

В ряде работ совместно с Ю. В. Шостенко по исследованию динамики ионообменной и молекулярной сорбции было установлено, что в случае выпуклых изотерм адсорбции эти процессы аналогичны динамике сорбции газов и паров. При вогнутых изотермах сорбции динамика как адсорбции, так и десорбции описывается линейным уравнением типа уравнения Шилова.

Теоретические и практические исследования 1945-1961 г.г. привели к установлению основных принципов рациональной адсорбционной технологии и ее практическому использованию. Так, в промышленности СССР и Народной республики Болгарии был реализован адсорбционный метод получения морфина из коробочек масличного мака.

Начиная с 1959 г. под руководством Н. А. Измайлова в той же лаборатории физической химии ХНИХФИ получают развитие новые направления в области изучения и применения сорбционных и хроматографических процессов.

Так, совместно с И. С. Симон, С. Х. Мушинской и В. А. Данельянц разрабатываются методы количественной хроматографии на бумаге. Они явились в СССР одними из первых для определения алкалоидов в растительном сырье и продуктах его переработки.

Совместно с Ю. В. Шостенко и В. Д. Чмилем были начаты исследования, связанные с использованием набухающих в органических растворителях сополимеров в качестве “твердых” экстрагентов или носителей для обращенной распределительной хроматографии.

С целью дальнейшего совершенствования и интенсификации адсорбционной технологии совместно с Ю. В. Шостенко начаты работы по исследованию и применению сорбции органических веществ во взвешенном слое.

В этот период Н. А. Измайлов закончил и опубликовал в ряде работ общую теорию ионного обмена, которая явилась синтезом его работ по адсорбции и в области электрохимии растворов [28, 39].

* * *

Параллельно с исследованиями адсорбционных процессов Н. А. Измайлов развивал другое направление, связанное с изучением влияния растворителя на физико-химические свойства растворов и проходящие в них процессы.

В послевоенный период активно начинают проводиться исследования явлений диссоциации и сольватации электролитов в неводных растворах. Главной задачей в этот период является исследование влияния растворителя на константы диссоциации кислот различных природных групп и изучение дифференцирующего действия растворителей. С одной стороны, это давало возможность практического использования полученных результатов для аналитических целей, а с другой – предоставляло материал для обобщений и установления закономерностей влияния растворителя на силу электролитов.

Уже в своей диссертации [24] Измайлов дал анализ огромного литературного материала по влиянию растворителей на силу кислот, оснований и солей, методике определения констант диссоциации, электродвижущим силам цепей с переносом и без переноса, поведению электродов в неводных средах, коэффициентам активности. Была показана ограниченность теории Брэнстеда, объясняющей влияние растворителя на силу кислот исключительно кислотными свойствами растворителя и значением его относительной диэлектрической проницаемости, ϵ , и установлены новые типы дифференцирующего действия. Анализ данных о стандартных потенциалах цепей без переноса привел к формулировке теоретических положений о сопоставлении кислотности растворов в различных растворителях. Величина изменения энергии сольватации протона при переходе из неводного растворителя в воду была положена в основу предложенной Н. А. Измайловым единой шкалы кислотности.

Первоначально, как следует из названия диссертации [24], Измайлова интересовало влияние растворителя на поведение кислот. Интересно проследить, как анализ этой, пожалуй, центральной проблемы физико-химии растворов, постепенно был расширен на поведение электролитов различных типов.

Дифференцирующее действие растворителей и химический тип кислот. Как известно, значения констант диссоциации кислот при

переходе от воды (обычно принимаемой за начало отсчета, т.е. за стандартный растворитель) к неводным растворам изменяются по-разному для различных кислот. Н. А. Измайловым было показано [24, 29-39], что теория Брэнстеда, объясняющая эти различия для катионных и нейтральных кислот, не способна объяснить различия для кислот одного типа заряда, но с различными функциональными группами, например, карбоновых кислот и фенолов. Н. А. Измайлов широко использовал понятие химической природы (химического типа, «природной группы») кислот, подразумевая близость эффектов среды для кислот, принадлежащих к одному химическому типу.

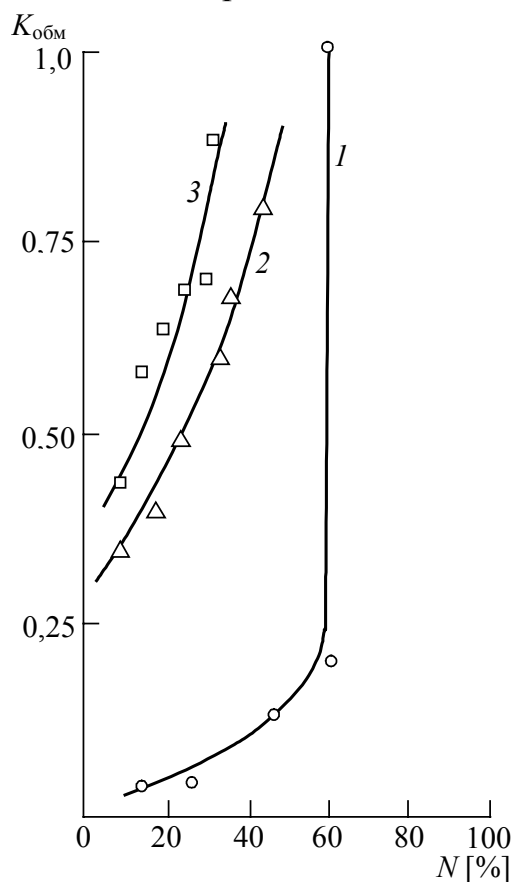


Рис. 1. Зависимость константы обмена ионов морфина на ион Ca^{2+} в воде и в смесях спирта с водой на катионите КУ – 1 от степени использования емкости ионита органическим ионом. 1 – вода, 2 – 70%-ный этанол, 3 – 85%-ный этанол [28].

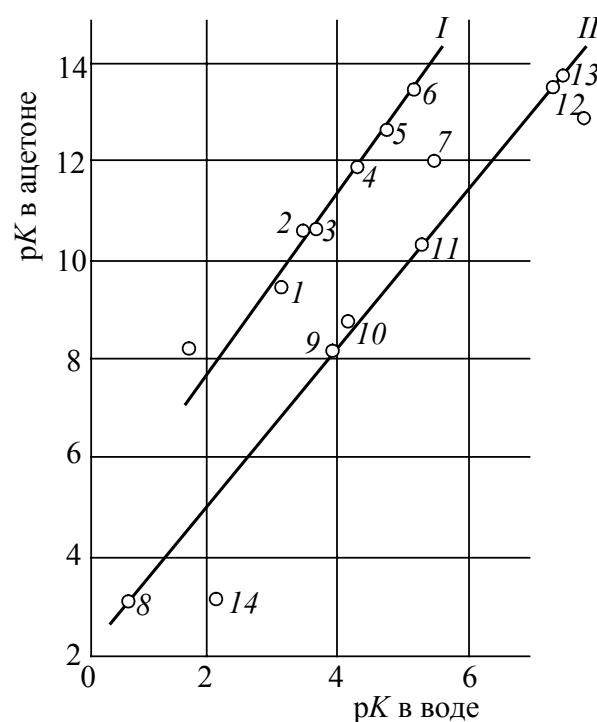


Рис. 2. Зависимость pK в ацетоне от pK в воде. I – ароматические карбоновые кислоты: 1 – салициловая, 2 – *m*-нитробензойная, 3 – *p*-нитробензойная, 4 – бензойная, 5 – *p*-оксибензойная, 6 – *p*-аминобензойная, 7 – антраниловая; II – фенолы: 8 – пикриновая кислота, 9 – 2,6-динитрофенол, 10 – 2,4-динитрофенол, 11 – 2,5-динитрофенол, 12 – *p*-нитрофенол, 13 – *o*-нитрофенол, 14 – сульфосалициловая кислота, 15 – сахарин [29].

Важная работа была опубликована Измайловым в 1950 году, «по свежим следам» докторской диссертации [29]. Эта статья считалась в свое время наиболее полным обзором по влиянию растворителя на силу кислот [40]. В ней Измайлов показал, что для целого ряда растворителей зависимость показателей констант диссоциации кислот, pK , от соответствующих значений в воде распадается на несколько прямых не только для групп кислот разного типа зарядов, но и одинакового типа заряда, но разного химического типа (рис. 2). Например, при переходе от воды к органическим растворителям наиболее сильно увеличиваются значения pK карбоновых кислот, pK нитрофенолов – меньше, pK сульфоароматических и неорганических кислот – еще меньше, а катионных кислот – иногда даже снижаются. Со времени классической работы Измайлова было опубликовано множество примеров такого рода.⁸

Нельзя сказать, что подобные эффекты ранее совсем не отмечались в литературе. Так, еще в 1936 году появилась статья Ф. Верхоека [42], в которой зависимость pK кислот в формамиде от pK в воде распадается на три прямые линии для трех групп: карбоновых кислот, фенолов и катионных кислот (анилиниевых, аммониевых, пиридиниевых). Хотя Верхоек и отмечает, что подобные различия для карбоновых кислот и фенолов не предусмотрены теорией Брэнстеда и вряд ли могут быть объяснены представлениями В.Уин-Джонса о различии в радиусах молекул, но какого-либо объяснения не предлагает, хотя и подчеркивает значение, наряду с зарядным типом (charge type) кислот, их химического типа (chemical type) [42].⁹

Подобное различие изменений pK при переходе от воды к неводному растворителю, т. е. значений $\Delta pK = pK - pK(\text{в воде})$ для кислот разных химических типов (дифференцирование) наблюдалось при переходе от воды к спиртам, но особенно – при переходе к кетонам,

⁸ Соответствующие ссылки имеются в специальной монографии [41].

⁹ Любопытно, что эта работа была выполнена в Институте физической химии Копенгагенского университета в непосредственном контакте с Я. Брэнстедом. Отсюда видно, что и в недрах самой школы Брэнстеда возникло понимание недостаточности простой схемы кислотно-основных взаимодействий. Разрешить эту проблему предстояло Измайлову.

нитрилам и нитросоединениям. Эти растворители Измайлов назвал дифференцирующими, в противоположность «нивелирующей» воде. Хотя абсолютные значения pK со временем постепенно уточнялись (так, в цитированной работе [29] за начало отсчета в ацетоне было положено значение pK хлороводородной кислоты, равное 4.0 – по всей видимости, заниженное), но в целом деление растворителей на дифференцирующие и нивелирующие (или слабо дифференцирующие) практически совпало с классификацией А. Паркера [43, 44]. Этот автор с начала 1960-х годов развил и обосновал деление растворителей на гидроксилсодержащие (вода, спирты) и дипольные апротонные¹⁰ ($\epsilon > 15$ и дипольным моментом молекул свыше 2.7 Д, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, ацетон и т. п.). Данной классификацией широко пользовался Кольтгоф [45]. Ф. Бордуэлл уточнил терминологию, предложив говорить не об апротонных, а о полярных растворителях, не являющихся донорами водородной связи [44, 46].¹¹

Вообще, для количественно обоснованной классификации растворителей и корреляции с данными о равновесиях и скоростях различных процессов в этих жидких средах путем учета полярности, кислотности, основности и других свойств используются те или иные комбинации нескольких параметров растворителей (ϵ , дипольный момент, поляризуемость молекул, донорные и акцепторные числа, константы автопротолиза, частоты максимумов поглощения или химсдвиги различных «стандартных» реагентов, и многие другие [44, 48]). Предложены также классификации с помощью многомерного статистического анализа. Не рассматривая данной проблемы подробнее, отметим лишь, что при использовании слишком большого числа параметров утрачивается физический смысл, в частности, из-за очевидной возможности взаимной компенсации слагаемых в

¹⁰ Здесь следует обратить внимание на то, что в работах Н. А. Измайлова под апротонными растворителями подразумеваются бензол и другие углеводороды и их галогенпроизводные.

¹¹ Наиболее полная сводка значений констант диссоциации кислот в дифференцирующих (дипольных апротонных) растворителях имеется в книге К. Изутцу [47].

корреляционных уравнениях, основанных на принципе линейности свободных энергий.

Поэтому подход Н. А. Измайлова, при котором классификация растворителей осуществляется по характеру влияния последних на диссоциацию электролитов, в частности, по дифференцирующему действию растворителей представляется весьма плодотворным. Заметим, что подобный подход в дальнейшем был использован, например, в фундаментальной монографии М. М. Дэвис [49].

Возникшая в 1980-е годы дискуссия относительно термина «химический тип кислот» [50, 51] подтвердила, по нашему мнению, его целесообразность. Хорошей иллюстрацией является работа М. И. Кабачника и Т. А. Мاستрюковой [51], исследовавших 35 реакционных серий, содержащих более 240 β -дикетонов, β -кетонитрилов и простых кетонов. В частности, была выявлена принадлежность реакционных серий к различным типам СН-кислот. Кроме того, оказалось, что дикарбонильные соединения, содержащие группировку $-\text{CO}-\text{CHX}-\text{CO}-$, не всегда принадлежат к одному и тому же химическому типу кислот. Оказалось, что химический тип кетонных β -дикарбонильных соединений и β -кетонитрилов как кислот зависит от их строения (природа заместителей в α - и γ -положениях), причем для каждого химического типа строго соблюдается уравнение Гаммета.

Во многих случаях имеет место несколько иной тип дифференцирующего действия. А именно, в пределах одной группы кислот при переходе от воды к данному растворителю наблюдается усиление влияния заместителей на различия в кислотной силе. Это сводится к тому, что угловой коэффициент зависимости (2) превышает единицу, что также противоречит теории Брэнстеда [42].

$$\text{p}K = \alpha \cdot \text{p}K (\text{в воде}) + \beta. \quad (2)$$

Более того, в статье Н. А. Измайлова и И. Ф. Забары [52] показано, что в дифференцирующих водно-ацетоновых смесях значения α возрастают в следующем порядке: сульфокислоты < фенолы < алифатические карбоновые кислоты < ароматические карбоновые кислоты (α достигает 2.0). Впоследствии таких примеров было найдено множество [53, 54]. В упомянутой статье уже в 1947 году было

отмечено, что «... в пределах одной и той же группы кислот влияние неводного растворителя тем больше, чем больше pK_a кислоты, т. е. чем слабее кислота» [52]. Естественно, это и означает, что $\alpha > 1.0$.

Все эти и другие явления необходимо было объяснить. Тем более что дифференцирующее действие растворителей не только позволяет управлять соотношением силы электролитов путем варьирования растворителей, но и отражает природу взаимодействий ионов и молекул электролита с растворителем.

Единая схема диссоциации электролитов в растворах. Н. А. Измайлов начинает глубокие исследования состояния и свойств электролитов в растворах. Совместно с сотрудниками В. В. Александровым, В. Д. Безуглым, А. М. Шкодиным, Н. П. Дзюбой, И. Ф. Забарой, Л. Л. Спивак, С. М. Петровым и другими определяются константы диссоциации различных кислот (в том числе цветных и флуоресцентных индикаторов) в спиртах, ацетоне и ацетано-водных растворах, муравьиной и уксусной кислотах; определяются коэффициенты активности хлористого водорода в смесях ацетона с водой, различных спиртах; изучается зависимость энергии Гиббса переноса ионов от диэлектрической проницаемости среды и основности молекул растворителя.

Уделяя большое внимание изучению физической картины явлений в жидких средах, Н. А. Измайлов всегда оставался сторонником менделеевской точки зрения на растворы. Это побуждало его к детальному изучению механизма взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Дальнейшие исследования явлений диссоциации и сольватации электролитов в неводных растворах ведутся Измайловым в трех направлениях, тесно связанных между собой:

- 1) исследование равновесий ион – молекула – ассоциат в растворителях разной природы;
- 2) исследование энергетики сольватации ионов и молекул;
- 3) исследование механизма взаимодействия растворителей с молекулами растворенного вещества.

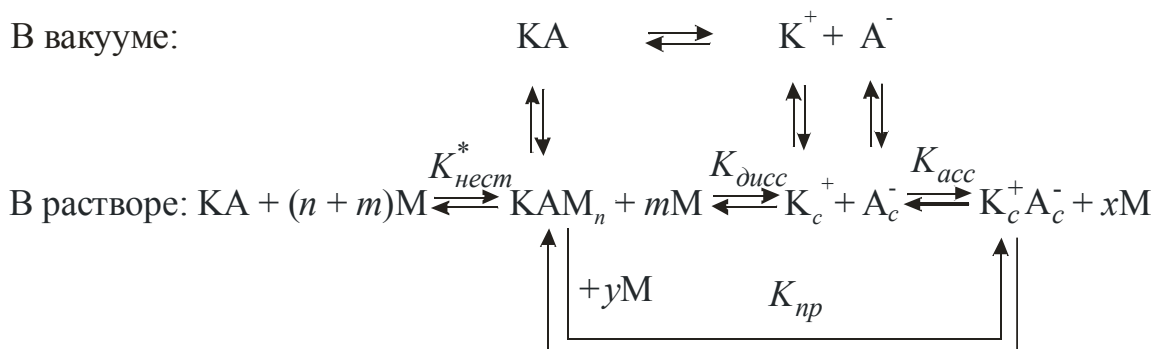
Выполняется большое количество работ по определению констант диссоциации кислот, оснований, солей различных природных групп. Устанавливаются условия их определения титрованием при совместном присутствии в различных по природе и физическим характеристикам растворителях (кислые растворители – в работах совместно с А. М. Шкодиным, Н. П. Дзюбой, Л. И. Каркузаки; дифференцирующих, малополярных апротонных и гидроксилсодержащих растворителях – совместно с Л. Л. Спивак, С. М. Петровым, Е. И. Вайлем, Э. Л. Гуревич, В. Д. Безуглым и др.).

На основании этих исследований были установлены и объяснены различные виды дифференцирующего действия растворителей на силу электролитов: очень кислых растворителей на силу сильных кислот; растворителей, не содержащих гидроксильных групп, на силу кислот и оснований различной природы; растворителей с очень низкой диэлектрической проницаемостью на силу кислот или оснований одной природной группы.

Главная роль во влиянии растворителя на силу кислот отводится в этой схеме характеру продуктов присоединения, сольватации ионов и возможности их ассоциации. Распространяя эти рассуждения на диссоциацию оснований и солей, Н. А. Измайлов приходит к выводу, что влияние растворителей на силу электролитов можно представить единой схемой, в которой определяющим фактором этого влияния является изменение химической энергии сольватации ионов и молекул при переходе от одного растворителя к другому.

Уже в начале этих исследований стала вырисовываться общая схема диссоциации электролитов (в простейшем случае – КА) в растворах, учитывающая сольватацию (нижний индекс «с») и образование соединений с молекулами растворителя М. Вскоре Измайлов распространил эти представления и на диссоциацию солей.

В вакууме:



Эта схема позволяет объяснить поведение электролитов в растворителях различной природы, например, дифференцирование силы растворенных кислот. Считая «обычными» константы равновесия электролитов, определяемые потенциометрическим либо кондуктометрическим методами ($K_{об}$), Измайлов выразил их через константы равновесия отдельных стадий:

$$K_{об}^{-1} = (K_{\text{несст}}^* + 1)K_{\text{дисс}}^{-1} + K_{\text{асс}} = K_{\text{дисс}}^{-1}(K_{\text{несст}}^* + 1 + K_{\text{нр}}), \quad K_{\text{нр}} = K_{\text{дисс}}K_{\text{асс}}, \quad (3)$$

а также получил выражение для разности значений $pK_{об}$ в данном и в стандартном растворителе (воде). Константу $K_{об}$ можно также назвать и «экспериментальной» (K_{exp}) [44]. Схема позволяет понять различие в результатах определения констант равновесий, возникающее при односторонних подходах (например, при некритическом применении электрохимических и спектрофотометрического методов), и с единых позиций рассматривать слабые и «сильные» электролиты. В зависимости от характера изучаемой системы значение $K_{об}$ может быть равным $K_{\text{дисс}}$, например – для кислот в растворителях с высокой относительной диэлектрической проницаемостью, таких, как метанол или диметилформамид.

Особенность поведения кислот заключается в образовании ионов лиония MH^+ – особо прочных соединений протона с молекулой растворителя М, в результате чего иногда становится возможным образование частиц HM_c^+ и $\text{HM}_c^+ \text{A}_c^-$ [39, стр. 481, 573, 670]. Возможно,

последнее имеет место в случае растворов хлорной кислоты в ацетонитриле ($K_{об} = 8.3 \times 10^{-3}$, по данным электропроводимости ¹²), в других нитрилах и в ацетоне [55]. Также и в жидком аммиаке значения $K_{об}$ карбоновых и «сильных» минеральных кислот находятся в пределах 10^{-4} – 10^{-2} ; неполная диссоциация кислот в высокоосновном растворителе объясняется образованием ионных пар анионов кислот с ионами лиония ($\text{NH}_4^+ \text{ } ^-\text{A}$) за счет кулоновских взаимодействий и водородных связей. В этом случае $K_{об} = K_{асс}^{-1}$.

Сам Измайлов отмечал, что многие авторы рассматривали лишь отдельные частные случаи предложенной им схемы [36]. Перечень таких работ, даваемых Измайловым, можно дополнить статьями Н. Лихтина и сотрудников [56, 57]. В последующие годы подобных работ стало появляться очень много. Приоритет Н. А. Измайлова в создании адекватной картины диссоциации электролитов в растворах на основе синтеза «физических» и «химических» представлений последовательно отражен в работах Ю. Я. Фиалкова [48]. ¹³ Наиболее полной среди предложенных различными авторами признается схема диссоциации Измайлова и десятки лет спустя [41, 44, 48, 49, 58-61].

Схема Измайлова подробно рассмотрена в опубликованном в 1960 году классическом труде А. И. Шатенштейна [62], который был вскоре переведен на английский язык [63]. Благодаря этому представления Измайлова стали известны западным химикам [49].

Уже в 1957 году С.В. Горбачев отметил: «Замечательной заслугой Н. А. Измайлова явилось убедительное доказательство того, что не взаимодействие электрода с раствором, а равновесие диссоциации молекулы на ионы является наиболее прямым и надежным объектом и методом изучения наиболее глубоких проблем теории растворов. На этом основании Н. А. Измайловым даны контуры количественной теории растворов электролитов в разных растворителях» [64].

¹² Константы равновесий в настоящей статье мы выражаем в молярной шкале концентраций.

¹³ См. также статью Ю. Я. Фиалкова в настоящей книге.

Стадия, описываемая константой K_{np} , соответствует, по Измайлову, *превращению* сольватированного электролита в ионный ассоциат. Здесь нужно отметить, что некоторые авторы рассматривают процессы такого рода, в том числе и перенос протона в водородно-связанной паре от кислоты к основанию либо превращение ковалентной молекулы в ионную пару, как *ионизацию*, а распад полученного продукта на сольватированные свободные ионы как *диссоциацию* [44]. В схеме Измайлова для кислот возможно лишь образование ионной пары с сольватированными ионами (по крайней мере, протоном), а соли уже в исходном состоянии являются ионными соединениями. В работе Н. А. Измайлова и Э. Л. Гуревич [65] рассматривается процесс превращения сольватированных молекул пикриновой кислоты в ионные ассоциаты $\text{H}_3\text{O}^+\text{Pi}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+\text{Pi}^-$ в растворителях с низкими значениями ϵ – в смесях воды с 1,4-диоксаном и этанола с бензолом. Для определения констант, по своему смыслу близких к K_{np} , предложено множество подходов [44, 48, 49, 56, 57, 66-68].

Иногда под ионизацией подразумевают превращение исходного соединения в сольватированные свободные ионы, поэтому в свое время Р. Фуосс предложил при описании ионных процессов во избежание путаницы использовать только термин *ассоциация*, подразумевая под этим ассоциацию катиона и аниона в ионную пару [66]. Но особенность обозначений в схеме Измайлова такова, что ассоциация не является процессом, обратным диссоциации, и константа K_{acc} не равна K_{dis}^{-1} .¹⁴

Касаясь проблемы ассоциации противоположно заряженных ионов, нелишним будет отметить следующее. Схема Измайлова была предложена после появления ранних работ В. К. Семенченко и Н. Бьеррума [39], но до введения в 1954 году С. Уинстейном [69], Э. Грюнвальдом [70] и Р. Фуоссом [71] концепции контактных (коротких, тесных, внутренних) и сольватно-разделенных (длинных, рыхлых, внешних) ионных пар. Однако эти два типа ионных ассоциатов были

¹⁴ Интересно, что в схеме Измайлова не используется термин «ионизация». Но в книге А. И. Шатеништейна константа равновесия ($\text{HAM}_n + m\text{M} \rightleftharpoons \text{MH}_c^+ + \text{Ac}^-$) названа константой ионизации (K_i), а диссоциацией названо равновесие распада ионных пар на свободные ионы [62, стр. 263, 264].

предусмотрены уже в схеме Измайлова: в случае соли КА в растворе частицы $КАМ_n$ и $К_c^+А_c^-$ как раз и являются контактными и сольватно-разделенными ионными парами (двойниками).

Разумеется, схема Измайлова лишь в самых общих чертах дает представление о сложности и многообразии процессов, протекающих в электролитных растворах различной природы. В частности, Н. А. Измайлов оговаривал, что процессы ассоциации молекул растворителя, молекул растворенного вещества (например, образование димеров карбоновых кислот в неполярных апротонных растворителях) и их сольватов им сознательно не рассматриваются [39] («полимеризация» веществ в неводных растворителях была хорошо известна еще во времена П. Вальдена и многократно изучалась уже в ранних работах криоскопически). В схеме Измайлова, очевидно, представлены главным образом частицы и равновесия, доминирующие в тех или иных условиях, в том числе концентрационных.

Возможность образования димеров карбоновых кислот в бензоле и в других углеводородных растворителях [49], разумеется, также была известна Н. А. Измайлову [35].¹⁵

Влияние растворителя на сольватацию молекул. Первая стадия схемы Измайлова – сольватация электролита КА молекулами растворителя – кажется очевидной и само собой разумеющейся. Однако это только на первый взгляд так. В самом деле, проведенные в 1970-е годы исследования сольватации и кислотно-основных реакций в газовой фазе (П. Кебарле и др.) показали, что многие привычные соотношения в силе кислот и оснований в растворах, в свое время успешно объясненные при помощи электронных эффектов, совершенно изменяются при переходе к газовой фазе, т.е. к условиям, когда можно

¹⁵ Другие осложнения, вызванные дефицитом водородных связей и впоследствии названные И. Кольтгофом гомосопряжением и гетеросопряжением, сводятся к ассоциации аниона кислоты с молекулой этой же ($АНА^-$) или другой кислоты ($АНХ^-$); аналогичные процессы, хотя и менее сильно выраженные, имеют место в случае протонированного и непротонированного оснований [45]. Эти равновесия подробно рассматривались рядом авторов уже в 1950-е годы [72, 73], но известны были еще в начале XX столетия [74].

оценить свойства отдельной молекулы, изолированной от растворителя [44, 75-78]. Поэтому рассмотрение Измайловым собственной кислотности кислоты в вакууме [39, 62, 79] было весьма своевременным, особенно с учетом имевшихся уже тогда данных о протонном сродстве различных ионов и молекул в вакууме; уже в 1960 году Н. А. Измайловым с соавторами была опубликована работа, посвященная квантово-механическому расчету протонного сродства [80].

Для выяснения состава, устойчивости и природы связей продуктов взаимодействия растворенного вещества с растворителем Н. А. Измайловым был предпринят ряд исследований, в которых с помощью физико-химического анализа и изучения оптических свойств он попытался решить поставленные задачи.

В конце 40-х – начале 50-х годов исследования Н. А. Измайлова были направлены в значительной мере на выяснение природы взаимодействия молекул карбоновых кислот и фенолов с молекулами спиртов, кетонов, ацетонитрила и других растворителей в инертной среде (бензоле) с использованием криоскопического метода.

Анализируя имеющиеся в литературе результаты, Н. А. Измайлов приходит к заключению, что изучение взаимодействия в бинарных системах не может дать надежных результатов, так как осложнено неизбежным изменением свойств среды при изменении состава. Поэтому Н. А. Измайлов останавливается на методе физико-химического анализа с использованием третьего инертного компонента. Он рассматривает уравнения состав – свойство химических диаграмм, разрабатывает методику определения и расчета выходов и констант нестойкости продуктов присоединения в простых и ассоциированных системах. Тем самым был сделан существенный вклад в метрику физико-химического анализа [39, 81].

Совместно с Л. Л. Спивак, В. Н. Левченковой, К. П. Парцхаладзе, А. М. Митяевым, М. Н. Царевской были проведены исследования межмолекулярных взаимодействий (методами криоскопии, рефрактометрии, электропроводимости и другими) карбоновых кислот и фенолов с различными растворителями [82-86]. Совместно с А. К.

Франке исследовалась взаимная растворимость в тройных жидких системах [87].

Было установлено, что в подавляющем большинстве случаев образуются продукты присоединения различные по своему составу и устойчивости. Это дало возможность сделать заключение о том, что в ряде случаев растворяемые кислоты находятся в растворах в виде продуктов присоединения, а диссоциации подвергаются не сами молекулы кислоты, а ее комплексы с растворителем. При этом способность к диссоциации зависит от состава и полярности этих комплексов.

Оптические исследования подобных систем, проведенные в работах совместно с В. А. Кремером (спектры флуоресценции и поглощения), Л. М. Кучиной и Е. В. Титовым (спектры комбинационного рассеяния), М. Т. Хименко (рефрактометрия) показали, что кислоты в растворах образуют продукты присоединения с растворителем за счет водородных связей, и подтвердили, что состав продуктов присоединения различен в различных растворителях. Отсюда следовал вывод о том, что одной из причин дифференцирующего действия является образование продуктов присоединения различного состава в зависимости от химической природы растворителя. Оптические исследования подтвердили и вывод Н. А. Измайлова о различном характере взаимодействия анионов с растворителями различных химических групп.

Корреляции между силой карбоновой кислоты и частотой валентных колебаний группы $C=O$ в различных растворителях (в духе Горди и Стэнфорда) наблюдались многими исследователями, в том числе Н. А. Измайловым с сотрудниками [88]. В новой литературе подобные корреляции встречаются довольно часто; например, сообщалось о корреляции между силой кислоты в воде и частотой антисимметричных колебаний $C-O$ карбоксилата [89].

Основываясь на данных Н. А. Измайлова, интересный взгляд на дифференцирующее действие растворителей с позиций молекулярного полиморфизма высказал в свое время С. С. Уразовский [90]: преимущественная стабилизация тех или иных молекулярных конфигураций, происходящая за счет различной их сольватации

различными растворителями, может рассматриваться как причина дифференцирующего действия растворителя по отношению к данному типу равновесий. И действительно, влияние растворителя на положение равновесия между низкобарьерными конформерами широко исследовалось в последующие годы Н.С. Зефиловым с сотрудниками, а также другими авторами [91].

Влияние растворителя на сольватацию ионов. Этой проблеме, имеющей ключевое значение для понимания свойств электролитов, была посвящена, пожалуй, наибольшая часть исследований Н. А. Измайлова и его учеников. Представление о масштабах проведенной в этом направлении работы дает большая серия статей под общим названием «Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах», опубликованная в Журнале физической химии (всего четырнадцать сообщений).

В работах с В. В. Александровым и Е. Ф. Ивановой методом электродвижущих сил цепей без переноса, а также по определению растворимости с применением меченых атомов (совместно с В. С. Черным) определялись энергии сольватации ионов кислот и солей в различных растворителях [92-98]. Было показано, что изменение энергии сольватации ионов солей в растворителях одной химической природы является линейной функцией обратной диэлектрической проницаемости. Было установлено особое поведение протона в растворах, связанное с реакцией обмена протона между неводным растворителем и водой (как стандартом). Показано, что для анионов с большим углеводородным радикалом сольватация не ограничивается ион-дипольным взаимодействием, а энергия сольватации таких ионов растет с падением диэлектрической проницаемости растворителей. Кроме того, определены среднеионные концентрационные коэффициенты активности галогенидов щелочных металлов и хлороводорода в неводных растворителях в широком диапазоне концентраций этих неорганических электролитов [92].

Обобщая полученные результаты, Н. А. Измайлов разрабатывает единую количественную теорию влияния растворителя на силу электролитов. При этом используется понятие о единых нулевых коэффициентах активности, обозначаемых Измайловым символом γ_0 (в

настоящее время принят термин «коэффициенты активности переноса»). Уравнение, связывающее изменение константы диссоциации электролита с величинами γ_0 ионов и молекул, наглядно устанавливает количественную зависимость силы электролита от свойств растворителя. Н. А. Измайлов пишет, что “использование единых нулевых коэффициентов активности γ_0 для количественной оценки влияния среды на свойства электролитов аналогично использованию концентрационных коэффициентов активности для количественной оценки изменения свойств электролита с концентрацией.” В работе с В. Н. Измайловой [99] на конкретных примерах было показано, в какой мере изменение силы электролита связано с изменением энергетического состояния катиона, аниона и молекулы и как можно предсказать изменение свойств при наличии данных о величинах $\lg \gamma_0$ отдельных частиц.

Первая из работ, посвященных закономерностям растворимости солей сильных электролитов ¹⁶ в неводных средах, была опубликована Н. А. Измайловым совместно с И. В. Красовским, В. В. Александровым и Е. И. Вайлем ещё в 1950 году [100]. В дальнейшем Н. А. Измайловым было предложено уравнение для интерпретации растворимости солей в различных растворителях [39]. Отметим, что в последующие годы было накоплено много экспериментальных данных о растворимости и произведении растворимости солей различной природы не только в воде, но и в органических растворителях [101]. Рассмотрение вопроса о взаимосвязи растворимости высокоассоциированных электролитов с диэлектрической проницаемостью растворителя можно найти в более поздних работах школы Г. А. Крестова [102].

Как в ходе работ совместно с В. В. Александровым по исследованию поведения HCl в спиртах, так и других публикациях Н. А. Измайловым был предложен ряд подходов к оценкам значений γ_0 отдельных ионов. Следует учитывать, что все подобные оценки являются экстратермодинамическими и основаны на тех или иных допущениях. В литературе теперь уже описаны десятки таких приемов;

¹⁶ Вообще, этот термин следует понимать в контексте обсуждаемой статьи [100]; одним из важнейших положений, развитых Н. А. Измайловым о растворах электролитов, является представление об условности деления последних на сильные и слабые.

Измайловым были испробованы оценки γ_0 протона, $\lg \gamma_{0(\text{H}^+)}$, путем деления свободной энергии переноса из воды в неводный растворитель поровну между протоном и анионом сильной кислоты, либо отнесение этой величины полностью к протону [39, 94, 103].

В конечном счете, рассматривая величину $\lg \gamma_0$ состоящей из двух составляющих, обусловленных основностью молекул растворителя и его диэлектрической проницаемостью, соответственно:

$$\lg \gamma_0 = \lg \gamma_0^{\text{осн.}} + \lg \gamma_0^{\text{эл.}} \quad (4)$$

Н. А. Измайлов и В. В. Александров [39, 94] пришли к следующему выражению для среднеионных значений $\lg \gamma_0$ ионов HCl:

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*} + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4.6RT} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{\Delta \sum A_{\text{сол.}}}{4.6RT}, \quad (5)$$

Константа обмена протоном ($\text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_3\text{O}^+$), K_r , определялась индикаторным методом Кольтгофа и Гасса [104], а также из данных об ЭДС стандартной цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl, Ag}$. Здесь r – ионный радиус, D_{M} и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ – диэлектрические проницаемости неводного растворителя и воды, соответственно, $\Delta \sum A_{\text{сол.}}$ – разность энергии сольватации ионов при смене растворителя, связанная с различием размеров и дипольных моментов сольватирующих молекул.

С помощью значений констант равновесия пересольватации протона¹⁷ и допущения о равенстве вклада хлорида и электростатической составляющей для протона были оценены значения $\lg \gamma_{0(\text{H}^+)}$ в ряду спиртов (рис. 3).

Интересно также проведенное Измайловым [39, стр. 797] сопоставление полученных данных о $\lg \gamma_{0(\text{H}^+)}$ в системе вода – этанол с

¹⁷ Более поздние представления Кольтгофа о пересольватации протона, в частности, о возможности более сложной стехиометрии данной реакции, были изложены в 1970-е годы [45, 105].

результатами Э. Грюнвальда с сотрудниками, полученными при помощи разработанной ими «функции активности» [106, 107].

Наиболее признанным на сегодня является метод, основанный на так называемой тетрафенилборатной гипотезе – предположении о равенстве значений γ иона $B(C_6H_5)_4^-$ и катионов тетрафениларсония, тетрафенилфосфония либо триизоамилбутиламмония предложенной Э. Грюнвальдом и соавторами в 1960 году [108-110].

Интересно, что подобные же идеи о стандартном электролите, катион и анион которого имели бы делокализованный заряд и экранированный центральный атом, высказывались еще Измайловым. Для элиминирования потенциала на границе контакта двух растворов в различных растворителях Н.А. Измайловым предлагалось использовать растворы CsI или, как еще более надежный, «... раствор соли с большим органическим анионом и катионом. Например, соли четвертичного аммониевого основания и аниона иода или органической кислоты с большим радикалом, подобным по строению с радикалом катиона четвертичного аммониевого основания» [39, стр.736]. Можно считать, что такими анионами и оказались тетрафенилборат и тетра-*n*-бутилборат.

Задача определения значений γ_0 отдельных ионов решалась также в работах с Ю. Ф. Рыбкиным по установлению реальных энергий сольватации ионов и реальных ионных коэффициентов активности в неводных средах методом Вольтовых разностей потенциалов [111]. Основы данного метода исследования растворов и достижения в этой области к середине 1980-х годов изложены в книге В. А. Рабиновича [112].

На основании полученных данных об энергии сольватации протона была окончательно обоснована единая шкала кислотности, показаны недостатки метода Гаммета по сравнению кислотности растворов, H_0 , в различных растворителях [113], а также рассчитаны стандартные потенциалы водородного электрода в исследованных растворителях по отношению к его значению в воде [39].

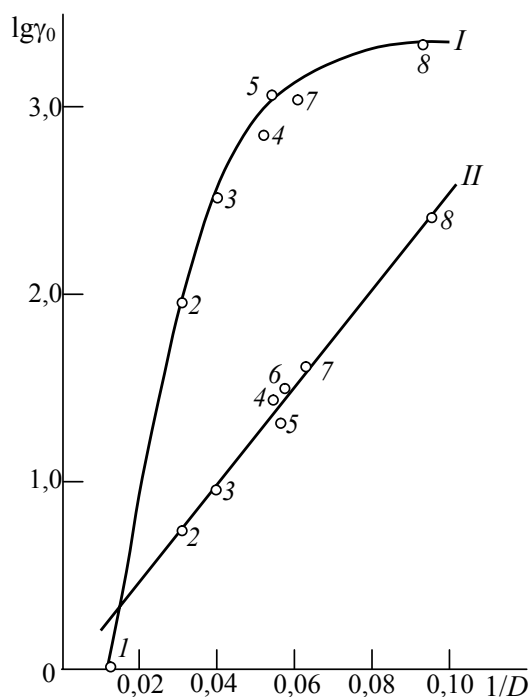


Рис. 3. Зависимость $\lg \gamma_0$ (I) и $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ (II) от величины обратной диэлектрической проницаемости для HCl в ряду спиртов: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – изопропанол, 5 – бутанол, 6 – изобутанол, 7 – изоамиловый спирт, 8 – бензиловый спирт [92].

В растворителях с достаточно высоким значением ϵ , в которых кислотно-основные взаимодействия практически не осложнены ионной ассоциацией, применимо понятие рН. В работах Н. А. Измайлова символом pH_p обозначаются значения pH , стандартизованные с использованием представления о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью иона лиония, равной единице (молярная либо моляльная шкалы), и со свойствами бесконечно разбавленного раствора. В таких растворах возможно построение шкал символом pH_p по аналогии с водными растворами; в частности, в работе совместно с И. Д. Табагуа были определены константы диссоциации серии кислот в системах вода-метанол и вода-

этанол во всем диапазоне составов растворителей, охватывающие широкий интервал кислотности, что позволяет создавать буферные растворы с известными значениями pH_p в этих растворителях.

Значения γ_0 протона позволили построить единую шкалу кислотности (по Н. А. Измайлову: pA) [39, 103]:

$$\text{pA} = \text{pH}_p - \lg \gamma_{0(\text{H}^+)} \quad (6)$$

Таким образом можно, пусть и с определенными допущениями, сопоставлять кислотность растворов в разных растворителях. Построение шкал pH_p и pA в различных чистых и смешанных растворителях было продолжено в работах В. В. Александрова с

сотрудниками при помощи потенциометрического метода в различных его вариантах [114].¹⁸

Интерпретация значений констант равновесий в растворах кислот, оснований и солей в различных растворителях. В растворителях, где можно пренебречь осложняющими процессами, например, ассоциацией ионов и димеризацией, и где схема электролитической диссоциации кислоты НА принципиально не отличается от таковой в водном растворе, традиционно принимаемом за стандартную среду, значения $K_{об}$ соответствуют $K_{дисс}$ и отвечают принятому в физико-органической химии обозначению pK_a (нижний индекс обозначает ‘acidity’). Изменения значений pK_a кислот (ΔpK_a) при переходе от воды к таким растворителям выражаются через комбинацию значений коэффициентов активности переноса из воды в неводный растворитель, γ (по Н. А. Измайлову, единые нулевые коэффициенты активности, γ_0)

$$\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w = \lg \gamma_{H^+} + \lg(\gamma_A / \gamma_{HA}) \quad (7)$$

Конкретизация сольватационных эффектов для молекул растворенного вещества, а также для протона и для других ионов привела, в предположении сферичности ионов, к известному соотношению, которое мы, вслед за Ю. Я. Фиалковым [48], считаем справедливым называть уравнением Брёнстеда – Измайлова. Это уравнение дано ниже в современных обозначениях:

$$\Delta pK_a = \frac{e^2 N_A}{4.605 RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{HA}^2}{r_{HA}} \right] \times \\ \times \left[\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{пер}^{неэл}(H^+) + \Delta G_{пер}^{неэл}(A) - \Delta G_{пер}^{неэл}(HA)}{2.302 RT}, \quad (8)$$

где z – заряд соответствующей частицы, ε и ε_w – относительные диэлектрические проницаемости данного растворителя и воды, соответственно, r_i – радиусы соответствующих частиц, предполагаемые неизменными при варьировании растворителя, $\Delta G_{пер}^{неэл}(i)$ –

¹⁸ Эта работа В. В. Александрова приведена с дополнениями в настоящей книге.

«неэлектростатический» вклад в энергию Гиббса переноса; использована система единиц СИ. Значения $\Delta G_{пер}^{неэл}$ отражают эффекты, обусловленные избирательной сольватацией, образованием молекулярных комплексов, ион-дипольным взаимодействием, образованием водородных связей, и так далее. Детализация значений $\Delta G_{пер}^{неэл}$, заключалась, по Н. А. Измайлову, в учете констант обмена протоном между водой и неводным растворителем, а также во введении в рассмотрение констант нестойкости комплексов молекул НА с молекулами растворителей и активности растворителей [39]. Хотя точные значения этих параметров, как правило, неизвестны, а стехиометрия сольватных комплексов может быть весьма сложной, уравнение (5) дает общее представление о различных факторах, играющих роль в формировании значений γ , а следовательно, и ΔpK_a .

Дальнейшее уточнение уравнения (8) проводилось различными авторами путем учета изменения радиусов ионов, диэлектрического насыщения, а также несферичности ионов [22, 115].

Начиная с середины 50-х годов Измайлов все больше внимания стал уделять вкладу сольватации ионов в значения ΔpK_a . Речь идет, в частности, о величинах $\Delta G_{пер}^{неэл}(A^-)$: «чем меньше локализован заряд аниона, чем больше его поляризуемость или рефракция, тем сильнее кислота и тем в меньшей степени она будет ослабляться при переходе к менее полярным растворителям с низкими диэлектрическими постоянными» [37].¹⁹ В статье Н. А. Измайлова это положение иллюстрировалось дифференцированием растворителями силы карбоновых кислот и кето-енолов, а также сопоставлением значений pK HCl, HNO₃, HBr и HClO₄ в аммиаке, пиридине и уксусной кислоте и другими примерами. Эти представления впоследствии были подтверждены в работах Э. Грюнвальда с сотрудниками [116, 117] и других авторов [118, 119]. Например, пикриновая кислота в диметилсульфоксиде гораздо сильнее, чем в воде, что объясняется

¹⁹ Этим, в сущности, и может быть объяснен тот факт, что в дифференцирующих растворителях коэффициент в уравнении (2) превышает единицу.

хорошей сольватацией аниона пикрата высокополярными молекулами данного органического растворителя [120].²⁰

В работах Н. А. Измайлова с сотрудниками поведение кислот, оснований и солей в растворителях самой разной природы было рассмотрено исходя из приведенной выше единой схемы диссоциации электролитов и уравнений, вытекающих из нее. В частности, для константы $K_{об}$ может быть записано следующее выражение, связывающее её с константой диссоциации K_A на ионы в вакууме (K_d) и энергиями сольватации ионов и молекул [39, § 73]:

$$K_{об} = K_d \exp \frac{\sum A_x - A_{мол}}{RT}. \quad (9)$$

Дифференцирование и нивелирование кислотных свойств происходит за счет различий в стабилизации молекул и особенно ионов при переходе от одних растворителей к другим. В работах Измайлова также учитывалось, что механизм кислотно-основного взаимодействия не всегда, как это следовало из теории Брэнстеда, приводит к полной передаче протона. В ряде случаев кислотно-основное взаимодействие ограничивается лишь образованием водородной связи различной полярности.

Дифференцирующее действие кислых растворителей – уксусной кислоты и ее хлорпроизводных – по отношению к силе кислот и оснований, исследованное в работах с А. М. Шкодиным и другими сотрудниками [121-123], было объяснено с учетом низкой диэлектрической проницаемости. Так, в кислых растворителях с высокой (муравьиная кислота, $\epsilon = 57$) и средней (моноклоруксусная кислота, $\epsilon = 20$) кислоты нивелированы по силе, в противоположность дифференцированию силы кислот в уксусной ($\epsilon = 6$) и трихлоруксусной ($\epsilon = 4.55$) кислотах как растворителях.

Особый интерес представляет подход Н. А. Измайлова к анализу поведения кислот в малополярных растворителях, таких, например, как

²⁰ Здесь следует отметить, что кислотно-основные равновесия в диметилсульфоксиде в работах Н. А. Измайлова не исследовались, так как этот ценный растворитель вошел в широкий обиход химиков лишь в начале шестидесятых годов.

бензол. Как известно, в начале XX столетия предполагалось, что подобные растворители вследствие своей инертности и отсутствия специфических взаимодействий (таких, например, как образование водородных связей), окажутся наиболее удобными для сравнения кислотно-основных свойств различных веществ. Однако вскоре же обнаружилось, что ярко выраженная ионная ассоциация, обусловленная низким значением ϵ (в бензоле $\epsilon = 2.2$), резко усложняет характер равновесий, а дефицит водородных связей приводит к дополнительному усилению взаимодействий анионов с некоторыми катионами и нейтральными молекулами. Это стало ясно уже после сопоставления публикаций А. Гантча, Я. Брэнстеда, В. Ла Мера и других авторов в начале 1930-х годов [124], а затем и в результате систематических работ М. М. Дэвис и сотрудников в Национальном бюро стандартов США [40, 49]. Р. Фуосс и Ч. Краус разрабатывали гипотезу образования в таких растворителях ионных тройников [125], в то время как А. М. Сухотин ее оспаривал [126]. Трактовке равновесий в протолитических бензоле с привлечением концепции ионных пар (двойников), тройников и квадруполь (димеров ионных пар) посвящена большая литература [40, 49, 127, 128].

В таких растворителях лишается смысла понятие рН и шкалы рН, а кислотно-основные взаимодействия протекают в простейшем случае по схеме $B \dots HA \rightleftharpoons BH^+ \dots A^-$. При этом относительная сила кислот может зависеть от природы основания-партнера В.

Н. А. Измайлов в серии работ совместно с Л. Л. Спивак [129, 130] испытал следующий подход. Были определены относительные константы диссоциации ²¹ серии карбоновых кислот и фенолов двумя методами: индикаторным (по Ла Меру и Даунсу) и потенциометрическим, путем титрования с хингидронным электродом, в цепи с переносом. Разительное различие численных значений относительных констант, полученных двумя методами, объяснено ионной ассоциацией, мало сказывающейся на спектрах поглощения [129]. В то же время, дифференцирующее действие бензола,

²¹ Относительные константы есть отношение абсолютных значений констант диссоциации данной кислоты и кислоты, принятой за стандарт (например, бензойной или пикриновой).

хлорбензола, четыреххлористого углерода и дихлорэтана по отношению к силе кислот различных природных групп объяснено с использованием уравнений (2), вытекающих из общей схемы Измайлова. Кроме того, исследованы кислотно-основные равновесия в смесях бензола с этанолом и с ацетоном [130].

Дифференцирующее действие органических растворителей на силу оснований было исследовано в работах совместно с Т. В. Можаровой [131], а дифференцирование силы солей – в исследованиях, проведенных с Е. И. Вайлем [132].

Все эти данные были положены в основу рационального выбора условий титрования в неводных средах [79]. Были разработаны теоретические основы кислотно-основного титрования с применением неводных растворителей и предложены методы, нашедшие широкое применение при анализе нефтепродуктов [133] и в фармацевтической промышленности [79, 134].

* * *

Исследование поведения стеклянного электрода в неводных средах и другие электрохимические исследования. Как теоретические, так и практические аспекты титрования в неводных средах требовали дальнейшего исследования поведения электродов в неводных средах. Вначале эти работы были вызваны необходимостью предварительного изучения поведения электродов для проведения электрометрических измерений, но вскоре они приобрели самостоятельный интерес. Прежде всего, нужно отметить работы по изучению поведения стеклянного электрода в неводных средах, выполненные с А. М. Александровой [135, 136] и А. Г. Васильевым [137, 138]. Совместно с В. Д. Безуглым и другими сотрудниками исследовалось поведение мембранных электродов в кислых водных растворах.

В итоге этих работ был выяснен механизм ошибок в сильнокислых средах, установлена анионная функция электрода. На основании исследований ионного обмена на стеклянном электроде с помощью метода меченых атомов была предложена единая теория действия

стеклянного электрода в кислой и щелочной областях и представлено единое уравнение зависимости потенциала электрода от pH [137, 138]. Была также предложена конструкция мембранного электрода для определения pH в очень кислых водных растворах. В работах с В. В. Александровым [92-94] исследования велись с водородным электродом, с Е. Ф. Ивановой [92, 95, 96] – с амальгамными электродами.

Следует отметить, что одной из первых работ, посвященных особенностям полярографии в неводных растворителях, была статья Н. А. Измайлова и В. Д. Безуглого [139]. Эти работы в области полярографии [39, 139, 140], а также упоминавшиеся выше пионерские работы с Ю. Ф. Рыбкиным [111, 141] по Вольтовым разностям потенциалов отражают постоянные поиски Н. А. Измайловым и его школой новых подходов в области электрохимии растворов.

* * *

Итоги собственных многолетних исследований и обзор мировой литературы по свойствам растворов Н. А. Измайлов обобщил в классической монографии “Электрохимия растворов”, опубликованной в 1959 году в издательстве Харьковского университета [39]. Этот внушительных размеров (без малого тысяча страниц) труд возник на основе как докторской диссертации автора, так и спецкурса, читавшегося студентам пятого курса и аспирантам кафедры физической химии. За эту работу Н. А. Измайлову была присуждена премия имени Д. И. Менделеева Академии Наук СССР.

Второе издание вышло в издательстве “Химия” в 1966 году [142], а третье – еще через десять лет в том же издательстве [143]. Многие годы эта книга была настольной для специалистов в области физической химии растворов, да и сейчас еще не утратила своего значения.

Надо сказать, что исследования неводных растворов были традиционными для Харьковского университета. В конце XIX – начале XX столетия изучением физико-химических свойств растворов занимались П. Д. Хрущов, Д. П. Турбаба, В. Ф. Тимофеев, Г. Е. Тимофеев, Г. Е. Мухин и другие. Н. А. Измайлов ощущал преемственность своих исследований в этой области [39]; его перу

принадлежит работа «Развитие физической химии в Харьковском университете за 100 лет его существования» [144] и еще целый ряд обстоятельных публикаций по истории физической химии в ХГУ. Н. А. Измайлов много внимания уделял отстаиванию приоритета Н. Н. Бекетова в создании физической химии как самостоятельной дисциплины.²² По инициативе Н. А. Измайлова в 1947 году было решено проводить в ХГУ Бекетовские чтения, которые вскоре стали традиционными.

Благодаря исключительно оригинальным, тщательно продуманным и блестяще выполненным работам Н. А. Измайлова и его школы Харьковский государственный университет в краткие сроки стал центром исследования неводных растворов в СССР. Как тут не вспомнить шутку крупного советского химика К. П. Мищенко, который в своем выступлении на Совещании по влиянию растворителей на свойства электролитов в 1957 году в Харькове сказал: «Действительно, неводные растворы полюбились Харькову, за что ему честь и слава. У меня даже, когда я гулял по Харькову, возникла мысль, что отсутствие таких широких рек, как Нева и Днепр, т.е. недостаток воды, привел к тому, что харьковчане полюбили неводные растворы» [64].

Не случайно на Совещании по термодинамике и строению растворов, проведенном в МГУ в январе 1957 года под эгидой АН СССР и Министерства высшего образования СССР, Н. А. Измайлову была предоставлена возможность сделать первый пленарный доклад в первый день заседаний.

На кафедру физической химии ХГУ приезжали коллеги из Москвы и других городов; уже с 1947 года регулярно работал научный семинар.²³ В 1954 году этот семинар получил статус Республиканского семинара по теории растворов; только с 1947 по 1955 годы было заслушано 95 докладов [145]. Научные доклады делались также в рамках заседаний секции общей, органической и физической химии

²² Статья Н. А. Измайлова об одном из основоположников современной физической химии, Н. Н. Бекетове, перепечатана в настоящей книге в связи со 180-летием Николая Николаевича Бекетова.

²³ О тогдашней творческой атмосфере на кафедре физической химии подробнее сказано в воспоминаниях современников, содержащихся в настоящей книге.

ВХО имени Д. И. Менделеева [146, 147]; так, только за один 1954 год был заслушан 41 доклад.

К сожалению, в начале 1950-х годов обстановка в научной среде была далеко не безоблачной. В 1952 году была сделана попытка развернуть идеологическую борьбу вокруг метода активности в химии. Появление в Украинском химическом журнале статьи Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко создало угрозу обычного для тех лет погрома, основанного на обвинениях в идеализме, со всеми вытекающими последствиями, прежде всего – кадровыми. Главной мишенью был Н. А. Измайлов, вместе с коллективом своих сотрудников и аспирантов широко использующий метод активности и, в частности, коэффициенты активности. 20 ноября 1952 года на химическом факультете была проведена дискуссия о методе активности, позволившая все же нейтрализовать угрозу; большую помощь в этом деле оказали письма академика П. А. Ребиндера и профессора В. К. Семенченко.²⁴

По материалам дискуссии Н. А. Измайловым, А. М. Шкодиным и В. В. Александровым в Украинском химическом журнале были опубликованы статьи под названиями «К дискуссии о методе активности в термодинамике реальных систем» и «Еще о методе активности в термодинамике реальных систем» [148, 149].

К счастью, в середине пятидесятих годов подобные масштабные идеологические «вторжения» в область естественных наук резко сократились.

* * *

Сольватация ионов и разделение энергий сольватации на ионные составляющие. В конце 1950-х годов Н. А. Измайлов сосредоточивает свои усилия на проблеме сольватации ионов в различных растворителях. Эти исследования нашли отражение в цикле важных публикаций [150-157], прочно вошедших в число классических и часто цитируемых [22,48,158,159]. На основании этих исследований Н. А. Измайловым был разработан метод расчета суммарных энергий

²⁴ Некоторые подробности этих событий сообщила полвека спустя дочь Н. А. Измайлова Виктория Николаевна. Её воспоминания приводятся в настоящей книге.

сольватации ионов по данным о стандартных электродвижущих силах цепей без переноса, а также предложен экстраполяционный метод разделения суммарных энергий сольватации электролитов на ионные составляющие. При этом использовалось предположение, что энергия сольватации иона-партнера должна стремиться к нулю при увеличении его ионного радиуса до бесконечности [150, 152].

Интересно отметить, что во второй из цитированных статей в подстрочном примечании можно найти дискуссию с А. Н. Фрумкиным²⁵ по поводу увеличения «поверхностной энергии» ионов, возникающего при увеличении их радиусов. Из этого следует, в частности, что работа образования полости в растворителе уже тогда принималась во внимание при исследовании сольватации.

Анализируя данные об энергиях сольватации отдельных ионов, Н. А. Измайлов приходит к выводу о том, что электростатические представления о природе взаимодействия ионов с молекулами растворителя не могут объяснить закономерности изменения энергий при замене растворителя. В работе Ю. А. Кругляком [153] высказано предположение, что даже в случае ионов с электронной оболочкой инертного газа связи между ионом и молекулами растворителя в сольвате имеет донорно-акцепторный характер. Донором электронов является атом молекулы растворителя, обладающий свободной парой электронов, а акцептором – ион, принимающий электроны на вакантную орбиталь. С таких позиций удалось объяснить небольшие изменения энергии сольватации ионов (при их большой абсолютной величине) при переходе от одного растворителя к другому, обосновать разумные значения координационных чисел ионов, уточнить разделение суммарных энергий сольватации на ионные составляющие.

Экстраполяция зависимостей сумм и разностей энергий сольватации от величины, обратной квадрату главного квантового числа внешней электронной оболочки ионизированного иона к $n^{-2} = 0$ позволила Н. А. Измайлову и Ю. А. Кругляку оценить ионные энергии сольватации [153,160]. Рассмотрение сольватации и

²⁵ Первую из этих двух работ в Доклады АН СССР представил именно академик А. Н. Фрумкин [150].

комплексообразования с единых позиций было осуществлено в дальнейшем в работах Г. А. Крестова и его школы [161]; в работах школы Ю. Я. Фиалкова также последовательно проводилась трактовка сложных процессов в растворах, в том числе и комплексообразования, как процессов пересольватации [48]. Приложение методов теоретической химии к растворам основано, с одной стороны, на модели сольватации как комплексообразования, а с другой – к рассмотрению иона или молекулы в растворителе как диэлектрическом континууме; возможны и комбинированные подходы («сольватокompлекс в диэлектрике»). При этом используются полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические расчеты, методы Монте Карло и молекулярной динамики. Различные полуэмпирические и неэмпирические методы квантовой химии, а также статистические методы в настоящее время широко применяются при изучении растворов электролитов.

Н. А. Измайлову всегда было свойственно чувство нового. Так, еще в 1952 году по его инициативе при кафедре физической химии создается уникальная лаборатория химии изотопов, которую возглавил В. С. Черный.²⁶ На рубеже 1950-х – 1960-х годов Н. А. Измайлов, наряду с только что рассмотренными квантово-химическими методами, планирует использование масс-спектрометрии для исследования растворов, ставит задачи применения метода Вольта-потенциалов и исследования температурных зависимостей ЭДС. Последнее направление было развито В. И. Лебедем [162-164], начинавшим свой научный путь в аспирантуре под руководством Н. А. Измайлова.

Н. А. Измайлов непрерывно и усиленно трудился. По свидетельству родных и близких, а также коллег, он обычно начинал работать в своем домашнем кабинете уже в 5 часов утра. Много занимался с аспирантами и сотрудниками кафедры и НИИ химфарминститута, писал статьи и обзоры, читал лекции, встречался с приезжими коллегами.

²⁶ Возможно, работа с изотопами привела Измайлова к мысли о том, что альфа-частица «должна обладать еще более кислотными свойствами, чем протон...» [39, стр. 562]. Эта ремарка лишний раз показывает оригинальность мышления ученого.

Перу Н. А. Измайлова принадлежит около 270 публикаций. Под его руководством защищено более тридцати кандидатских диссертаций (некоторые из них – уже после смерти научного руководителя). Ряд учеников и сотрудников – А. М. Шкодин, В. Д. Безуглый, В. В. Александров, Е. Ф. Иванова, Е. В. Титов, Ю. А. Кругляк, О. М. Коновалов, В. П. Георгиевский, В. Д. Чмиль, В. И. Лебедь – стали докторами наук, а первый аспирант Измайлова, В. Н. Еременко, впоследствии стал академиком АН УССР. К числу докторов наук – учеников Измайлова фактически принадлежит и Ю. Ф. Рыбкин, успешно развивавший метод Вольта-потенциалов и умерший накануне защиты докторской диссертации [165].

Приходилось Н. А. Измайлову уделять время и административной работе. Помимо заведования кафедрой физической химии, он с 1948 по 1953 годы был проректором Харьковского университета по научной работе. Его деятельность на этом посту в значительной степени способствовала развитию научных исследований в университете, а также приобретению новой научной аппаратуры. В этот период он был также непродолжительное время директором НИИ химии при ХГУ.

Много сил отдавал Н. А. Измайлов общественной деятельности. В последние годы жизни он был председателем Харьковского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Под его руководством коллектив харьковских химиков направлял свои усилия на решение важнейших вопросов теоретической и прикладной химии того периода.

В 1955 году Н.А. Измайлову было присвоено звание заслуженного деятеля науки УССР, в 1957 году он избирается членом-корреспондентом Академии наук УССР. За разработку стеклянного электрода совместно с группой других ученых Н. А. Измайлов (посмертно) и В. В. Александров стали в 1973 году Лауреатами Государственной премии СССР.

Научная и оборонная деятельность Н. А. Измайлова была отмечена правительством: он был награжден медалью «За оборону Кавказа» и медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне», орденами Ленина и Трудового Красного Знамени.

К сожалению, смерть помешала реализации многих из научных планов ученого. Вечером 2 октября 1961 года, вернувшись домой после научного семинара, Николай Аркадьевич скоропостижно скончался в своем кабинете. Ему было всего 54 года...

Безвременная кончина Н. А. Измайлова вызвала глубокую печаль научной общественности [166-169].

Н. А. Измайлов рано ушел из жизни, не успев реализовать всех своих замыслов. Но многие из его идей успешно развивали его ученики.

* * *

Мы попытались дать лишь краткий анализ научного наследия Н. А. Измайлова.²⁷ Но даже такое сжатое рассмотрение позволяет заключить, что вклад этого ученого в физическую химию исключительно велик.

В заключение следует отметить, что в Харьковском университете вплоть до настоящего времени регулярно проводятся научные чтения и конференции, посвященные памяти выдающегося физико-химика Николая Аркадьевича Измайлова.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. P. Kozakewitsch, N. A. Izmailow. Koll. Z. 1929. Bd. 48. H. 3. S. 241-246.
2. P. P. Kozakewitsch, N. A. Izmailow. Z. phys. Chem. Abt. A. 1930. Bd. 150. H. ¾. S. 295-309.
3. Н. А. Измайлов, М. С. Шрайбер. Фармация. 1938. № 3. С. 1 -7.
4. M. O. L. Crowe. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941. V. 13. P. 845-846.
5. J. E. Meinhard, N. F. Hall. Anal. Chem. 1949. V. 21. No. 1. P. 185-188.
6. E. Stahl. Pharmazie. 1956. V. 11. P. 633-637.
7. E. Stahl. Dünnschicht-Chromatographie. Springer Verlag, 1962.
8. M. S. Shraiber. J. Chromatogr. 1972. V. 73. P. 367-370.

²⁷ Хорошим подспорьем при изучении творчества Н. А. Измайлова является книга «Н. А. Измайлов. Избранные труды», изданная в 1967 году [170].

9. L. S. Ettre, A. Zlatkis. *J. of Chromatogr. Libr.* 1979. V. 17. 413-417.
10. М. С. Вигдергауз. *Зав. лаб.* 1993. Т. 59. № 3. С. 3-7.
11. M. S. Lesney. *Today's Chemist at Work.* 1998. V. 7. No. 8. P. 68-68, 71-72.
12. Ю. В. Шостенко, В. П. Георгиевский, М. Г. Левин. *Вестник Харьковского университета.* 1998. Химия. Вып. 2. С. 276-278; *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55, № 9. С.1004-1005.
13. L. S. Ettre, H. Kalász. *Milestones in Chromatography.* 2001. V. 19. No. 7. P. 712-721.
14. В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. *Выдающиеся химики мира.* М.: Высшая школа, 1991. 656 с.
15. Н. А. Измайлов, А. Г. Шварцман. *Укр. хим. журн.* 1937. Т. 12. № 9. с. 375-384.
16. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова. *Журн. общ. химии.* 1939. Т. 9. № 5. С. 453-459.
17. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова. *Журн. общ. химии.* 1938. Т. 8. № 18. С. 1873-1880.
18. Н. А. Измайлов, В. П. Пивненко. *Материалы научно-исследовательской кафедры химии Института совторговли за 1939/40 учебный год.* 1940. Т. 1. С. 14-33.
19. Н. А. Измайлов, Ф. А. Пивнева. *Научн. Зап. Ин-та совторговли.* 1941. Т. 1. С. 121-125.
20. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская. *Журн. общ. химии.* 1945. Т. 15. № 4-5. С. 283-293.
21. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская. *Журн. общ. химии.* 1946. Т. 16. № 4-5. С. 501-508.
22. Р. Бейтс. *Определение рН. Теория и практика.* Пер. с англ. Л.: Химия, 1972. 400 с.
23. Н. П. Комарь. *Ученые записки Харьковского университета.* 1946. Т. 23. Труды Института химии. Т. 6. С. 58-60.

24. Н. А. Измайлов. Влияние растворителей на силу кислот. Докт. дисс. 1948. Т. 1,2. 557 с.
25. Н. А. Измайлов, С. М. Мушинская. Доклады АН СССР. 1955. Т. 100. № 1. С. 101-104.
26. Н. А. Измайлов, Ю. В. Шостенко, С. М. Мушинская. Успехи химии. 1955. Т. 24. № 3. С. 346-376.
27. N. A. Ismailov. Chemische Technik. 1958. Bd. 10. H-8. S. 457- 463.
28. Н. А. Измайлов. «Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты». В кн. Природные минеральные сорбенты. Киев, изд. АН УРСР, 1960. С. 88-107; N. A. Ismailow. Ionenaustauscher als hochmolekulare Polyelektrolyte. Z. phys. Chem. 1960. Bd. 215. H. 5/6. S. 314-399.
29. Н. А. Измайлов. Журн. физич. химии. 1950. Т. 24. №3. С. 321-336.
30. Н. А. Измайлов. Журн. физич. химии. 1954. Т. 28. № 11. С. 2047-2066.
31. Н. А. Измайлов. Журн. физич. химии. 1956. Т. 30. № 10. С. 2164-2184.
32. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова. Журн. физич. химии. 1955. Т. 29. № 6. С. 1050-1063.
33. Н. А. Измайлов. Труды НИИ химии ХГУ. 1951. Т. 9. С. 139-161.
34. Н. А. Измайлов. Труды НИИ химии ХГУ. 1953. Т. 10. С. 5-47, 49-94.
35. Н. А. Измайлов. Труды химического факультета и НИИ химии ХГУ. 1956. Т. 14. С. 5-27.
36. Н. А. Измайлов. Труды химического факультета и НИИ химии ХГУ. 1957. Т. 18. С. 25-61.
37. Н. А. Измайлов. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960. С. 77-94.
38. Н. А. Измайлов. Труды совещания по влиянию термодинамике и строению растворов. Изд. АН СССР: Москва, 1959. С. 105-118.
39. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ: Харьков, 1959. 958 с.

40. M. M. Davis, H. B. Hetzer. J. Res. NBS. 1958. V. 60. No. 6. P. 569-592.
41. Н. О. Мчедлов-Петросян. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд. Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.
42. F. H. Verhoeck. J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. No. 12. P. 2577-2584.
43. А. Дж. Паркер. Успехи химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1270-1295.
44. C. Reichardt. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2003. 629 p.
45. I. M. Kolthoff. Anal. Chem. 1974. V. 46. No. 13. P. 1992-2003.
46. F. G. Bordwell. Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 456-463.
47. K. Izutsu Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. IUPAC. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1990. 166 p.
48. Ю.Я. Фиалков. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
49. M. M. Davis. Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents. NBS Monograph 105. Washington, 1968. 151 p.
50. В. М. Нуммерт. Реакц. спос. орг. соедин. 1983. Т. 20. Вып.3 (71). С. 275-306.
51. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова. Журн. общей химии. 1985. Т. 55. № 4. С. 713-720.
52. Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара. Сб. работ по физич. химии. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947. С. 310-328.
53. Л. Н. Быкова, С. И. Петров. Успехи химии. 1970. Т. 39. № 9. С. 1631-1660.
54. Н. П. Дзюба. Вестник ХГУ. 1979. № 192. Вопросы физической химии. Вып. 10. С. 56-60; Вестник ХГУ. 1993. № 378. Химический анализ и экология. С. 89-92.
55. J. F. Coetzee, D. K. McGuire. J. Phys. Chem. 1963. V. 67. No. 9. P. 1810-1814.

56. N. N. Lichtin, P. D. Bartlett. J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. No. 12. P. 5530-5536.
57. N. N. Lichtin, H. P. Leftin. J. Phys. Chem. 1956. V. 60. No. 2. P. 160-163; 164-169.
58. С. П. Мискиджян, А. Д. Гарновский. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979. 152 с.
59. А. П. Крешков. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.
60. E. Bosch, M. Rosés. Anal. Chem. 1988. V. 60. No. 19. P. 2008-2013.
61. E. Bosch, F. Rived, M. Rosés, J. Sales. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. P. 1953-1958.
62. А. И. Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М.: Изд. АН СССР, 1960. 395 с.
63. A. I. Shatenshtein. Isotopic Exchange and the Replacement of Hydrogen in Organic Compounds. Authorized translation from the 1960 Russian edition. By C. N. Turton and T. L. Turton. Consultants Bureau, N. Y., 1962.
64. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960.
65. Н. А. Измайлов, Э. Л. Гуревич. Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 1. С. 67-73.
66. Дж. Гордон. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
67. G. Franchini, A. Marchetti, L. Tassi, G. Tosi. Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 1040-1010.
68. A. Marichetti A., C. Preti, M. Tagliazucchi, L. Tassi, G. Tosi. Can. J. Chem. 1991. V. 69. No. 3. P. 509-517.
69. S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson. J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. No. 5. P. 2597-2598.
70. E. Grunwald. Anal. Chem. 1954. V. 26. No. 11. P. 1696-1701.
71. H. Sadek, R. M. Fuoss. J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. No. 12. P. 5905-5909.

72. C. French, I. Roe. *Trans. Faraday Soc.* 1953. V. 49. P. 314-323.
73. H. Van Looy, L. P. Hammett. *J. Amer. Chem. Soc.* 1959. V. 81. No. 15. P. 3872-3876.
74. В. С. Шмидт, Э. А. Межов. *Успехи химии.* 1965. Т. 34. № 8. С. 1388-2194.
75. М. И. Кабачник. *Успехи химии.* 1979. Т. 48. № 9. С. 1523-1547.
76. Л. М. Эпштейн. *Успехи химии.* 1979. Т. 48. № 9. С. 1600-1624.
77. К. М. Дюмаев, Б. А. Королев. *Успехи химии.* 1980. Т. 49. № 11. С. 2065-2085.
78. Л. М. Эпштейн, А. В. Иогансен. *Успехи химии.* 1990. Т. 59. № 2. С. 229-257.
79. Н. А. Измайлов. *Зав. Лаб.* 1960. Т. 26. № 1. С. 29-41.
80. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, Р. Гашпар, И. Тамашши-Лентей. *Acta physica academiae scientiarum Hungaricae.* 1961. V. 13. P. 203-210.
81. Н. А. Измайлов. *Журн. физ. химии.* 1953. Т. 27. № 6. С. 807-821.
82. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, В. Н. Левченкова. *Труды НИИ химии ХГУ.* 1950. Т. 7. С. 123-133.
83. Н. А. Измайлов, К. П. Парцхаладзе. *Укр. хим. журн.* 1956. Т. 22. № 2. С. 156-166.
84. Н. А. Измайлов, М. Н. Царевская. *Укр. хим. журн.* 1960. Т. 26. № 6. С. 688-696.
85. Н. А. Измайлов, А. М. Митяев. *Укр. хим. журн.* 1961. Т. 27. № 1. С. 26-34.
86. Н. А. Измайлов, М. Н. Царевская. *Укр. хим. журн.* 1961. Т. 27. № 4. С. 437-442.
87. Н. А. Измайлов, А. К. Франке. *Журн. физ. химии.* 1955. Т. 29. № 4. С. 620-628.
88. Н. А. Измайлов, В. А. Кремер, Л. М. Куцына, Е. В. Титов В кн. *Термодинамика и строение растворов.* М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 122-125.

89. S. E. Cabaniss, I. F. McVey. *Spectrochim. Acta. A.* 1995. V. 51. P. 2385-2395
90. С. С. Уразовский. Молекулярный полиморфизм. Киев: Изд. АН УССР, 1956. 336 с.
91. В. В. Самошин, Н. С. Зефилов ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 521-529.
92. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Е. Ф. Иванова. Труды НИИ химии ХГУ. 1957. Т. 18. С. 5-24.
93. Н. А. Измайлов, В. В. Александров. Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 12. С. 2619-2626.
94. В. В. Александров, Н. А. Измайлов. Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 2. С. 404-412.
95. N. A. Izmailov, E. F. Ivanova. *Journ. Chim. Phys.*, 1958. P. 354-362.
96. Е. Ф. Иванова, Н. А. Измайлов. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 5. С. 1021-1026.
97. Н. А. Измайлов, В. С. Черный. Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. 1958. Т. 9. С. 44-58.
98. Н. А. Измайлов, В. С. Черный. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 2. С. 319-326.
99. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова. Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 6. С. 1050-1063.
100. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль. Доклады АН СССР. 1950. Т. 71. № 2. С. 311-313.
101. В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
102. В. А. Абакшин, Г. А. Крестов, О. В. Елисеева. Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 7. С. 1606-1609.
103. Н. А. Измайлов. Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 639-646; 647-655.
104. L. S. Guss, I. M. Kolthoff. *J. Amer. Chem. Soc.* 1940. V. 62. No. 6. P. 1494-1496.

105. M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff. J. Phys. Chem. 1978. V. 82. No. 9. P. 994-1000.
106. E. Grunwald, B. Berkowitz. J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4939-4944.
107. B. Gutbezahl, E. Grunwald. J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 559-565; P. 565-574.
108. E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. No. 22. P. 5801-5811.
109. O. Popovych. In: Treatise on Anal. Chem. Theory and Practice. 1978. Pt. I. V. 1. Ch.12. P. 711-771.
110. C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus. Chem. Rev. 2000. V. 100. No. 3. P.819-852.
111. Н. А. Измайлов, Ю. Ф. Рыбкин. Доклады АН УССР. 1962. № 1. С. 69-72.
112. В. А. Рабинович. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
113. L. C. Smith, L. P. Hammett. J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. No. 1. P. 23-30.
114. В. В. Александров. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
115. R.G. Bates. In: Solute-Solvent Interactions. Ed. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie. N. Y., 1969. Ch. 2. P. 45-96.
116. E. Grunwald, E. Price E. J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. No. 21. P. 4517-4525.
117. D.-W. Fong, E. Grunwald. J. Phys. Chem. 1969. V. 73. No. 11. P. 3909-3911.
118. D.J. Glover. J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 5275-5279.
119. T. Iwachido, S. Oosawa, K. Toei. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. No. 8. P. 2415-2416.
120. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik. J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. No. 1. P. 23-28.

121. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов. Журн. общ. химии. 1950. Т. 20. № 1. С. 38-44.
122. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба. Укр. хим. журн. 1954. Т. 20. № 6. С. 595-601.
123. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Л. И. Каркузаки. Укр. хим. журн. 1961. Т. 27. № 2. С. 155-160.
124. V. K. La Mer, H. C. Downes. J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. No. 3. P. 888-896.
125. R. V. Fuoss, C. A. Kraus. J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. No. 9. P. 3614-3620.
126. А. М. Сухотин. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1959. 96 с .
127. Hummelstedt L. E. I., Hume D. N. J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. No. 4. P. 1564-1569.
128. Steigman J., Lorenz P. M. J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. No. 10. P. 2083-2092.
129. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 757-764.
130. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1158-1163.
131. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 8. 1709-1716.
132. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль. Укр. хим. журн. 1957. Т. 23. № 5. С. 662-668.
133. С. Р. Сергиенко. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, П. Н. Галич. Журн. аналит. химии. 1955. Т. 10. № 5. 315-322.
134. Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба. Мед. Пром. СССР. 1960. № 6. С. 7-12.
135. Н. А. Измайлов, А. М. Александрова. Доклады АН СССР. 1950. Т. 71. № 2. С. 311-313.
136. Н. А. Измайлов, А. М. Александрова. Труды НИИ химии ХГУ. 1953. Т. 10. С. 85-90.

137. Н. А. Измайлов, А. Г. Васильев. Доклады АН СССР. 1954. Т. 95. № 3. С. 579-582.
138. Н. А. Измайлов, А. Г. Васильев. Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 7. 1500-1512.
139. Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглый. Труды комиссии по аналитической химии. Изд. АН СССР. 1952. Т. 4. С. 29-41.
140. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Т. С. Тарасюк, Н. А. Измайлов,. Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 7. С. 2415-2421.
141. Н. А. Измайлов, Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко. Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 1. С. 220-221.
142. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Второе издание. М.: Химия, 1966. 576 с.
143. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Третье издание. М.: Химия, 1976. 488 с.
144. Н. А. Измайлов. Труды хим. ф-та и НИИ химии ХГУ. 1955. Т. 19. С. 113-146.
145. Е. Ф. Иванова. Труды НИИ химии ХГУ. 1956. Т. 14. С. 265-267.
146. Е. И. Вайль. Труды НИИ химии ХГУ. 1956. Т. 14. С. 267-269.
147. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль. Труды Харьковского отделения Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. 1958. Т. 1. С. 77-80.
148. Н. А. Измайлов, А. М. Шкодин, В. В. Александров. Укр. хим. журн. 1953. Т. 19. № 5. С. 572-583.
149. Н. А. Измайлов, А. М. Шкодин, В. В. Александров. Укр. хим. журн. 1954. Т. 20. № 1. С. 100-102.
150. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1959. Т. 126. № 5. С. 1033-1036.
151. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1959. Т. 127. № 1. С. 104-107.
152. Н. А. Измайлов. Ж. физ. химии 1960. Т. 34. № 11. С. 2414-2428.
153. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк. Доклады АН СССР. 1960. Т. 134. № 6. 1390-1393.

154. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1963. Т. 149. № 4. С. 884-887.
155. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1963. Т. 149. № 5. С. 1103-1106.
156. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1963. Т. 149. № 6. С. 1364-1367.
157. Н. А. Измайлов. Доклады АН СССР. 1963. Т. 150. № 1. С. 120-123.
158. L. M. Mukherjee. J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 41. P. 1108-1111.
159. C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar D. G. J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. No. 2. P. 408-422.
160. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
161. Г. А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
162. В. И. Лебедь, В. В. Александров. Электрохимия. 1965. Т. 1. № 11. С. 1359-1362.
163. В. И. Лебедь. Термодинамика растворов кислот в водно-органических растворителях. Автореф. докт. дисс. Иваново, 1991. 36 с.
164. В. И. Лебедь. Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 138-153.
165. Ю. Ф. Рыбкин. Определение активности ионов одного вида и кислотность растворов и расплавов электролитов. Автореф. докт. дисс. Харьков, 1974. 46 с.
166. Укр. хим. журн. 1962. Т. 28. № 2. С. 271-282.
167. Мед. Промышл. СССР. 1962. № 1.
168. Журн. физич. химии. 1962. Т. 36. № 2. С. 411-413.
169. Журн. аналит. химии. 1962. Т. 17. № 3. С. 394-395.
170. Н. А. Измайлов. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1967. 460 с.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА О Н. А. ИЗМАЙЛОВЕ

1. А.М. Шкодин. Николай Аркадьевич Измайлов (библиография). Изд. ХГУ, 1964. 94 с.
2. В.В. Александров. Жизнь и деятельность Н.А. Измайлова. В кн. Н.А. Измайлов. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1967. 460 с.
3. Развитие физической химии на Украине. Ред. В. Д. Походенко. Киев: Наукова думка, 1989. 264 с.
4. А.В. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. Выдающиеся химики мира. М.: Высшая школа, 1991. 656 с.

ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ Н. А. ИЗМАЙЛОВА

1907, 22 июня – родился в г. Сухуми

1921 – начинает трудовую деятельность в должности курьера Сануправления Харьковского военного округа

1922-1926 – учеба в Финансово-экономическом техникуме

1925 – поступает на работу лаборантом в химической лаборатории техникума народного образования

1926 – начинает преподавать химию в школе

1928-1931 – учеба в аспирантуре НИИ химии ХИНО

1928 – женитьба на Александре Алексеевне Глуховцевой

1929-1941 – доцент, а затем заведующий кафедрой химии Института Совторговли

1929 – первая научная публикация

1930 – рождение дочери Виктории

1934 – до конца жизни (с перерывом на время войны и эвакуации) – работает по совместительству в Научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте

1937 – получает ученую степень кандидата наук

1937 – поступает на работу на кафедру физической химии ХГУ

1938 – открытие метода ТСХ

1938 – рождение сына Александра

1941 – заведующий отделом технологии Зональной опытной станции НИИ эфиромасличной промышленности в г. Сухуми

1943-1944 – заведующий кафедрой химии Сухумского педагогического института

1944 – до конца жизни – заведующий кафедрой физической химии ХГУ

1948 – защита докторской диссертации

– Директор НИИ химии ХГУ (по совместительству)

1948-1953 гг. – проректор ХГУ по научной работе

1955 – Заслуженный деятель науки СССР

1955 – Глава правления ВХО имени Д. И. Менделеева

1957 – избрание членом-корреспондентом АН СССР

1959 – издание монографии «Электрохимия растворов»

1960 – удостоен премии имени Д. И. Менделеева АН СССР

1961, 2 октября – Н. А. Измайлов скоропостижно скончался

1973 – Государственная премия СССР (посмертно)