

7. *Leibniz G.* Mathematische Schriften. V. 3. Halle, 1858.
8. *Юшкевич А. П., Копелевич Ю. Е.* Христиан Гольдбах. М., 1983.
9. *Петрова С. С.* О суммировании расходящихся рядов у Ньютона. — В кн.: Проблемы истории математики и механики. Вып. 1. М., 1972, с. 10—14.
10. *Commentarii Academiae scientiarum imp. Petropolitanae.*
11. *Эйлер Л.* Дифференциальное исчисление. М.—Л., 1949.
12. *Euler L., Goldbach Cr.* Briefwechsel 1729—1764. B.: Acad. Verl., 1965.
13. *Бернулли Д.* Гидродинамика. Л., 1959.
14. *Kline M.* Mathematical thought from ancient to modern times. N. Y., 1972.
15. *Tusciarone J.* Eulers 1760 paper of divergent series. Hist. math., 3 (1976), May, p. 141—160.
16. *Euler L.* Opera postuma mathematica et physica. T. I, II. Petropoli, 1862.
17. *Memoires de l'Acad. des Sci. Inst. de France*, 3, 1796, I—II, pub. 1799.
18. *Эйлер Л.* Письма к ученым. М.—Л., 1963.
19. ЛОА АН СССР, ф. 136, оп. 2, № 3.

РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ (ПЕРИОДИЗАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ)

Ю. Я. ФИАЛКОВ (Киев)

Подавляющее большинство процессов, известных современной химии, протекает в жидкой фазе — в растворах (расплавах). Поэтому изучение закономерностей химического взаимодействия — это главным образом исследование процессов в растворах. Вот почему учение о растворах в ходе развития физической химии было центральным разделом этой науки.

Большую часть времени теория растворов — и в экспериментальном, и в теоретическом планах — развивалась исключительно в приложении к водным системам. Первым на необходимость изучения неводных растворов как обязательным условием развития общей теории растворов достаточно четко указал Д. И. Менделеев [1]. Будущее полностью подтвердило справедливость этого положения.

Развитие химии неводных растворов стимулировалось рядом обстоятельств. Прежде всего, исследование воды и водных растворов показало, что вода как растворитель характеризуется настолько уникальной совокупностью аномалий практически всех физических и химических свойств [2, 3], что это не позволяет конструировать общую теорию растворов лишь на ее основе. С другой стороны, неводные растворы уже в первые десятилетия XX в. начали проникать в технологию. Ныне большое число широко распространенных технологических процессов основаны на применении разнообразных неорганических и органических растворителей. Наконец, еще в 20-х годах именно неводные растворы позволили скоррелировать точки зрения представителей физической и химической теорий растворов [2]. В последние десятилетия в основном завершен синтез этих двух главных направлений в теории растворов. Показано, что химическая теория справедливо отстаивала тезис о химическом взаимодействии между компонентами жидкой системы как необходимым условием образования раствора; физическая же теория бесспорно доказала плодотворность распространения положений молекулярно-кинетической теории и классической термодинамики на жидкие системы.

Все это привело в настоящее время к положению, которое даже десятилетие назад вряд ли могло быть прогнозируемо: химия неводных растворов — и по числу, и по масштабу разработок — опережает «водную» теорию растворов. Косвенной, но достаточно выразительной иллюстрацией этого положения может служить создание в 1981 г. в системе АН СССР Института химии неводных растворов (г. Иваново).

Современная химия неводных растворов включает ряд самостоятельных разделов: а) физическая химия и химическая физика жидкого состояния; б) термодинамика и строение растворов; в) теория кислот и оснований; г) общая теория равновесий в растворах; д) физико-химический анализ жидких систем; е) электрохимия; ж) кинетика процессов.

Границы между перечисленными разделами, как, кстати, и дифференциация физической химии вообще, в значительной степени условны. Поэтому часто выглядит услов-

ным и отнесение конкретной работы к определенному разделу. Эволюция каждого из разделов характеризуется закономерностями, общими, по-видимому, для любого раздела естествознания. Первый, качественный период развития соответствующего раздела сопряжен с перебором ряда моделей и с выбором, как правило, одной из них. Полуколичественный период, начинающийся с момента обоснования адекватности модели, заключается обычно в накоплении экспериментальных фактов и оконтуривании границ применимости модели. Достижения на этом этапе позволяют делать качественные прогнозы о соответствующем свойстве либо характеристике изучаемого круга объектов. И, наконец, количественный этап развития каждого из разделов заключается в введении соотношений, открывающих возможность для количественного прогноза.

Развитие теории жидкого состояния вообще и физической химии неводных растворов, в частности, долгое время сдерживалось отсутствием удовлетворительной модели строения жидкости. На протяжении десятилетий появлявшиеся модели сводились к поискам компромисса между крайними точками зрения, согласно которым, особенности строения жидкости определяются закономерностями либо газового, либо кристаллического состояния. Методологическая несостоятельность этих попыток, исключая признание за жидким состоянием качественных отличий от газового или кристаллического состояний, определилась довольно поздно: даже после создания Дж. Берналом первой удовлетворительной модели жидкой воды [3] потребовались значительные усилия и время для разработки отвечающей современному состоянию физики теории жидкого состояния. Этот этап развития теории жидкого состояния подытожен в известных монографиях Я. И. Френкеля [4] и Г. Эйринга [5]¹.

Начиная с 60-х годов появляются исследования, формирующие новое направление в изучении природы жидкости, которое правильнее всего назвать химической физикой жидкого состояния. Эти исследования обобщены в монографиях И. З. Фишера, И. Пригожина, Д. Роулинсона [3]. Важный этап в формировании химической физики жидкого состояния, основанный на количественном учете энергии и стехиометрии межмолекулярных взаимодействий в жидкостях, связан с работами М. И. Шапаронова [7].

Становление и развитие как физики, так и химической физики жидкого состояния могли быть реализованы лишь с привлечением большого числа неводных растворителей. Так, например, закономерности вязкого течения — важнейшего свойства жидкой фазы, наиболее тесно связанного с межмолекулярным взаимодействием, — были установлены лишь при обобщении данных о множестве индивидуальных неорганических и органических жидкостей и их смесей.

Термодинамика растворов — раздел учения о растворах, посвященный термодинамическому описанию равновесных и неравновесных (транспортных) процессов в растворах. Среди равновесных процессов основное внимание в исследованиях по термодинамике растворов уделялось растворимости и термодинамическим эффектам, которыми сопровождается образование растворов.

Хотя полуколичественное описание зависимости растворимости кристаллических фаз от температуры (уравнение идеальной растворимости) было обосновано еще в прошлом веке, потребовалось значительное время, прежде чем были обоснованы полуколичественные теории, позволяющие оценивать влияние природы растворителя на растворимость: теория регулярных растворов Гильденбранда [8] и теория молекулярных силовых полей В. К. Семенченко [9]. Количественная теория растворимости, которая позволяла бы с уверенностью прогнозировать растворимость данной кристаллической фазы в данном растворителе, до сих пор отсутствует. Вообще проблема количественной теории растворимости из-за недостаточной разработки ряда вопросов физической теории растворимости оказывается наиболее сложной в современной общей теории растворов.

Полуколичественное описание избыточных термодинамических функций образования растворов было реализовано еще в рамках теории регулярных растворов. В настоящее время литература по физической химии неводных растворов изобилует моделями, связывающими различные свойства растворов (давление насыщенного пара, вяз-

¹ Для сокращения библиографии в ряде случаев будут проводиться ссылки на обзорные монографии [2, 5], в которых приведены соответствующие литературные источники, а также на библиографическую сводку [6].

кость, плотность и т. п.) с теплотами образования растворов. Первое обобщение таких моделей дано в монографии [10].

В общей теории растворов одним из важнейших является раздел, посвященный термодинамике образования электролитных растворов. Наиболее существенный вклад в разработку этого раздела был сделан советскими учеными. Здесь следует прежде всего назвать пионерские работы школ К. П. Мищенко [11] и О. Я. Самойлова [12], в них были даны первые обобщения по закономерностям термодинамики образования электролитных растворов. Фундаментальная разработка названной проблемы дана в работах Г. А. Крестова [13] (ему принадлежат количественные разработки в этой области). Основная особенность работ Г. А. Крестова и его школы — экспериментальное и теоретическое изучение связи между термодинамическими характеристиками и особенностями строения раствора. Благодаря этим исследованиям физическая химия растворов получила простой и вместе с тем надежный метод изучения термодинамических характеристик компонентов раствора. Исследования Г. А. Крестова привели к наиболее общему и ставшему в настоящее время общепризнанным определению понятия «сольватация», принципиально важному для современной теории растворов.

Эволюция представлений о кислотах и основаниях была бы невозможной без обращения к неводным растворам. Изучение природы кислотно-основного взаимодействия в неводных растворах обусловило появление электронной теории, теории сольвосистем, протолитического равновесия и других теорий кислот и оснований [2, 4, 5]. С другой стороны, теории кислот и оснований, сменяясь либо дополняя друг друга, оказали существенное влияние на химию неводных растворов, углубляя представление о природе и механизмах химического взаимодействия в жидкой фазе и позволяя дать последним однозначную интерпретацию.

Развитие теории кислот и оснований может служить наиболее красноречивой иллюстрацией постепенной смены в физической химии качественных построений полуквантитативными и, наконец, моделями, доведенными до стадии количественных разработок. Первые теории кислот и оснований [14] содержали лишь определения этих понятий и в лучшем случае ограничивали сферы приложений каждой из теорий. В качестве примера могут быть названы теория ангидрокислот и ангидрооснований, химическая теория, теория сольвосистем.

Теория протолитического равновесия, оформление которой произошло на рубеже 20—30-х годов, предлагает уравнения, позволяющие оценить влияние диэлектрической проницаемости на силу кислот. Наконец, в работах Н. А. Измайлова [15] создана единая количественная теория диссоциации электролитов, устанавливающая связь между макросвойствами (диэлектрическая проницаемость, суммарная энергия сольватации) и микросвойствами (эффективные радиусы ионов, дипольный момент) растворенного вещества и растворителя. С другой стороны, единая количественная теория устанавливает связь силы электролита с физическими и химическими свойствами жидкой электролитной системы.

Развитие представлений о влиянии растворителя на равновесие протекающих в растворах процессов четко прослеживается на фоне длительной дискуссии между сторонниками физической и химической теорий растворов. Первые этапы развития этой дискуссии достаточно освещены в литературе, в частности в монографии [2]. Последующие этапы ознаменовались существенными достижениями на каждом направлении; тем самым были созданы предпосылки для синтеза этих направлений, интенсивно осуществляющегося и в настоящее время.

Подробный анализ истории дифференциации и синтеза физического и химического направлений в теории растворов еще ждет своего историографа. Здесь же мы ограничимся лишь отдельными замечаниями. Одна из основных позиций, с которых критиковалась классическая теория электролитической диссоциации (наиболее изученный к настоящему времени равновесный процесс в растворах) Аррениуса — Оствальда, заключалась в неприменимости ряда положений этой теории к неводным растворам. Попытки установить границы применимости теории электролитической диссоциации обусловили появление сыгравших значительную роль в становлении химии неводных растворов исследований И. А. Каблукова, П. И. Вальдена и В. А. Плотнокова [2].

Первые шаги по объединению физической и химической теории растворов были сделаны Киевской электрохимической школой, созданной и на протяжении ряда десяти-

тилетий возглавлявшейся В. А. Плотниковым [16, 17]. Именно В. А. Плотников показал, что химическое взаимодействие является необходимым, но еще не достаточным условием возникновения электролитного раствора.

Наиболее впечатляющие успехи физической химии неводных растворов в 20-х годах и в первой половине 30-х годов связаны с распространением теории сильных электролитов на электролитные неводные растворы. Эти исследования, которые установили влияние макрофизических характеристик растворителя — вязкости и диэлектрической проницаемости (K , разумеется, температуры) — на силу электролитов и электропроводность раствора (работы Онзаггера, Фуосса, Фалькенгагена [5, 6]), достаточно быстро выявили противоречия теории. Оказалось, что в изодиэлектрических и изовязкостных растворителях сила электролитов и электропроводность растворов не совпадают.

Поэтому этап развития теории равновесий в растворах, связанный с данным направлением, можно считать полуколичественным, поскольку достаточно хорошее совпадение теории с экспериментом наблюдалось в универсальных (т. е. не вступающих в химическое взаимодействие с растворенным веществом) растворителях. По-видимому, модели Фуосса — Онзаггера — Фалькенгагена стали последними среди тех, которые формировались лишь с учетом чисто физических взаимодействий.

Качественно новый этап в развитии теории равновесий в растворах электролитов связан с работами Н. А. Измайлова [15]. В них был осуществлен синтез основных положений физической и химической теории растворов, были выведены и экспериментально обоснованы уравнения, связывающие константу электролитической диссоциации с энергетическими характеристиками растворенного вещества, его взаимодействия с растворителем, а также с диэлектрической проницаемостью среды. Теория Н. А. Измайлова позволяет прогнозировать характер и абсолютные величины изменения силы электролита при переносе из одного растворителя в другой, дифференцирование либо нивелирование электролитов в растворителях различной природы и т. п. Н. А. Измайловым и его школой была решена в наиболее общем виде исключительно важная в теоретическом и практическом планах проблема кислотности неводных растворов. Это позволило разработать единую шкалу кислотности.

Не следует, однако, считать, что работами школы Н. А. Измайлова решены все проблемы, входящие в данный раздел физической химии неводных растворов. Так, например, и в настоящее время отсутствует количественная теория равновесий в широко распространенных двух- и многокомпонентных растворителях.

Одной из наиболее существенных особенностей теории растворов, в первую очередь электролитных растворов (начиная с периода обоснования первых полуколичественных моделей), является то обстоятельство, что она описывает лишь весьма разбавленные растворы. Так, классическая теория электролитных растворов Аррениуса — Вант-Гоффа распространяется по сути лишь на бесконечно разбавленные растворы, т. е. на объекты с концентрацией, стремящейся к нулю. Все последующие физические и математические усложнения первоначальной модели позволили отодвинуть верхнюю концентрационную границу всего до 0,01 М (в наиболее благоприятных случаях).

Для неводных растворов, особенно с низкой диэлектрической проницаемостью, этот верхний концентрационный предел понижается до 0,001 М. Между тем потребности теории и практики настоятельно диктовали переход к концентрированным растворам. Эта возможность в значительной степени была обеспечена становлением физико-химического анализа (ФХА) — метода, основы которого были заложены Д. И. Менделеевым, а методологическая, теоретическая и во многом и экспериментальная разработка осуществлена Н. С. Курнаковым [18].

ФХА свободен от концентрационных ограничений и поэтому, несмотря на известную формализацию описаний химической системы в рамках этого метода, является, пожалуй, единственным способом, позволяющим изучать стехиометрию и термодинамические характеристики процессов, протекающих в жидких системах.

Полуколичественный этап развития ФХА связан с разработкой (в 30—50-х годах) его основных методов. Именно в этот период были разработаны волюмо-, вискози-, кондукто-, рефрактометрический и многие другие методы ФХА, сводящиеся к установлению стехиометрии продуктов взаимодействия в химической системе [19].

Количественный ФХА, развитие которого началось в 60-х годах [20], позволяет определить также основные термодинамические характеристики процессов, протекающих в жидких, в том числе электролитных, системах.

Синтез формально-термодинамического подхода к описанию химических систем, лежащего в основе методологии ФХА, с методами, позволяющими вскрывать механизм физико-химических процессов, в настоящее время едва ли не единственный и безусловно основной путь, ведущий к разработке современной теории концентрированных растворов.

Продолжительное время электрохимия неводных растворов развивалась под сильным влиянием «водной» электрохимии. Это обстоятельство в общем предопределило достаточно интенсивный прогресс данного раздела физической химии неводных растворов. Но оно сыграло и отрицательную роль, поскольку задержало разработку моделей ионной миграции и электродных процессов, пригодных именно для неводных растворов. Так, исследования по концентрации эмпирических корреляций — типа уравнения Колярауша — либо полуэмпирических — типа уравнения Дебая — Гюккеля (перенесение теории сильных электролитов на неводные растворы потребовало введения ряда «подгоночных» параметров). Лишь в последнее десятилетие, когда стало очевидным, что в неводных растворах практически всегда присутствует трудно учитываемое количество ионных ассоциатов, исследователи отказались от далеко идущих аналогий между водными и неводными растворами.

Интересна с методологической точки зрения эволюция взглядов на закономерности, которым подчиняется так называемая коррелированная электропроводность (произведение эквивалентной электропроводности на коэффициент вязкости). Речь идет о правиле, которое в современной литературе часто называют правилом Писаржевского — Вальдена². В соответствии с ним, эта величина постоянна для каждого данного электролита и не зависит от растворителя. Хотя для установления несостоятельности правила достаточно было внимательно изучить литературные источники и провести несколько расчетов, на протяжении ряда десятилетий весьма важные теоретические построения в электрохимии неводных растворов выводились на основе данного правила. Ныне не вызывает сомнений, что электропроводность раствора помимо вязкости определяется природой сольватации и диэлектрической проницаемостью [5]. Однако эта связь пока вскрыта лишь качественно. На основании закономерностей развития теории растворов это приводит к заключению: раздел теории, описывающий процессы переноса, в частности транспорта ионов, значительно отстает от развития других разделов.

Исследования электродных процессов неводных растворов на первом этапе (1910—1940 гг.) сводились к качественному описанию процессов, протекающих на электродах. Разнообразие растворителей, определившее большое разнообразие процессов электрохимического окисления и восстановления, потребовало значительных затрат времени на установление общих закономерностей данных процессов. Развитие этого раздела электрохимии неводных растворов привело к дифференциации его на направления, ведущие изучением зависимости электродных потенциалов от физической природы и химической природы растворителя, электроосаждением металлов из неводных растворов, электрохимическим превращением неорганических и органических веществ на электродах.

Первое из этих направлений, возникшее еще в 20-х годах, ставит задачей проверку приложимости уравнения электродных потенциалов Нернста к неводным системам. Количественная теория электродных потенциалов в неводных растворах, позволяющая прогнозировать величину стандартного электродного потенциала данного элемента в данном растворителе, не создана и до сих пор. Правда на этом направлении осуществлены плодотворные теоретико-экспериментальные разработки, связанные преимущественно с работами советских исследователей Н. А. Изгарышева, В. А. Плескова, А. И. Бродского, Н. Е. Хомутова [5]. Основной причиной, сдерживающей развитие такой теории, является трудность выбора стандартного состояния. Если в «водной»

² Собственно говоря, Л. В. Писаржевский к этому «правилу» отношения не имеет, однако обоснование авторства коррелированной электропроводности настолько поучительно, что должно составить предмет отдельного сообщения.

электрохимии стандартизуется лишь электрод (водородный), то в «неводной» электрохимии необходимо решать также и задачу стандартизации растворителя.

Электроосаждение металлов из неводных растворов (второе направление) — область электрохимии исключительно важного прикладного значения. Почти половина металлов не может быть выделена электролизом из водных растворов их солей. Между тем электроосаждение металлов — наиболее технологически перспективный путь их выделения и важнейший метод получения металлических покрытий. Путем выбора подходящей электролитной композиции удастся выделить из неводных растворов практически все химические элементы. Особенно впечатляет электроосаждение из неводных растворов металлического алюминия и щелочных металлов.

Столь же важно в практическом отношении и третье направление — электросинтез [21], в рамках которого удастся получить в неводных растворах значительное число весьма сложных соединений, включая высокомолекулярные.

Начальные исследования кинетики реакции в неводных средах заключались в установлении факта влияния растворителя на скорость химического процесса. Эти исследования, проводившиеся еще в конце прошлого и начале нынешнего столетия (именно тогда были выполнены Н. А. Меншуткиным классические эксперименты по изучению влияния растворителя на скорость и равновесие ряда химических процессов), позволили установить: растворитель может изменять константу скорости процесса на несколько порядков, а нередко оказывает существенное влияние и на природу образующихся в результате реакции продуктов. Данное обстоятельство предопределило большое прикладное значение кинетики процессов в неводных средах. И именно поэтому число исследований на этом направлении особенно велико.

И в области кинетики процессов в неводных растворах исследования долгое время носили полуколичественный характер: строгие количественные методы определения кинетических характеристик процесса (константы скорости, активационные параметры и т. п.) прилагались лишь для объяснения чисто качественного эффекта — характера изменения скорости процесса при переходе реагентов из газовой фазы в данный растворитель либо при переносе реагентов из одного растворителя в другой [5, 22].

Первые теоретические обобщения в «неводной» кинетике сводились лишь к учету электростатических взаимодействий (физические модели) [22]. Как и в случае теории электролитов и общей теории равновесий, подобный подход оказался достаточно плодотворным, позволив объяснить влияние на скорость реакции такого важного свойства, как диэлектрическая проницаемость среды.

Общая теория кинетики процессов в жидкой фазе, учитывающая как универсальные, так и специфические взаимодействия между компонентами раствора, в настоящее время находится лишь в стадии разработки. Важные результаты в этом направлении получены школой Н. Н. Семенова [23].

При изучении кинетики процессов в неводных средах широкое распространение получили исследования, которые направлены на вывод и интерпретацию корреляционных соотношений, связывающих кинетические характеристики системы со свойствами растворителя. Эти исследования в настоящее время составляют, пожалуй, самый обширный раздел современной физической органической химии [24, 25]. Впрочем, вряд ли он может считаться столбовым путем развития теории химической кинетики вообще и теории кинетики химических процессов, в частности.

Развитие каждого из охарактеризованных разделов физической химии неводных растворов связано с неизбежной дифференциацией понятий и возникновением многих, все более расходящихся в теоретическом и методическом планах концепций. Этот исторически объективный и неизбежный процесс, который уже хотя бы поэтому не может не быть прогрессивным, способствует также возникновению трудностей в развитии физической химии неводных растворов как единого раздела физической химии. Именно поэтому основной и постоянной заботой исследователей, работающих в столь интересной и перспективной области, должны быть синтез и объединение отдельных направлений, так как именно на этом пути следует ожидать появления наиболее плодотворных теоретических концепций.

Литература

1. Менделеев Д. И. Растворы. Сер. «Классики науки». Л.: Изд-во АН СССР. 1969.
2. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М.: Изд-во АН СССР. 1959.

3. Всеобщая история химии. Учение о химическом процессе. Гл. IV. М.: Наука, 1981.
4. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.— М.: Изд-во АН СССР, 1945.
5. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973.
6. Якубсон С. И. Электролитные неводные растворы. Библиогр. указатель. Киев, 1940, т. 1; 1965, т. 11.
7. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976.
8. Гиришфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Семенченко В. К. Физическая теория растворов. М.: ГИТТЛ, 1941.
10. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
11. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
12. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
13. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973.
14. Шатеништейн А. И. Теория кислот и оснований. М.: Госхимиздат, 1948.
15. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1959; М.: Химия, 1965, 1976.
16. Сборник Трудов Первой Всесоюзной конференции по неводным растворам. Киев: Изд-во АН УССР, 1935.
17. Збірник, присвячений 35-літтю наукової діяльності академіка В. О. Плотнікова. Київ: Изд-во АН УССР, 1936.
18. Соловьев Ю. И. Очерки истории физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
19. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
20. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев: Техніка, 1969.
21. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968.
22. Амиш Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968.
23. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
24. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972.
25. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1976.

ОТ ЗАБЛУЖДЕНИЙ К ПРАВИЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ТВОРЧЕСТВА КИРИКА НОВГОРОДЦА

А. М. ПАШКОВ, Р. А. СИМОНОВ

Жизнь и научная деятельность древнерусского астронома и математика Кирика, жившего в первой половине XII в. в Новгороде, уже более полутора веков привлекает внимание историков, хронологов и математиков. В XIX в. о Кирике Новгороде писали К. Ф. Калайдович, Е. Болховитинов, П. В. Хавский, В. Я. Буняковский, В. В. Бобыли, К. Ф. Калайдович, Е. Болховитинов, П. В. Хавский, В. Я. Буняковский, В. В. Бобыли и другие ученые¹. В начале XX в. большой вклад в изучение древнерусской хронологии внес Н. В. Степанов². Ряд его работ посвящен непосредственно трудам Кирика Новгорода [2, 5, 6]. Недавно одним из авторов настоящей статьи были обнаружены письма Н. В. Степанова к акад. А. А. Шахматову, содержащие неизвестные наблюдения Н. В. Степанова над трудами Кирика³.

К концу XIX в. в истории науки утвердилась ошибочная точка зрения на труды Кирика П. В. Хавского [3], поддержанная В. В. Бобылиным [1, с. 187—194]. Утверждалось, в частности, что в основном труде Кирика «Учение им же ведати человеку числа всех лет» допущены неправильности в обозначении крупных числовых разрядов. Эта точка зрения нашла отражение и в работах некоторых советских авторов⁴ и была

¹ Подробнее об этих исследованиях см.: [8, с. 7—16].

² Биографические данные Н. В. Степанова см. [4].

³ Архив АН СССР Ленингр. отд-ние, ф. 134 (А. А. Шахматов), оп. 3, л. 1470, л. 1.— 87 об. Всего имеется 46 писем Н. В. Степанова к А. А. Шахматову за период с января 1908 по ноябрь 1913 г.

⁴ См., например: История отечественной математики. Т. 1. Киев: Наук. думка, 1966, с. 63 (текст К. И. Швецова).

опровергнута только в наше время [9]. Но уже в письме А. А. Шахматову от 4 мая 1908 г. Н. В. Степанов писал: «...мне удалось достать статью Кирика с примечаниями Хавского. Признаюсь, примечания эти еще более укрепили меня в мнении, что Хавский, руководствуясь предвзятой и ошибочной точкой зрения, и в этих примечаниях проявил свое, чисто Аввакумовское, упорство в проведении своих взглядов; его примечания в существенных своих частях никоим образом не разъясняют, но извращают Кирика» [л. 16]. Далее Н. В. Степанов сообщал А. А. Шахматову, что мог бы написать, в чем состоит ошибочность утверждений П. В. Хавского: «Если почему-либо Вам угодно будет видеть полную критику этих замечаний, я поставлю себе в приятнейшую обязанность написать, ибо я отлично понимаю, что Вам, специалисту в областях, имеющих лишь соприкосновение с технической хронологией, недосуг и неприятно заниматься в среде, где место труда, „чистолобцев“» [л. 16—16 об.].

В следующем письме, от 12 мая 1908 г., Н. В. Степанов писал: «О Кирике я с удовольствием напишу и, если позволите, пришлю Вам в деревню на Ваше компетентное суждение. Может статься, я ошибаюсь, но „между строчками“ у Кирика я вижу гораздо более, чем об этом думали Хавский и Бобынин» [л. 13]. Можно предположить, что А. А. Шахматов в своем письме, на которое отвечал Н. В. Степанов, предложил последнему написать специальное исследование о Кирике, а не ограничиваться лишь критикой утверждений П. В. Хавского.

Менее чем через месяц, 5 июня 1908 г., Н. В. Степанов сообщил, что уже закончил задуманную работу. Отмечая, что в 1910 г. исполняется 800 лет со дня рождения Кирика, Н. В. Степанов полагал, что следовало бы к этому юбилею издать труды средневекового ученого: «Хорошо бы было воздвигнуть ему памятник в виде издания его работ. Ведь кроме хронологической статьи есть еще „Вопрошания“, есть летописные записи. Все бы это собрать и тщательно издать с подобающими примечаниями. Этот промузг стоит того, чтобы помянуть его добрым словом и делом» [л. 14—15]. Далее Н. В. Степанов привел любопытную гипотезу о мирском имени Кирика. По данным, приводимым в «Учении», Кирик родился в «первой половине 6618 г. (от марта до сентября 1110 г.)». Полагая, что имя Кирик до принятия монашества, скорее всего, начиналось с той же буквы «К», Н. В. Степанов среди имен на «К» останавливается «на Константине потому, что Кирик в Новгородской летописи на протяжении 3-х строк поминает имя Константина 3 раза. Да кроме того, из имен на „К“ это имя кажется в мирском быту самое обыкновенное» [л. 15—15 об.]. Если мирское имя Кирика было Константин и так называли его в честь этого святого, то Кирик родился 6 марта 1110 г. Конечно, приведенное соображение Н. В. Степанова — только гипотеза, нуждающаяся в подтверждении. В окончательный текст статьи о Кирике она не вошла, возможно, потому, что А. А. Шахматов ее не одобрил.

Из письма Н. В. Степанова от 19 июля 1908 г. следует, что А. А. Шахматову понравилась мысль об издании трудов Кирика: «Очень рад, что Вам понравилась моя мысль об издании трудов Кирика» [л. 19]. А. А. Шахматов предложил Н. В. Степанову выступить об этом с мотивированным докладом, но последний отказался, ссылаясь на свою некомпетентность. Н. В. Степанов предполагал представить А. А. Шахматову окончательный текст статьи о Кирике в конце августа 1908 г. [л. 19 об.].

Действительно, 26 августа Н. В. Степанов отослал А. А. Шахматову указанную статью: «Одновременно с письмом посылаю свои „Заметки о хронологической статье Кирика“. Может быть Вы совсем забракуете мою работу, но я вложил в нее много любви и писал с наслаждением. Буду с терпением ждать, когда Вы, удосужившись, прочтете мою работу и внесете свое беспристрастное суждение» [л. 20].

Менее чем через 2 месяца вопрос о публикации статьи был решен положительно. Н. В. Степанов в письме от 20 октября 1908 г. сообщал А. А. Шахматову о своей радости по этому поводу: «Вы меня очень обрадовали известием, что „Кирик“ увидит, наконец, свет. Я его очень полюбил и рад тому, что многие его узнают: старые издания редки и — несовершенны. А между тем Кириковские расчеты по хронологии — это очень ценный источник» [л. 22 об.]. В письме от 28 октября 1908 г. Н. В. Степанов вновь подчеркивал, с каким удовольствием он работал над статьей о Кирике: «Помню, с каким удовольствием я разбирался в Кирике» [л. 25 об.]. В следующем 1910 г. она вышла в «Известиях отделения русского языка и словесности Академии наук». Возможно, выход работы именно в этом году был приурочен к 800-летию со дня рождения Кирика.