

## ЮБИЛЕЙ СТАТЬИ

Э.А.Поляк

В 2002 г. исполнилось 50 лет со времени опубликования в Журнале аналитической химии статьи К.Б. Яцимирского «Термодинамические критерии применимости химических реакций в объемном анализе» [1]. В ней Константин Борисович описал процесс термодинамического моделирования точностных показателей титриметрических определений с учетом стехиометрии и термодинамических характеристик прямой и обратной реакций, протекающих при титровании. При этом был предложен универсальный точностной относительный параметр, позволяющий с единых позиций характеризовать любые титриметрические методы анализа. На основе термодинамического подхода оказалось возможным оценивать численные значения пределов обнаружения определяемых веществ и показателей точности анализа, эффективность маскирования побочных реакций.

Подход был детализирован применительно ко всему многообразию титрований растворами трилона Б и использованию его соединений в качестве маскирующих веществ [2-4]. Была показана [5-8] связь термодинамических критериев применимости реакций в объемном анализе с уравнениями кривых титрования, выведенных при совместном использовании выражений для химического потенциала и закона кратных отношений в дифференциальной форме. Здесь оказалось возможным учесть, наряду с термодинамическими, еще и кинетические факторы, а также влияние побочных реакций. В целом можно утверждать, что статья К.Б. Яцимирского, отмечая свой 50-летний юбилей, являет собой образец термодинамического, физико-химического подхода к решению проблем аналитической химии.

Следует, однако, отметить, что в дальнейшем здесь возобладали статистические подходы, связанные с оценкой систематических и случайных погрешностей [9, 10]. Возможно, поэтому фундаментальная работа К.Б. Яцимирского не была упомянута в обстоятельном и интересном обзоре [11], посвященном пятидесятилетию Журнала

аналитической химии. Настоящий материал призван восполнить пробел. В последние годы для этого появились дополнительные основания. Эти основания связаны с возможностью использования соотношений, предложенных в работе [1], для оценки констант равновесия гипотетических колебательных окислительно-восстановительных реакций в твердых растворах смесей оксидов, используемых в качестве высокотемпературных сверхпроводников [12, 13].

В этих работах на основании характера зависимостей критической температуры ( $T_c$ ) от мольных долей соответствующих оксидов и логарифмов констант равновесия упомянутых реакций показано, что возникновение эффекта высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) должно сопровождаться протеканием окислительно-восстановительных реакций. При этом подтвержден вероятный колебательный характер реакций, протекающих в смесях оксидов, и установлено, что для купратных оксидных систем  $T_c$  не может превышать 150-160 К. Любопытно, что подобный результат получен также на основании обработки данных по структурным особенностям сверхпроводящих оксидов [14]. Такое совпадение может рассматриваться как подтверждение достоверности протекания колебательных окислительно-восстановительных реакций при реализации эффекта ВТСП и адекватности математической модели, опирающейся на соотношения, предложенные в работе [1]. Значение этой работы, таким образом, не ограничивается рамками аналитической химии, а имеет явно выраженный междисциплинарный характер.

### Послесловие

Сейчас много говорят и пишут о необходимости сохранения научных школ и направлений. Иногда память и использование статьи в научном журнале олицетворяют подобное сохранение. Так, вероятно, обстоит дело в данном случае. В 1952 г. профессор Ивановского химико-технологического института К.Б. Яцимирский опубликовал основополагающую статью в Журнале аналитической химии. В том же году автор настоя-

щих заметок поступил на химический факультет Уральского государственного университета им. А.М. Горького. На II курсе (курсовая работа по аналитической химии) состоялось наше с Константином Борисовичем знакомство – сначала заочно-одностороннее, а с 1972 г. очно-взаимное. К этому времени К.Б. Яцимирский уже перебрался в Киев на пост директора Института физической химии им. Л.В. Писаржевского. По просьбе моего научного консультанта профессора Казахского государственного университета им. С.М. Кирова Ольги Альфредовны Сонгиной он согласился обсудить на своем семинаре мою кандидатскую диссертацию, в которой использовались соотношения, предложенные в статье-юбиляре. Обсуждение прошло в очень холодном для широты Кие-

ва январе 1973 г. В нем приняли заинтересованное и доброжелательное участие сотрудники К.Б. Яцимирского Наталья Корнельевна Давиденко, Евгения Ефимовна Крисс, Лидия Петровна Тихонова, Зинаида Абрамовна Шека, Лев Иванович Бударин и другие. Общение с ними стало заметной вехой в моей научной биографии. Однако сам Константин Борисович уже отошел от проблем, обсуждаемых в статье-юбиляре. Поспеть за ним было достаточно сложно. Совсем как в известном стихотворении Владимира Высоцкого. Тем не менее, в дальнейшем К.Б. Яцимирский достаточно благожелательно воспринимал ссылки на свою давнюю работу, которой, возможно, еще предстоит сыграть свою междисциплинарную роль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К.Б. Термодинамические критерии применимости химических реакций в объемном анализе // Журнал аналитической химии. 1952. Т.7, № 4. С.206.
2. Яцимирский К.Б. Применение комплексонов в аналитической химии // Заводск. лаборатория. 1955. Т.21, №10. С.1149; № 11, С.1285.
3. Амшеева А.А. Условные константы устойчивости этилендиаминтетрацетатов металлов и их использование в комплексометрии // Журнал аналит. химии. 1978. Т.33, № 6. С.1054.
4. Поляк Э.А. Эффективность маскировки комплексом III, комплексонами кальция и бария при титровании свободной кислоты в растворах гидролизующихся солей / Э.А.Поляк, Р.Н.Мусихин // Журнал аналит. химии. 1970. Т.25, №12. С.2438.
5. Поляк Э.А. Некоторые вопросы теории титрования. Сообщ. 1. Кривые титрования и возможность проведения титриметрических определений // Журнал аналит. химии. 1963. Т.18, № 6. С.687.
6. Поляк Э.А. Некоторые вопросы теории титрования. Сообщ. 2. О факторах, препятствующих проведению титрований в разбавленных растворах // Журнал аналит. химии. 1963. Т.18, № 7. С.768.
7. Поляк Э.А. Сравнительная оценка титриметрических методов определения ванадия / Э.А.Поляк, Т.Б.Городенцева // Труды ВНИИСО / Под ред. Ю.Л. Плинера. М.: Металлургия, 1968. Вып. 3. С.131.
8. Поляк Э.А. Предельная абсолютная погрешность амперометрического и других линейных титрований. Труды ВНИИСО / Под ред. Ю.Л. Плинера. М.: Металлургия, 1968. Вып. 4. С.68.
9. Грачева Е.Г. О применении математических методов для обработки результатов химического анализа // Журнал аналит. химии. 1952. Т.7, №1. С.48.
10. Комарь Н.П. К вопросу о применении математической статистики в аналитической химии // Журнал аналит. химии. 1952. Т.7, №6. С.325.
11. Кузьмин Н.М. Аналитическая химия в «Журнале аналитической химии» / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналит. химии. 1996. Т. 51, № 1. С. 6.
12. Поляк Э.А. Зависимость критической температуры перехода оксидных систем в сверхпроводящее состояние от условий протекания в них окислительно-восстановительных реакций // Журнал общ. химии. 2000. Т.70, № 5. С. 717.
13. Поляк Э.А. Состав оксидно-керамических материалов и критическая температура перехода их в сверхпроводящее состояние // Труды СвердНИИХиммаша/ Под ред. А.П.Хомякова. Екатеринбург, 1998. Вып. 5(69). С.114.
14. Titova S.G. Low temperature study of the crystal structure of high temperature superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  / S.G. Titova, V.F. Balakirev, L.N. Pal-Val, T.S. Jrvin //Czechoslovak Journal of Physics. 1996. V. 6, suppl. 53. P.1417.

\* \* \* \* \*