

УДК 544.252.4

А. С. Сонин¹, А. А. Сонин²

УПУЩЕННОЕ ОТКРЫТИЕ ПРОФЕССОРА А. Б. МЛОДЗЕЕВСКОГО

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова,
ул. Вавилова, д. 28, 119334 Москва, Россия

²Московский политехнический университет,
ул. Б. Семеновская, д. 38, 107023 Москва, Россия. E-mail: sonin_andrei@mail.ru

В статье кратко рассказывается о жизни и творчестве профессора А. Б. Млодзеевского. Особое внимание уделяется его работам по жидким кристаллам и описанию упущенной им возможности войти в историю науки в качестве исследователя, открывшего лиотропные мезофазы.

Ключевые слова: термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, мезофазы.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.92

А. С. Сонин¹, А. А. Сонин²

PROFESSOR A. B. MLODZEJEVSKY'S MISSED DISCOVERY

¹A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
28 Vavilova St, Moscow, 119334, Russia

²Moscow Polytechnic University, 38 B. Semyonovskaya St, Moscow, 107023, Russia.
E-mail: sonin_andrei@mail.ru

The article briefly describes the life and work of Professor A. B. Mlodzeyevsky. Particular attention is paid to his works on liquid crystals and description of his missed opportunity to enter the history of science as a researcher who discovered lyotropic mesophases.

Key words: thermotropic and lyotropic liquid crystals, mesophases.

Введение

История жидких кристаллов (мезофаз) полна драматических страниц [1]. Напомним, что после работ Ф. Рейнитцера и О. Лемана разгорелись жаркие споры – большинство химиков не признавало реальное существование жидких кристаллов, объясняя их свойства наличием примесей твердой фазы. Этому способствовал тот факт, что миелиновые формы – микроскопические структуры, присутствующие в большинстве жидких кристаллов, обладали двойным лучепреломлением.

По этому поводу возникла дискуссия между профессором Гейдельбергского университета Г. Квинке, который утверждал, что миелиновые формы – это гетерогенные системы, содержащие жидкость и твердые кристаллики, и профессором университета в Карлсруэ О. Леманом. Последний считал, что внутри миелиновых форм находятся жидкие кристаллы, в частности олеат калия. По классификации Лемана это – текущие кристаллы, такие как холестерилацетат и холестерилбензоат.

Таким образом, Леман фактически наблюдал в миелиновых формах образование лиотропных мезофаз, но он не понял их особой природы и свойств. Он первый, кто упустил открытие этого нового класса жидких кристаллов.

Вторым был профессор А. Б. Млодзеевский [2].

Биографический очерк

Анатолий Болеславович Млодзеевский (1883–1959), рис. 1, родился в профессорской семье. Его отец Болеслав Корнелиевич был профессором математики в Московском университете, а дед – Корнелий Яковлевич был там же профессором патологии и терапии.

Анатолий окончил знаменитую пятую гимназию и поступил на математическое отделение физико-математического факультета Московского университета, который с отличием окончил в 1906 г. Он был оставлен на факультете для подготовки к профессорскому званию по кафедре физики.

В 1917 году Млодзеевский становится приват-доцентом, а с 1923 г. до конца своей жизни – профессором Московского университета. В 1935 году он стал доктором физико-математических наук без защиты диссертации. На физическом факультете он читал курс общей физики, электродинамику, термодинамику, физику металлов, теорию

фаз, кристаллооптику и др. Он также был известен как блестящий мастер лекционных демонстраций по физике. Им написано несколько учебников по разным разделам физики.



Рис. 1. Анатолий Болеславович Млодзеевский (1883–1959)

Fig. 1. Anatoly Boleslavovich Mlodzeyevsky (1883–1959)

Свою педагогическую работу Млодзеевский всегда совмещал с научными исследованиями в различных областях физики. В основном он занимался физикой конденсированного состояния. Одним из ее разделов была физика жидких кристаллов.

Работы по жидким кристаллам

Работы по физике мезофаз, которые мы теперь рассмотрим подробно, были выполнены в 1912–1925 гг. в лаборатории Георгия Викторовича Вульфа, классика кристаллофизики, в Московском городском народном университете имени А. Л. Шанявского.

В 1913 году Млодзеевский опубликовал в «Журнале Русского физико-химического общества» и в немецком журнале «Zeitschrift für Kristallografie» статью «Наблюдения над текущими кристаллами олеиново-кислого аммония» [3, 4].

Вначале Млодзеевский получил олеат аммония нейтрализацией олеиновой кислоты раствором нашатыря. Выпавшие твердые кристаллы он растворял в спирте с водой и по мере испарения наблюдал образование текучих кристаллов в виде «кристаллических индивидуумов» Лемана – он назвал их «куколками» (рис. 2). Как оказалось, эти «ку-

колки» содержат оси 10-го и 14-го порядка, что несовместимо с симметрией пространственной решетки. Поэтому Млодзеевский сделал вывод, что олеат аммония не является кристаллом.

Твердые кристаллы образуются только при полном испарении спирта. Таким образом, при одной температуре сосуществуют твердые и текучие кристаллы. Раньше такого не наблюдалось – жидкие кристаллы образовывались только в результате плавления твердых кристаллов.

Затем Млодзеевский получил олеат аммония и другим способом. Он пропускал сухой газообразный аммиак через чистую безводную олеиновую

кислоту и не наблюдал при этом никаких текучих кристаллов – в осадок выпали только твердые кристаллы олеата аммония. При добавлении к ним безводного спирта текучие кристаллы также не образовывались.

Теперь самое главное: «Если же к безводному спиртовому раствору прибавить некоторое количество воды и дать испариться спирту, под микроскопом текучие кристаллы появляются в их обычном виде. При большом количестве воды появляются миелиновые формы. Таким образом, выясняется, что текучие кристаллы олеиново-кислого аммония не образуются в отсутствие воды» [3, с. 100].



Рис. 2. Микрофотография «куколок» в олеате аммония [3, 4]

Fig. 2. Microphotograph of "pupae" in ammonium oleate [3, 4]

Выводы Млодзеевский сформулировал следующим образом:

«1. Так называемые текучие кристаллы олеиново-кислого аммония могут образовываться при комнатной температуре в процессе испарения спиртового раствора соли, содержащего воду.

2. Упомянутые кристаллы могут образоваться только в присутствии воды или при достаточно высокой температуре.

3. При дальнейшем прибавлении воды к препарату, содержащему текучие кристаллы, появляются миелиновые формы, а также образования, по видимому, промежуточного вида.

4. Симметрия текучих кристаллов олеиново-кислого аммония не имеет ничего общего с симметрией кристаллов вообще.

5. Двойное преломление в текучих кристаллах олеиново-кислого аммония не стоит в определенной зависимости от их геометрических размеров.

6. Пластичность твердых кристаллов олеиново-кислого аммония не связана с разрушением пространственной решетки.

7. Описанные явления объясняются гораздо легче с точки зрения Квинке, чем с точки зрения Лемана; другими словами, есть основание отрицать существование текучих кристаллов олеиново-кислого аммония» [3, с. 101–102].

Таким образом, в этой работе Млодзеевский экспериментально показал, что текучие жидкие кристаллы образуются при растворении олеиново-кислого аммония в смеси воды и спирта.

Но он принял сторону Квинке и, как и Леман, упустил возможность стать первооткрывателем нового типа мезофаз – лиотропных жидких кристаллов.

Статьи Млодзеевского вызвали резкую критику Лемана [5]. Прежде всего, он высказал сомнения в чистоте экспериментов, проведенных Млодзеевским. Затем обратил внимание на то, что если существует жидкая оболочка вокруг твердых кристалликов олеата аммония, то действие аммиака должно разрушить ее, разрушая при этом и всю жидкокристаллическую фазу. Этого же в эксперименте Млодзеевского не происходило. Далее факт самопроизвольного возрастания двойного лучепреломления жидкокристаллической капли, который Млодзеевский трактовал как образование новых жидких кристаллов, Леман пытался объяснить формированием двух различных жидкокристаллических соединений – кристаллогидратов олеата аммония. Затем самопроизвольное изменение «куколки» в оптически изотропную каплю Леман объяснил псевдоизотропией, т. е. поворотом длинной оси «куколки» перпендикулярно препарату, когда на пути света остается круглое сечение оптической индикатрисы.

Как видно, возражения Лемана касаются в основном частных деталей. Его задача – посеять сомнения в корректности экспериментов и показать неоднозначность выводов из них. Что же касается существа дела, то Леман ни на минуту не сомневается в своей правоте.

Млодзеевский ответил на все возражения Лемана в статье, опубликованной в «Журнале Русского физико-химического общества» [6]. К чести Млодзеевского, нужно сказать, что он представил подробную методику получения безводного олеата аммония. На каждое возражение Лемана он ответил тоже весьма обстоятельно, но каких-либо новых экспериментальных доказательств своей точки зрения не привел.

Эта статья была опубликована в 1915 г. Предыдущие два года он не печатал работ по жидким кристаллам. По-видимому, это было связано с пересмотром его взглядов на сам факт существования мезофаз. Об этом говорит доклад, сделанный Млодзеевским 22 января 1917 г. на заседании Московского физического общества. Доклад назывался «К вопросу о природе анизотропных жидкостей». В связи с начавшейся революцией, гражданской войной, разрухой его публикация в «Трудах» Общества задержалась до 1922 г. [7].

Открывался доклад примечательной фразой: «В настоящее время все более и более выясняется,

что так называемые жидкие кристаллы некоторых веществ представляют собой особое состояние или особую фазу химически однородного тела» [7, с. 240].

Таким образом, Млодзеевский признал реальность существования термотропных жидких кристаллов. Но как только речь зашла об олеате аммония, то здесь Млодзеевский остался при своем прежнем мнении: «Текущие кристаллы олеиново-кислого аммония состоят из очень мелких кристаллических частиц этой соли, взвешенных в изотропной жидкости, под которой следует понимать олеиновую кислоту» [7, с. 242].

Но время шло, и, несмотря на сложную обстановку в России, Млодзеевский продолжал свои работы по жидким кристаллам [8–10]. В них он пытался показать, есть ли какая-то связь между жидкими кристаллами Лемана и коллоидными растворами Квинке. Он пришел к выводу, что между ними существует целый ряд промежуточных состояний, строительными элементами которых и в том, и в другом случаях являются анизотропические частицы. Одним из таких промежуточных состояний являются миелиновые формы.

«Таким образом, – писал Млодзеевский, – понятие «анизотропная жидкость» объединяет собой большое количество разнообразных случаев однородных и неоднородных жидкостей, связанных между собой постепенными переходами» [8, с. 33].

В последней своей работе [9] Млодзеевский подвел итог своим исследованиям олеата аммония. Вначале он изложил свою первоначальную точку зрения, основанную на гипотезе Квинке. Затем изложил свои новые исследования. Он смоделировал ситуацию, которая имела место в олеате аммония, используя раствор пятиоксида ванадия. При тех же концентрациях, которые использовал Млодзеевский, оптическая анизотропия такого раствора возникала только при внешних воздействиях, когда анизотропические частицы ориентируются потоком. Исходя из этого опыта, он теперь считал олеат аммония неоднородным в том смысле, что он содержит олеиновую кислоту и воду.

Заметим здесь, что, как выяснилось в 20-е гг. XX в., раствор пятиоксида ванадия – это типичный лиотропный неорганический жидкий кристалл, который в 90-е годы стали называть минеральным жидким кристаллом. Млодзеевский же работал с разбавленными растворами пятиоксида ванадия, которые не обладают жидкокристаллическими свойствами.

Заключение

Дальше события развивались уже без Млодзеевского. В 1913 году шведский химик Хакен Сандквист синтезировал новое соединение 10-бромфенантрен-3 или 6-сульфокислоту, которое в растворе обладало двойным лучепреломлением [10]. Он послал этот препарат Леману, тот подробно его исследовал, наблюдал все признаки жидкого кристалла, но сделал вывод, что в растворе образуются гидраты, которые в определенном интервале температур формируют капельно-жидкие кристаллы, такие как *n*-азоксианизол и холестерилбензоат [11].

Так во второй раз Леман упустил открытие лиотропных мезофаз. Их обнаружил и правильно охарактеризовал канадский химик Джеймс МакБейн на растворах мыл и олеата калия в 1925 г. Вот как он сам описывает свое открытие: «Мы нашли, что все растворы мыл высокой концентрации являются анизотропными (двупреломляющими «жидкими кристаллами», «мезоморфными»). Это свойство касается не только одной концентрации, оно распространяется на большой диапазон концентрации и даже на концентрированные растворы, содержащие соли» [12, с. 852].

Таким сложным, подчас драматическим, путем была достигнута истина – существование лиотропных жидких кристаллов, из которых мы с вами на 70 % состоим.

Список литературы / References

1. Сонин А. С. История открытия жидких кристаллов: драматические страницы // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2 : Химия*. 2002. Т. 43, № 2. С. 130–134. [Sonin A.S. History of liquid crystals discovery: dramatic pages. *Vestn. Moscow Univ. Ser. 2: Chem.*, 2002, **43** (2), 130–134. (in Russ.)].
2. Сонин А. С. Жидкие кристаллы: первые сто лет. *От открытия до Второй мировой войны*. М.: Ленанд, 2015. Кн. 1. 304 с. [Sonin A.S. Liquid crystals: the first hundred years. *From discovery to World War II*. М.: Lenand, 2015, **1**, 304 p. (in Russ.)].
3. Млодзеевский А. Наблюдения над текучими кристаллами олеиново-кислого аммония // *Журн. Русск. физ.-хим. общ. Ч.: Физика*. 1913. Т. 45, вып. 3. С. 91–102. [Mlodzeevsky A. Observations on fluid crystals of oleic acid ammonium. *ZRFCHO: Phys.*, 1913, **45** (3), 91–102. (in Russ.)].
4. Mlodziejowski A. Beobachtungen uber fließende Kristalle des Ammoniumoleate. *Ztech. Krist.* 1913. Bd. 52. S. 1–10. [Mlodziejowski A. Observations on flowing crystals of ammonium oleate. *Ztech. Krist.*, 1913, **52**, 1–10. (in German)].
5. Lehmann O. Die flüssigen Kristalle des Ammoniumoleate. Antwort an A. Mlodziejowski. *Ztech. Krist.*, 1913. Bd. 52. S. 592–601. [Lehmann O. Liquid crystals of ammonium oleate. Reply to A. Mlodziejowski. *Ztech. Krist.*, 1913, **52**, 592–601. (in German)].
6. Млодзеевский А. Б. Исследования над олеиново-кислым аммонием // *Журн. Русск. физ.-хим. общ. Ч.: Физика*. 1915. Т. 47, вып. 7. С. 471–478. [Mlodzeevsky A.B. Studies on oleic acid ammonium. *ZRFCHO: Phys.* 1915, **47** (7), 471–478. (in Russ.)].
7. Млодзеевский А. Б. К вопросу о природе анизотропных жидкостей // *Науч. изв. Физика*. 1922. № 3. С. 240–244. [Mlodzeevsky A.B. On the Nature of Anisotropic Liquids. *Nauch. Izv. Physics*. 1922, **3**, 240–244. (in Russ.)].
8. Млодзеевский А. Б. К вопросу о природе анизотропных жидкостей // *Сообщения о науч.-техн. работах в республике*. 1920. Вып. 3. С. 187. [Mlodzeevsky A.B. On the nature of anisotropic liquids. *On Scientific and Technical Works in the Republic*, 1920, **3**, 187. (in Russ.)].
9. Млодзеевский А. Б. Анизотропные жидкости в коллоидальном состоянии материи // *Труды Третьего съезда Рос. ассоц. физиков в Нижнем Новгороде*. Нижний Новгород, 1923. С. 32–33. [Mlodzeevsky A.B. Anisotropic fluids in colloidal state of matter. *Proceedings of the Third Congress of the Russian Association of Physicists in Nizhny Novgorod*. Nizhny Novgorod, 1923, 32–33.
10. Sandqvist H. Eine anisotrope Wasserlösung. *Ber. Dt. Chem. Ges.* 1916. Bd. 48. S. 2054–2055. [Sandqvist H. An anisotropic water solution. *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 1916, **48**, 2054–2055. (in German)].
11. Lehmann O. Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenantren-3-oder-6-sulfosaurenhydrate. *Ann. Phys.* 1918. Bd. 55. S. 81–102. [Lehmann O. Liquid crystals of 10-bromophenantrene-3-or-6-sulfosaurene hydrates. *Ann. Phys.* 1918, **55**, 81–102. (in German)].
12. McBain J.W., Longdon G.M. The equilibria underlying the soap-boiling processes. Pure sodium palmitate. *J. Chem. Soc.* 1925, **127**, 852–870.

Поступила 13.04.2021 г.

Received 13.04.2021

Принята 12.05.2021 г.

Accepted 12.05.2021