

Аркадий Искандерович Курамшин
Жизнь замечательных устройств



Текст предоставлен правообладателем
«Жизнь замечательных устройств»: АСТ; Москва; 2018
ISBN 978-5-17-107584-2

Аннотация

Как прославиться химику? Очень просто! В честь него могут быть названы открытая им реакция, новое вещество или даже реагент! Но если этого недостаточно, то у такого ученого есть и ещё один способ оставить память о себе: разработать посуду, прибор или другое устройство, которое будет называться его именем.

Через годы название этой посуды сократится просто до фамилии ученого – в лаборатории мы редко говорим «холодильник Либиха», «насадка Вюрца». Чаше можно услышать что-то типа: «А кто вюрца немытого в раковине бросил?» или: «Опять у либиха кто-то лапку отломал».

Героями этой книги стали устройства, созданные учеными в помощь своим исследованиям. Многие ли знают, кто такой Петри, чашку имени которого используют и химики, и микробиологи, а кто навскидку скажет, кто изобрёл такое устройство, как пипетка? Кого поминать добрым словом, когда мы закапываем себе в глаза капли?

Аркадий Курамшин

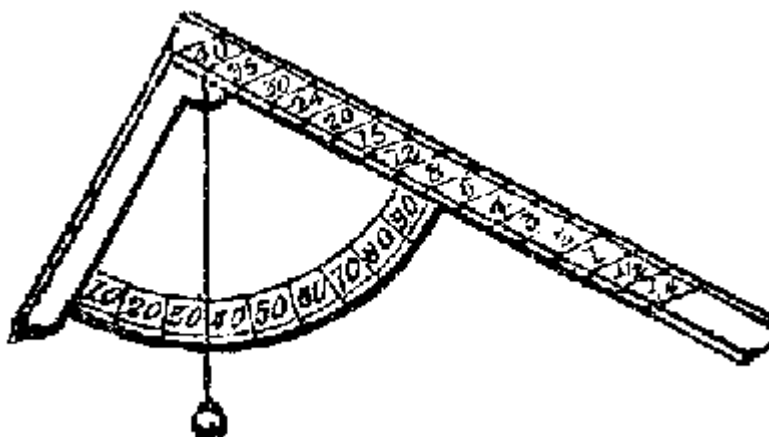
Жизнь замечательных устройств

© Аркадий Курамшин, текст, 2018

© Издательство АСТ, 2018

2018. Предисловие от автора

Как вписать своё имя в историю науки? Наиболее распространённый и знакомый вариант – сформулировать закон, правило или эффект, которое когда-то будет названо именем создателя. Законы Ньютона, теория Дарвина, Периодический закон Менделеева, теория Адама Смита. Следует признать, что химикам проще войти в историю, чем другим естествоиспытателям – у них есть больше возможностей.



В честь химика может быть названа открытая им реакция, и тогда она будет относиться к «именным» (только в русской версии Википедии перечислено 63 именных реакции, в англоязычной версии этой энциклопедии список именных реакций в разы больше, к тому же не стоит забывать, что Википедия не является источником истины в последней инстанции). Со школы многие помнят реакции Кучерова, Вагнера, Зинина и многие другие. Ещё один вариант: работать так, чтобы в честь тебя назвали впервые полученное или охарактеризованное тобою вещество или реагент – бертолетова соль, реактив Фелинга, реактив Чугаева и т. д.

Но во все времена для химиков был и ещё один способ оставить память о себе:

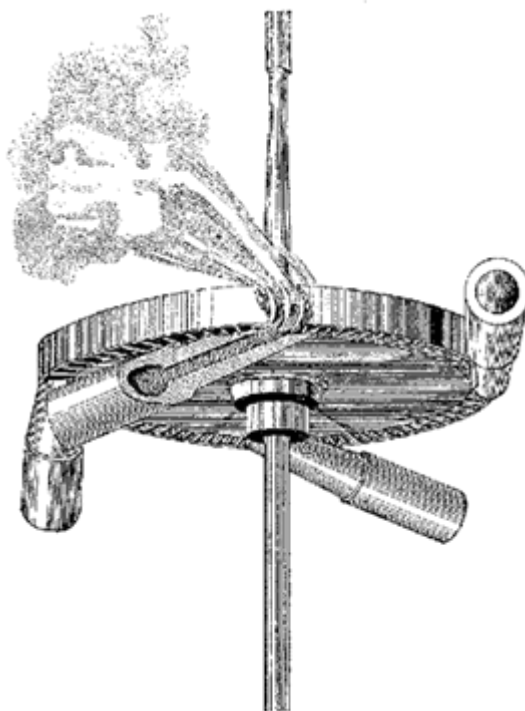
разработать посуду, прибор или другое устройство, которое либо при жизни, либо вскоре после смерти химика будет называться его именем, а к нашему времени название этой посуды сократится просто до фамилии ученого, которая будет использоваться уже не как имя собственное, а имя нарицательное. В лаборатории, общаясь друг с другом, химики редко говорят «холодильник Либиха», «насадка Вюрца». Чаще можно услышать что-то типа: «А кто вюрца немытого в раковине бросил?», или: «Опять у либиха кто-то лапку отломал».



Именно про такие устройства, а точнее про людей, изобретавших устройства, крепко связанные с их именем, и пойдёт речь в этой книге. На самом деле, многие ли знают, кто такой Петри, чашку имени которого используют и химики, и микробиологи, кто навскидку скажет, кто изобрёл такое устройство, как пипетка? А ведь пипетка – это не только научные лаборатории: огромное количество лекарственных препаратов в аптеках снабжены этим замечательным устройством. Кого вспоминать добрым словом, когда мы закапываем себе в глаза капли? Конечно, кроме создателей устройств и приборов будет немного рассказов и о химиках, не увековеченных в лабораторной посуде, но тут, как автор, я могу сказать, что, скажем, соль Цейзе или реактив Гриньяра – это устройства из атомов, теория химии Роберта Бойля тоже устройство – устройство (или обустройство) научного метода. Что поделать? Могу сказать классическое: «Я художник, я так вижу».

Героями этой книги преимущественно будут устройства, созданные зарубежными учеными, и продукты их трудов. Это тоже осознанное решение. Конечно, можно много рассказывать о наших соотечественниках, оставивших след в истории науки, одной истории Казанской химической школы, учеником и рядовым преподавателем которой я считаю себя, наберется на несколько томов. Но дело в том, что про наших ученых написано уже столько, что если я и напишу еще одну книгу про них, то от моей свечи на общем фоне светлее не станет – наших ученых мы знаем хорошо. Ученых же, работавших и работающих за границей России, – гораздо хуже (очень часто химиков XIX века в школьных учебниках и хрестоматиях для чтения по химии так вообще упоминают лишь в связи с тем, какую роль они сыграли в становлении Периодического закона Д. И. Менделеева или Теории

химического строения А. М. Бутлерова).

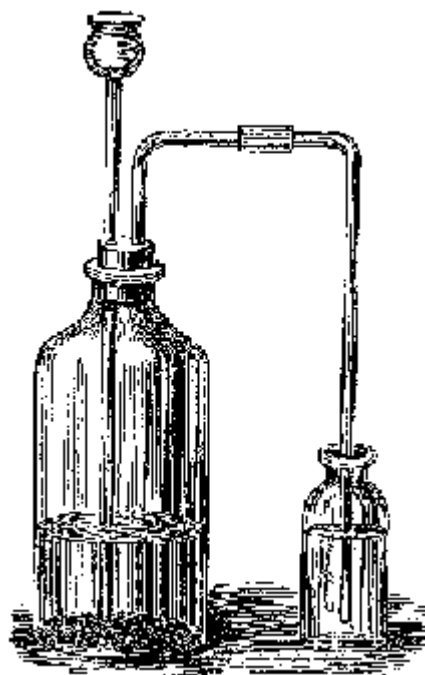


Однако границы в науке определяются не политической картой мира, а специализацией того или иного ученого. Наиболее известные творцы науки не соблюдали и этих границ – между химией и физикой, химией и биологией – ведь такое разделение наук условно. Роберт Бойль, ставший, по существу, первым человеком, обосновавшим необходимость применения научного метода в химии, больше известен нам как физик благодаря газовому закону Бойля-Мариотта, а, пожалуй, самую важную для химиков современности методику разделения сложной системы веществ разработал Михаил Цвет, который считал себя не химиком, а ботаником.

Ещё один отличительный момент – в отличие от ряда других изданий, в которых рассказывается только о победах и достижениях «отцов-основателей» химии, я старался показать, что они были реальными людьми, ошибались, иногда попадали в нелепые ситуации (например, один из химиков, уже ставший к 1914 году Нобелевским лауреатом, когда началась война, несколько месяцев прослужил капралом в линейной пехоте, ладно хоть в глубоком тылу, где он нес только караульную службу, не участвуя в боевых операциях).



Эта книга немного отличается от уже возможно знакомой читателю «Жизни замечательных веществ» и немного похожа на неё. Первое, и самое главное отличие состоит в том, что первая моя книга, опубликованная в издательстве АСТ, была по сути новеллизацией моих рассказов, которые можно было найти в сети и до издания книги: подавляющее большинство сюжетов было опубликовано в моих персональных блогах или написано и опубликовано в журнале «Химия и жизнь. XXI век». После предложения издать эти материалы под одной обложкой, я добавил в рукопись лишь три-четыре новых сюжета, которые, по моему мнению, добавляли логичности изложению. В этой книге всё по-другому – из полусотни рассказов про замечательные устройства и их создателей большая часть материала нигде ранее не публиковалась и написана специально для неё. Знакомыми читателю могут быть только пять-шесть сюжетов, написанных в течение 2016–2017 года опять же для журнала «Химия и жизнь. XXI век». К тому же, я располагал рассказы, соблюдая принцип историзма, – в хронологическом порядке от самых первых письменных упоминаний о химических приборах, химических методиках и химических концепциях до Нобелевской Премии по химии 2017 года. Конечно, это не детектив (хотя, как сказать, некоторые реально разворачивавшиеся события в истории химии закручены не менее авантюрно, чем в детективах), и читатель может знакомиться с каждой главой на свой вкус – с конца или середины. Тем не менее, я бы всё же рекомендовал читать по порядку: почти всех героев этой книги связывают незримые нити преемственности ученик-учитель, и, чтобы пройтись по этим нитям Ариадны, лучше начинать с начала пути.



Конечно, это не полные биографии учёных, но я считаю, что рассказы этой книги вполне позволяют получить представление о том, как и чьими стараниями развивалась химия с древних времён до наших дней. Если же читателя заинтересует кто-то из героев этой книги, более чем уверен – про каждого из них, кроме разве что героев последних десяти глав, уже написаны биографии в серии «Жизнь замечательных людей», название которой и воодушевляет меня на написание вот уже второй книги. Желаю читателям приятного чтения!

200-300. Хема Зосима. Панополитанского и баня Марии-Пророчицы

Откуда взялась химия? На этот вопрос довольно сложно ответить, поскольку правильный ответ на этот вопрос зависит от того, что подразумевается в вопросе.

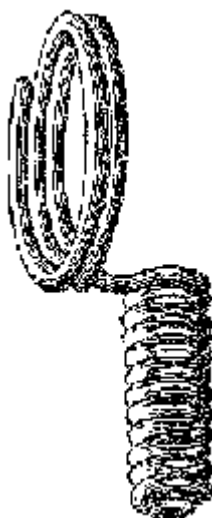
Если под началом химии мы имеем в виду первые химические процессы, то они стартовали где-то через 400 тысяч лет после начала Большого Горячего взрыва, когда условия молодой Вселенной позволили существовать атомам водорода (до этого процессы связывания электронов протонами и процессы ионизации находились в равновесии, и стабильные атомы не могли существовать). Атомы водорода стали вступать в процессы образования химических связей, образуя двухатомные молекулы H_2 и трёхатомные ионы H_3^+ , запустились химические процессы, и, можно сказать, химия началась.

Если мы захотим узнать, когда впервые химия появилась в жизни человека, то на этот вопрос относительно легко дать ответ: тогда, когда человек подружился с огнём. Дружба эта началась с того, что наши далёкие предки поняли: питаться пищей, приготовленной на огне, лучше, чем сырой. Для этого они стали заниматься самыми первыми химическими процессами – сперва готовкой пищи на «диких кострах», затем переносом огня в свое жилище и поддерживанием пламени в очаге, ну а потом – искусством разведения огня. Возможно, что и в те времена были те, кто утверждал, что огонь изгоняет из туши мамонта добрых духов, делая жареную мамонятину не такой полезной, как сырая, равно как и те, кто говорил о том, что батат, запеченный в углях «органического» лесного пожара вкуснее, чем такой же батат, запеченный в углях костра, зажжённого собственноручно человеком, но тогда их судьба была очень печальна, так как во время палеолита фраза «Не нравится – не ешь!» была равнозначна фразе «Умри от голода!».



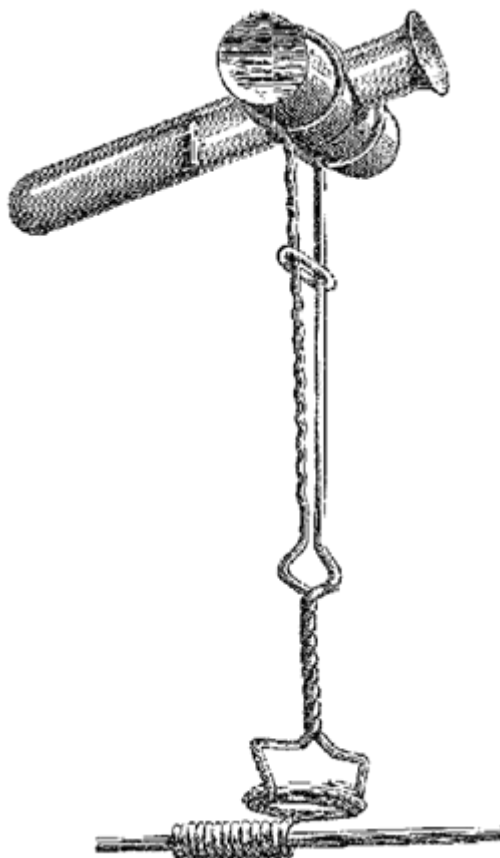
Роясь в источниках и хрониках, мы можем даже найти кандидата на роль «первого в мире химика», имя которого сохранила история. Кстати, правильнее было бы сказать «имя **которой** ». На месопотамской клинописной табличке, датируемой тринадцатым веком до нашей эры, упоминается некая Таппути Белатекалим, последнее слово – не фамилия и не имя рода, а должность – блюстительница женской половины царского дворца. В свободное от управления женской половиной дворца Таппути занималась химическими экспериментами в области парфюмерии. Судя по табличке, Таппути, нагревая, выделяла пахнущие экстракты цветов, смешивала разные эссенции, разбавляла полученные смеси водой в различных соотношениях, упорно и многократно повторяя все эти действия, пока результат не начинал её удовлетворять. Возможно, что рассказывающая про Таппути глиняная табличка является еще и первым документированным описанием того химического процесса, который мы сейчас называем «перегонка» – выделение экстрактов, для которого требуется первоначальное нагревание и последующее охлаждение паров.

Сложнее всего, как это ни странно, выяснить, кто первым придумал термин «химия», обозначая им уже привычную нам науку. Это обидно, особенно если вспомнить, что авторские права на термин «физика» принадлежат Аристотелю (хотя, конечно, наставник Александра Македонского и философ называл «физикой» далеко не то, что мы привыкли считать физикой сейчас), термин «биология» ввёл Жан-Батист шевалье де Ламарк.



Довольно часто можно встретить мысль о том, что слово «химия» – редукция слова «алхимия», попавшего в европейские языки из арабского **كيمياء** ('al-kīmiyā'). В какой-то

степени это верно – европейская алхимия расцвела буйным цветом на почве, подготовленной персидскими и арабскими алхимиками. Однако развитию ближневосточной алхимии предшествовало появление того, что мы называем «александрийской алхимией», которую, наверное, правильнее было бы назвать «ромейской химией»: первые попытки заниматься химией как наукой, а не как ритуалом, предпринимались не только в «научной столице» Византии – Александрии, но и других её городах, а «ал-» – арабский префикс, не несущий самостоятельного лексического значения (я использовал более нейтральное прилагательное «ромейский» по самоназванию граждан Восточного Рима – ромеев – сознательно, ибо так уж сложилось, что прилагательное «византийский» ассоциируется с интригами, кознями, и словосочетание «византийская химия» в таком случае может иметь отношения и к событиям, происходившим в химии или около неё уже после падения Восточной римской империи и, увы, даже к событиям, происходящим в химии в наше время). Таким образом, становление химии как науки, а не ритуализированного ремесла начинается на землях Византии, а первыми химиками, о которых имеется хоть какое-то упоминание в источниках того времени, можно считать представителей Александрийской алхимической (или ромейской химической) школы – Зосима Панополитанского и Марию-Пророчицу.



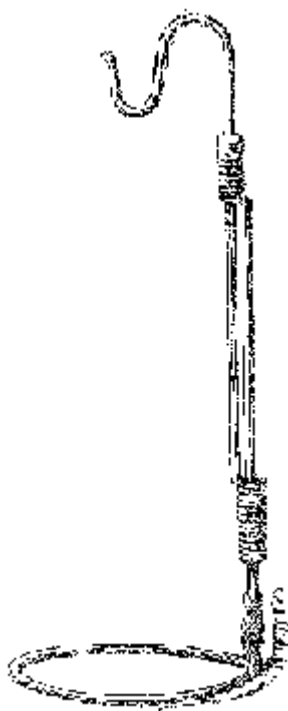
О жившем в более позднее время Зосиме Панополитанском известно больше. Этот философ родился в начале 4 века нашей эры в городе Панополис на территории Восточной римской империи (уже при жизни Зосима город Панополис был древним городом – он был построен еще во времена Верхнего Египта, тогда он носил имя Хент-мин и был столицей одной из египетских провинций-номов, сейчас это египетский город Ахмин). Зосим является автором самого первого руководства по практической химии, дошедшего до нас и в оригинале, и в переводах. Написанный на греческом языке труд назывался «Хирукмета» (по-гречески – сделанное руками). «Хирукмета» Зосима и более поздние работы еще четырёх десятков авторов, датируемые преимущественно 5-6 веком нашей эры, в 7-8 веке были объединены и растиражированы константинопольскими писцами в первую «коллективную

монографию» по химии, повлиявшую на развитие алхимии (в 7-8 веке – уже алхимии) и на Западе, и на Востоке. Сейчас фрагменты этой рукописи можно увидеть в музеях Парижа и Венеции.



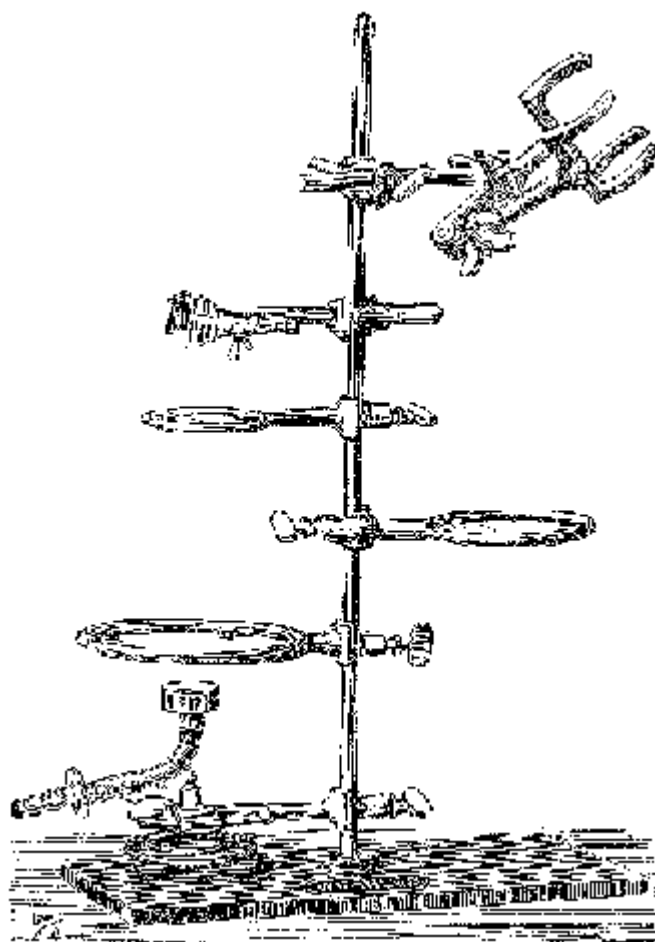
Арабские переводы «Хирикметы» и некоторых других трактатов Зосима были обнаружены в 1995 году в книге «Секреты мудрости» персидского алхимика Муайяда аль-Дин Абу Исмаил аль-Хусейн ибн Али аль-Туграи. К сожалению, при переводе некоторые фрагменты были утеряны (или сознательно опущены), из-за чего часть текста кажется нечитаемой и бессмысленной. Такое бывало, что алхимик, не желая полностью раскрывать все карты, доверял бумаге или пергаменту не все свои мысли, часть информации продолжая держать в голове (впрочем, такое происходит и сейчас: бывает, что методики химических экспериментов, описанные в научных журналах или патентных заявках, намеренно составляются авторами с опущением какой-либо детали, без которой воспроизведение такой методики не представляется возможным).

В дошедших до нас трудах Зосима описаны некоторые практические приемы: «фиксация» ртути (вероятно, изготовление ртутных амальгам), имитации золота и серебра. Именно в работах Зосима впервые в письменном виде формулируется идея о философском камне – гипотетическом веществе, способном превращать неблагородные металлы в совершенные – золото и серебро. Зосим описал ряд алхимических приборов, процесс образования ацетата свинца и указал на его сладкий вкус (хотя есть свидетельства, что ацетат свинца применялся в качестве консерванта и подсластителя еще тогда, когда Римская империя не распалась на восточную и западную).

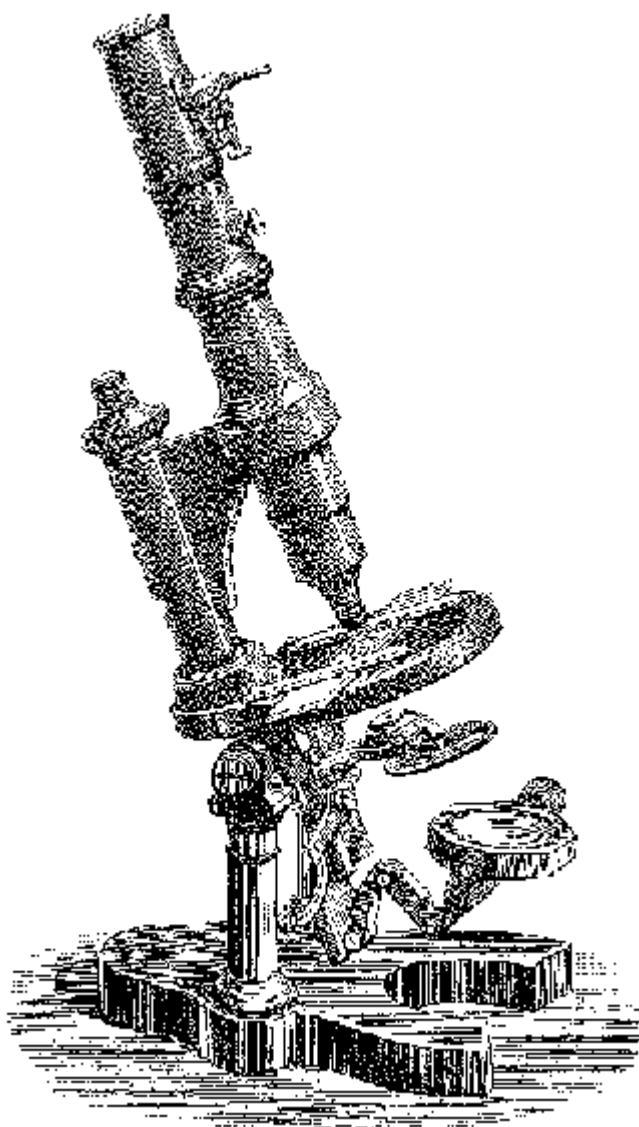


Но самое главное – именно в рукописях, копиях рукописей и переводах рукописей Зосима впервые встречается слово «хема», наиболее вероятно и ставшее впоследствии знакомой всем нам «химией» (сам Зосим употребляет «хема» в понимании «священного тайного искусства»). Зосим считал, что искусство «хема» было передано людям падшими ангелами, которые после изгнания Адама и Евы из Рая сходились с «дщерями человеческими» и, в награду за любовь, раскрывали им приёмы «тайного искусства» выплавки металлов, изготовления стекла и т. д. В другом тексте Зосим упоминает, что пишет «Хинокмету» как руководство для решения задач по «...*определению состава вод, движению, росту, соединению и разъединению твёрдых тел, извлечению духов из твёрдых тел и заключению духов в твёрдые тела...*», и хотя ни в сохранившихся рукописях на греческом, ни в переводах эти задачи и тайное знание «хема» не связываются между собой, вся дальнейшая логика развития алхимии как «тайного знания» позволяет специалистам по истории науки считать «хему» «химией», а Зосима Панополитанского – автором названия этой науки.

Из «Хинокметы» видно, что Зосим не считает себя первым носителем «тайного знания»: он многократно упоминает Гермеса Трисмегиста (Триждывеличайшего) – божество мудрости, надолго ставшее мистическим покровителем алхимиков – и довольно часто цитирует труды персонажа не божественного, а человеческого происхождения – Марии-Пророчицы, которой тоже не было чуждо желание постичь тайные знания. Мария-Пророчица, Мария-еврейка или Мария-Мириам – сестра Моисея – упоминается и в других письменных источниках, что, в отличие от Гермеса Триждывеличайшего, позволяет говорить о Марии, как о реально существовавшей исторической персоне.



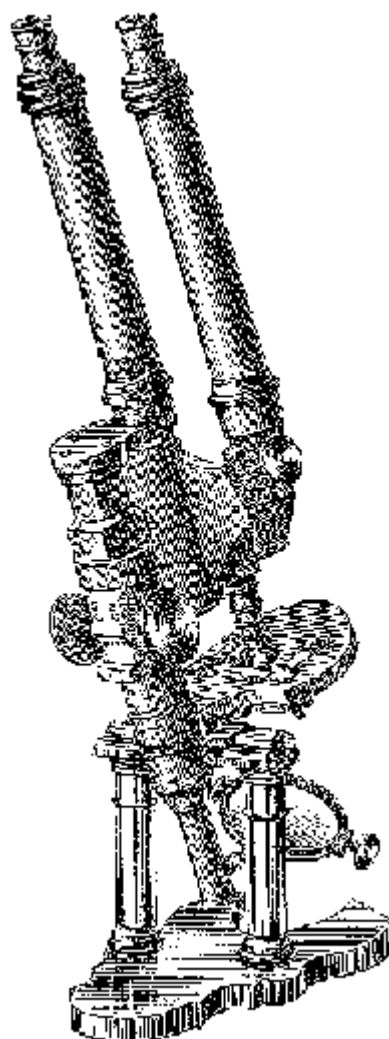
Точные даты её жизни неизвестны, наиболее вероятно, что она жила и работала на пару-тройку десятилетий ранее Зосима, возможно тоже на территории Египта, и, как и Зосим, была гречанкой или греко-египтянкой. Учитывая большую патриархатность иудейской культуры по сравнению с отношением к женщине в египетском или греческом обществе того времени, еврейское происхождение Марии маловероятно. Родственная связь Марии с ветхозаветным Моисеем абсолютно невероятна, но, как ни странно, именно эта деталь позволяет уверенно говорить о том, что Пророчица была реальным человеком: для искавших тайное знание в те времена и для алхимиков позже декларация родственных связей с библейскими персонажами или античными божествами было делом обычным – упоминание о наличии бога, полубога или пророка в родословной добавляло фигуре алхимика мистической значимости, подчеркивая, что тайное знание потому и называется тайным, что постичь его дано далеко не каждому.



В своём трактате Зосим приписывает Марии-Пророчице изобретение трех важных алхимических приборов, с некоторыми изменениями дошедших до наших времён. Первое изобретение – «*balneum mariae*» или «баня Марии» – представляло собой двойной контейнер с ножками, позволявшими поставить его на огонь костра или жаровни. Внешний контейнер заполняли водой, внутренний – материалом, который хотели нагреть, и, таким образом, тепло от источника нагрева (во времена Марии и Зосима таким источником могли быть только пламя или угли) нагревает воду, вода передаёт энергию нагреваемому материалу, который при этом не может нагреваться выше температуры кипения воды. Принципиальная схема бани Марии надолго пережила память об изобретательнице, и в настоящее время в лабораторной практике повсеместно применяются нагревательные бани, задача которых та же, что и у бани Марии – не допускать перегрева вещества. Конечно, костром в качестве источника тепла сейчас уже никто не пользуется, да и кроме воды в качестве теплоносителя применяются и другие вещества, но встретить фразу: «...нагревали на водяной/силиконовой/металлической бане...» можно в описании методологии огромного количества химических экспериментов. Изобретение Марии-Пророчицы можно встретить не только в лаборатории, но и на кухне – опять же, чтобы избежать перегрева продукта, приготовление некоторых блюд и многие рецепты домашнего консервирования рекомендуют (а иногда и требуют) нагрева на водяной бане.



Второе устройство, керотакис (греч. – *kerotakis*), было предназначено для нагрева веществ и для сбора паров. Оно представляло собой воздухонепроницаемый контейнер, верхняя часть которого была закрыта листом меди. При правильной подгонке деталей и при правильной работе все элементы керотакиса плотно прилегали друг к другу, не выпуская наружу пары нагреваемых в керотакисе веществ. Использование таких плотно запечатанных устройств в «ремесле Гермеса» в конечном итоге породило термин «герметично запечатанный». В 1879 году немецкий химик Франц фон Сокслет модифицировал устройство керотакиса, создав устройство для экстракции, которое сейчас мы знаем как «экстрактор Сокслета» или просто «Сокслет».

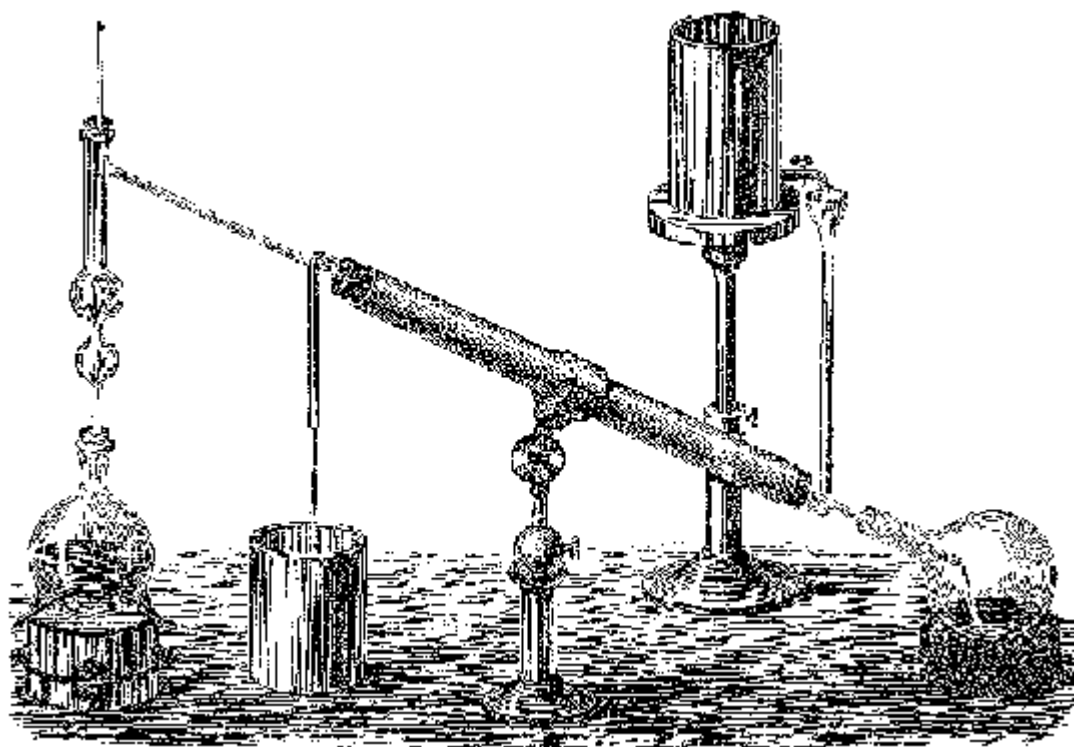


Третьим устройством, создание которого Зосим приписывает Марии, был трибикос (греч. – τριβικός) – своего рода перегонный аппарат с тремя отводами, который использовался для очистки жидких веществ с помощью перегонки. Зосим упоминал, что Мария и описывала наиболее оптимальный материал для отводов (медь или бронзу), и указывала на необходимость запечатывания сочленений между сосудом и отводами мучной пастой. Возможно, хотя прямых упоминаний об этом нет, а по рисункам алхимической посуды об этом судить сложно, отводы трибикоса располагались на различной высоте от слоя перегоняемой жидкости, что уже во времена ромейской химии позволяло проводить фракционную перегонку – через самый верхний отвод отгонялось самое легколетучее вещество, через нижний, самый близкий к источнику нагревания – то вещество, которое отличалось самой низкой летучестью. И баня Марии, и трибикос были существенным усовершенствованием (а может и изобретением) процесса разделения жидкостей с помощью перегонки-дистилляции, и послужили не только алхимикам и химикам для «...определения состава вод... », но и внесли свой вклад в разработку технологии крепких алкогольных напитков, известных сейчас под общим названием «бренди», получаемых в результате дистилляции виноградного вина, фруктовой или ягодной браги. В лаборатории в наше время потомком трибикоса Марии является трёхногая кобылка – лабораторный прибор с тремя отводами для соединения с колбами, в которые собирается перегоняемая жидкость.

1100. Список различных искусств пресвитера Теофила

Нередко в литературе, посвященной и просто истории, и истории науки, можно

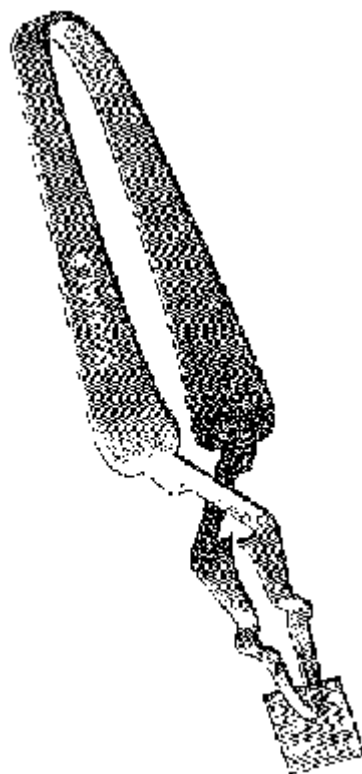
встретить рассуждения о том, что европейские алхимические трактаты, в особенности – рецепты изготовления пигментов, выплавки цветного стекла и других материалов для отделочно-декоративных работ, эпохи Средних веков не отличались, говоря современным языком, «научной новизной», а представляли собой либо копии и компиляции античных трактатов, либо переводы трудов персидских и арабских алхимиков.



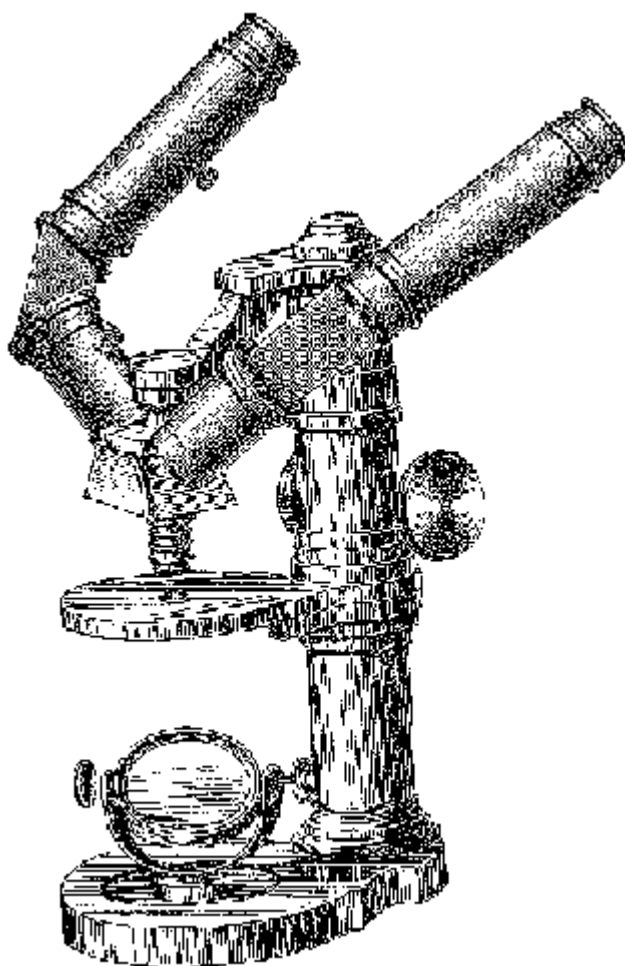
Отчасти это верно – во многом отношение грамотных людей средневековья к знаниям выразил Хорхе Бургосский из «Имени розы» Умберто Эко: «Всё... было сказано пророками, евангелистами, отцами и докторами... сказать больше нечего; лишь обдумывать, истолковывать, оберегать ». Многие из средневековых коллекций рецептов, из которых наиболее известны трактат девятого века *Mappae clavicula* (Рецепты крашения) и труд десятого века *De coloribus et artibus Romanorum* (Римское искусство красок и изображений), были списками более ранних источников, но Средние века не были эпохой исключительно копирования уже существовавших знаний. Более того, даже в раннее Средневековье находились люди, создававшие новое знание и описывавшие его в своих трудах. Таким трактатом можно назвать *Schedula diversarum artium* (Список различных искусств) пресвитера Теофила, который, в соответствии с мнением современных переводчиков и историков науки, написан на основе собственного опыта, наблюдений и общения с коллегами по ремеслу.



О пресвитере Теофиле известно немногим больше, чем о Зосиме Панополитанском и Марии-Пророчице. Доподлинно известно, что он жил на рубеже 11-го и 12-го веков и написал «Список...» в первое десятилетие двенадцатого века. По одной из версий Теофил был монахом-бенедиктинцем, жившим и работавшим в Хельмарсхаузенском монастыре (сейчас он расположен в пригороде немецкого города Бад-Карлсхафена, в земле Гессен), который во времена жизни Теофила был крупным центром прикладного искусства. По другой – псевдонимом «Пресвитер Теофил» воспользовался для своего труда средневековый художник, известный как Рогер из Хельмарсхаузена, сделавший росписи для Кёльнского собора и нескольких переносных алтарей, два из которых до наших дней сохранились в кафедральном соборе немецкого Падерборна (вполне возможно, что и средневековый художник в какой-то момент мог дать монашеские обеты и принять имя Теофил).



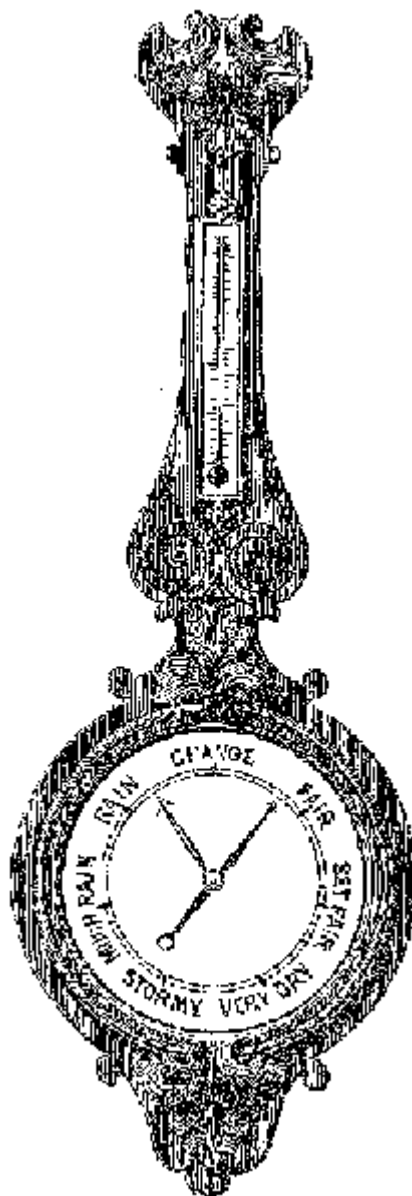
Трактат Теофила представляет собой подробный критический обзор прикладных искусств, содержащий ценные сведения о технике и технологии. Первая часть рукописи посвящена изготовлению и употреблению различных видов красок и чернил, которые могут применяться для иконописи, книжной графики, росписи стен и т. д. Вторая часть трактата описывает стеклодувное дело, получение цветного стекла и роспись по стеклу. Третий раздел «Списка...» имеет меньшее отношение к алхимии и прикладной химии, но не менее интересен с точки зрения искусств и ремёсел – он посвящен некоторым видам ювелирных работ, а также созданию музыкальных инструментов – духовых органов. Древнейшая рукописная копия книги Теофила была обнаружена в 1774 году в вольфенбюттельской библиотеке, чуть позже еще одна рукописная копия была найдена в Вене. После находки труд Теофила был переведён с латыни на ряд новоевропейских языков.



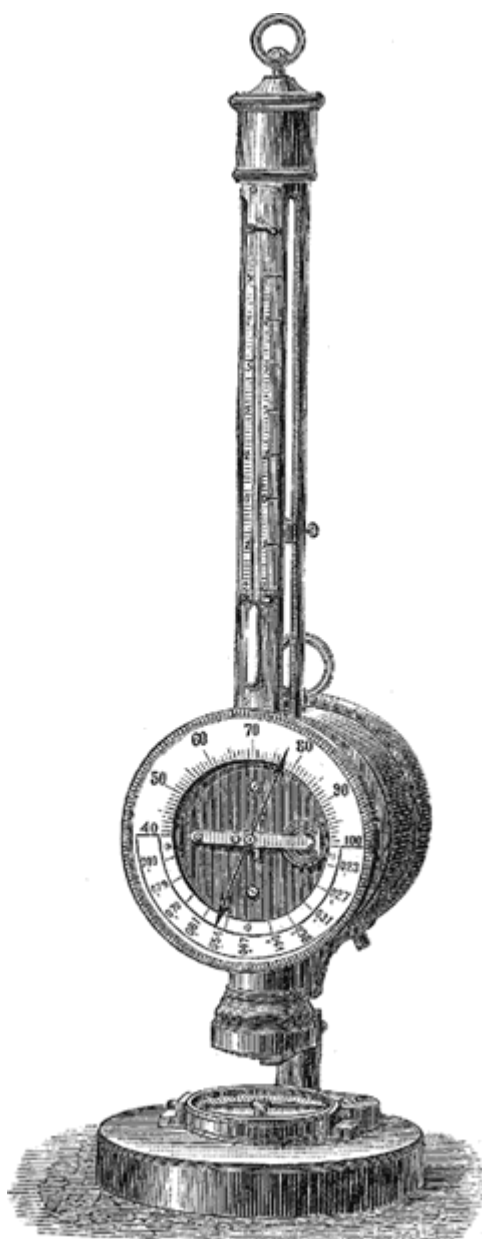
Трактат Теофила нельзя в полной мере назвать алхимическим трактатом: европейские алхимики со времен появления слово «*хема*» продолжали искать тайное знание и, не стремясь делать знание менее тайным, записывали свои наблюдения так, чтобы их нельзя было бы просто взять и воспроизвести, упуская некоторые детали, пользуясь языком, понятным лишь посвященным – обычный алхимический трактат ни в коей степени не годился на роль практического руководства. Трактат Теофила – именно практическое руководство с подробными инструкциями по работе со стеклом или пигментами, и эти инструкции понятны всем, кто мог их прочитать. С точки зрения классических алхимических и мистических учений «Список...» Теофила мог считаться очень приземленным трудом, но именно эта его «приземленность» и была достоинством трактата, которая позволила ему оставаться «технологическим регламентом» для художников – кроме вдохновения и техники живописи художникам нужны краски. Но в средневековой Европе (как, впрочем, и в других частях света до Промышленной революции) не было специализированных магазинов, продающих краски труженикам кисти и мольберта, поэтому любой деятель изобразительного искусства до определенной исторической эпохи владел ремеслом приготовления пигментов, связующих, морилок и лаков, а все это требовало если не владения химическими знаниями, то уж точно владения техникой химического эксперимента.

Маленький пример – рецепт приготовления искусственной киновари (синтетического сульфида ртути(II)), изложенный Теофилом, мог быть написан только человеком, который сам получал красный неорганический ртутьсодержащий пигмент из ртути и серы, ну или хотя бы неоднократно наблюдал за его получением. Теофил подробно объясняет, как смешивать ртуть с серой, как и сколько нагревать эту смесь до получения красного вещества. Описание Теофила вполне можно было бы включить в современное издание руководства по синтезу неорганических соединений, если бы не одна вещь – в рецепте приводится

неправильное соотношение масс ртути и серы. Одна весовая часть серы на две весовые части ртути, предложенная в рецепте Теофила – это слишком много серы. Сейчас любой восьмиклассник, освоив на химии тему «Расчеты по уравнениям химических реакций», может посчитать, что для получения сульфида серы HgS на одну весовую часть серы в идеале должно приходиться 6.25 весовых частей ртути. Конечно, во времена Теофила не было того, что позволяет восьмикласснику находить это соотношение – ни химии в школьной программе, ни общеобразовательных школ, ни понятия о химических уравнениях и атомных массах, поэтому теоретически определить правильное количественное соотношение он, естественно, не мог. Тем не менее, критерием истины во все времена являлась практика, и, анализируя результаты эксперимента, вполне можно было понять, что с рекомендованным Теофилом соотношением что-то идёт не так, поскольку избыток непрореагировавшей серы, особенно такой избыток, можно было бы заметить невооружённым глазом, что наверняка и наблюдалось. Почему же Теофил рекомендует коллегам неправильное соотношение? Вероятно, причина этого в том, что Теофил, как и многие его предшественники, современники и потомки, не смог преодолеть мнение авторитета – арабского алхимика Джабира ибн Хайяна (известного в Европе как Гебер). Дело в том, что весовое соотношение серы и ртути 1:2 – не что иное, как рецепт Гебера, описывающий трансмутацию серы и ртути в золото.



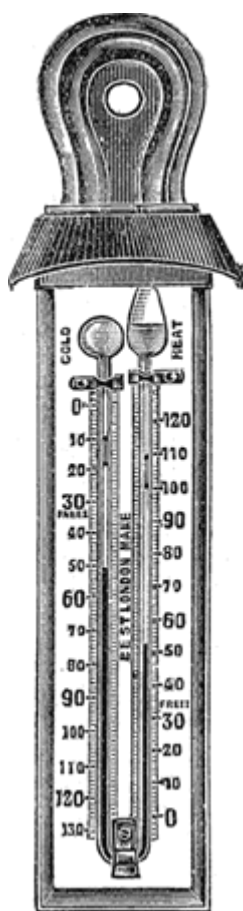
Гебер считал, что все металлы состоят из олицетворяющей мужское начало серы и бывшей символом женского начала ртути: «...сын мой, сера – их отец. А еще ты должен знать: Всем им ртуть – родная мать... », но только в золоте сера и ртуть объединяются в идеальной чистоте и идеальном соотношении. Это, равно как и красный цвет, придавало и натуральной, и синтетической киновари уникальный статус – золотом, конечно, считать её было нельзя, поскольку люди прекрасно знали, как выглядит золото. Тем не менее, естественно, никто не видел философский камень, и не знал, на что он похож, поэтому красный сульфид ртути в традиции ближневосточной и европейской алхимии стал считаться философским камнем. Да, да – тем самым философским камнем, способным управлять трансмутацией металлов. Традиция отождествления символа и предмета сыграла с киноварью интересную шутку – идеально придуманные Гебером пропорции объединения отца и матери металлов как нельзя лучше подходили на роль «счастливого алхимического брака», детищем которого был философский камень. Дальше – больше. Может быть, алхимики, первыми смешивавшие ртуть с серой и получавшие киноварь, и считали, что в их руках тот самый философский камень, но, поскольку (несмотря на многочисленные попытки) нам не известно ни одной удачной попытки применения природной ли, синтетической ли киновари для обращения металлов в золото, киноварь стали считать не самым философским камнем, а его «материальной проекцией». Совершенствуя теорию Гебера и объясняя невозможность получения золота или философского камня из серы и ртути, персидский философ Али ибн Сина (Авиценна) предложил, что металлы состоят не из той серы, которая жёлтый порошок – желчь вулкана, и не той ртути, которая «жидкое серебро» и которая, кстати, была одним из семи металлов, связанных с семью планетами, а из Философской серы и Философской ртути – высокочистых и идеальных. Авиценна считал, что Философские первоэлементы можно получить, тщательно очистив обычные серу и ртуть, взяв эти очищенные до Философского состояния материалы, и из них все же получить золото или философский камень, а неудачи в трансмутации связаны просто с тем, что никто еще не довёл ртуть и серу до Философского состояния. Таким образом, ртуть и сера, с которыми работали Гебер, Авиценна, Теофил и другие алхимики, были материальной проекцией «идеальных» ртути и серы, а продукт их взаимодействия – киноварь – материальной проекцией философского камня (кстати, хотя Авиценна говорил, что получить из обычных серы и ртути золото нельзя, его менее щепетильные современники в своих трактатах приводили «настоящие» способы получения золота). Примерно такую же аргументацию, как и у Авиценны, приводил в своем «Алхимическом своде» Альберт Великий – он тоже считал философскую ртуть и философскую серу не абстракциями, а тем, что может быть получено путём тщательной очистки.



Изучающие наследие алхимиков учёные, переводя и интерпретируя их трактаты, говорят, что по контексту зачастую сложно определить, о какой сере идет разговор – о философской или обычной, хотя понятно, что любой алхимик понимал разницу между идеальной серой и серой обычной настолько же хорошо, насколько современный химик различает серу – простое вещество и серу – химический элемент. Увы, но без атомно-молекулярной теории безусловное экспериментальное мастерство алхимиков в ряде случаев расходовалось впустую – обречённые на неудачу попытки трансмутации продолжались до 17 века.

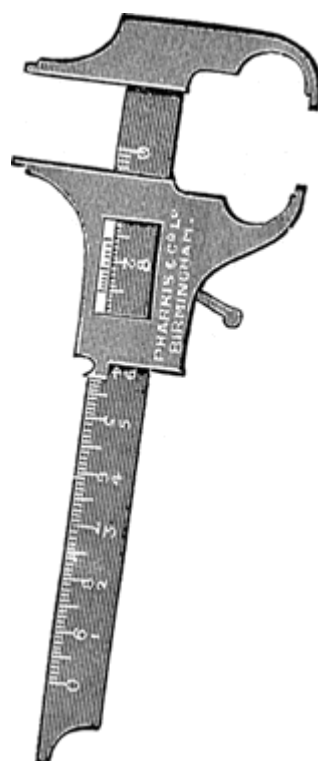
1300-1600. Алхимические танцы драконов

Хотя алхимики и пытались постичь природу вещей, разработав в свое время привычные для нас лабораторные методы работы с веществами, очень часто и очень многие из служителей Гермеса Триждывеличайшего целью всей своей жизни считали разработку методов трансмутации металлов в золото и создание философского камня.

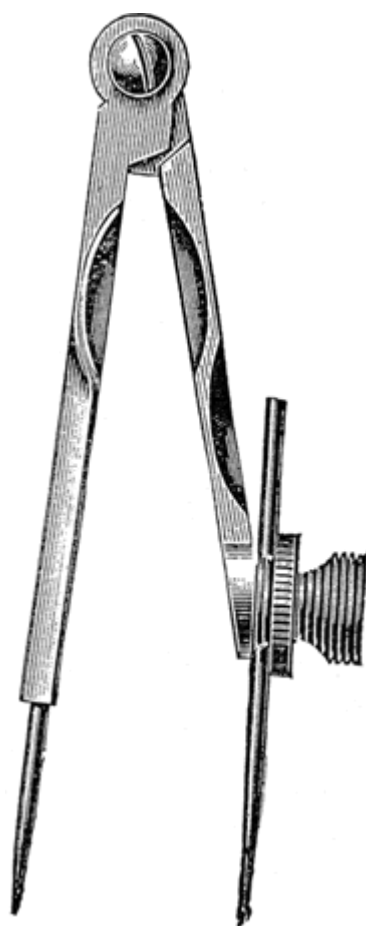


Безусловно, такой подход к постановке исследовательских задач не смог не создать им не самую идеальную репутацию. В восемнадцатом веке, когда алхимия потеряла префикс и стала химией, химики, вероятно, чтобы откреститься от «проклятого прошлого», пустили в оборот живущие и по настоящее время легенды, в которых алхимики выставались шарлатанами, обманщиками, занимавшимися оккультизмом и сомнительными способами получения дохода. Эти легенды, в свою очередь, привели к тому, что, начиная с восемнадцатого века, алхимию стали воспринимать как лженауку, помеху, которая не давала развиваться «настоящей химии», причем под «настоящей химией» с того же 18-го века каждый век подразумевалась химия, современная веку текущему.

Тем не менее, четыре или пять десятков лет назад специалисты по истории науки вновь обратили внимание на «благородное искусство» алхимии, пытаясь оценить непредвзято и свежим взглядом то, какое влияние алхимические практики оказали на интеллектуальное и культурное развитие Европы средневековой и, конечно, современного мира. Результатом исследований стало переосмысление отношения к алхимии и замена многих легенд и мифов на более достоверную информацию и более аргументированные обобщения.



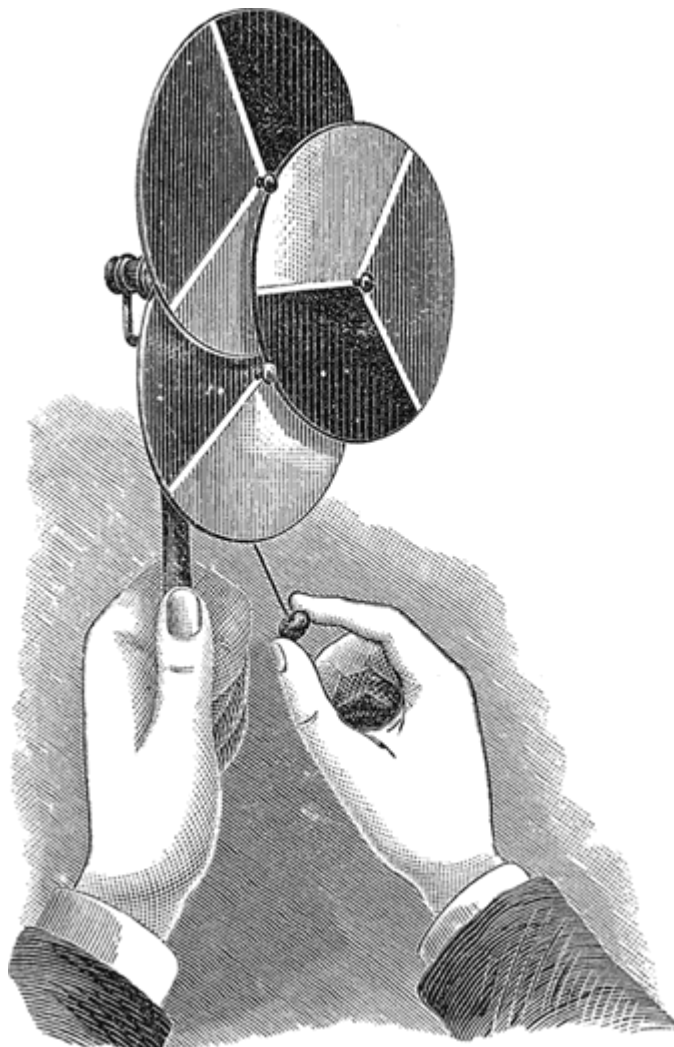
Да, конечно, никто не спорит, что было время, когда ловкий человек, выдавая себя за адепта тайного искусства (или просто адепт тайного искусства, стремящийся получить побольше золота, но не путем трансмутации), одетый в мистическое одеяние, делаая непонятные пассы руками и бормоча под нос непонятные слова, обещал какому-нибудь блистательному владетельному пфальцграфу философский камень или эликсир вечной молодости, взамен прося сущую мелочь – кошель (ну или мешок) золота. Это существовало тогда, но разве это исчезло по прошествии времен? Непонятные слова и загадочные пассы руками сохранились и дополнились презентациями, халат и колпак, расшитый звездами, сменились на белый лабораторный халат, вместо эликсира вечной молодости можно упомянуть, скажем, «графеновые фильтры для очистки воды от радиоактивных металлов», да и современные бароны, маркизы и блистательные пфальцграфы, как и века назад, временами бывают готовы заплатить за продукт, полученный с помощью «тайного знания», налогами, собранными в своих вотчинах.



Да, действительно, одной из главных целей алхимии был поиск способов трансмутации металлов в золото. Этот традиционный для алхимии квест появился в первых веках нашей эры в перенявшем греческую и римскую культуры Египте, поиски рецепта трансмутации продолжились в Средние века и в христианских, и в исламских королевствах, но вот основной и единственной задачей алхимии обращение металлов в золото стало рассматриваться, как это не удивительно, во времена научной революции шестнадцатого-семнадцатого веков. Однако не трансмутация единая интересовала алхимиков – в процессе своих поисков алхимики выдвигали многочисленные и сложные теории строения всего сущего, основанные на результатах наблюдения процессов как естественным образом протекавших в природе, так и результатов собственных экспериментов. Большинство этих теорий (если не все) в конечном итоге были опровергнуты, но именно они в конечном итоге послужили становлению того, что мы сейчас называем «научный метод» – доказательство своей аргументации с помощью фактов, а не ссылок на авторитеты и числа «лайков» на странице учёного в социальной сети.

Одной из главных ошибок алхимиков было то, что они считали металлы не простыми веществами, а соединениями. В принципе, такую логику можно понять: с бронзового века люди представляли, что при «соединении» металлов меди и олова получается третий металл с принципиально отличными и от меди, и от олова свойствами – собственно бронза. Алхимики считали, что все металлы состоят из двух или трёх фундаментальных элементов, скомбинированных в различном соотношении, имеющих различную степень чистоты и даже размер частиц. Исходя из этого, представлялось, что человек, достигший вершины мастерства в алхимическом ремесле, может изменять соотношение этих элементарных компонентов «вручную», превращая один металл в другой. Таким способом, изменяя состав материалов, алхимики пытались «улучшить» то, что делает природа, получив в лаборатории более ценные и более эффективные для решения определенных задач материалы, стартуя исходя из природного сырья. Но, внимание – точно также сейчас работают и химики,

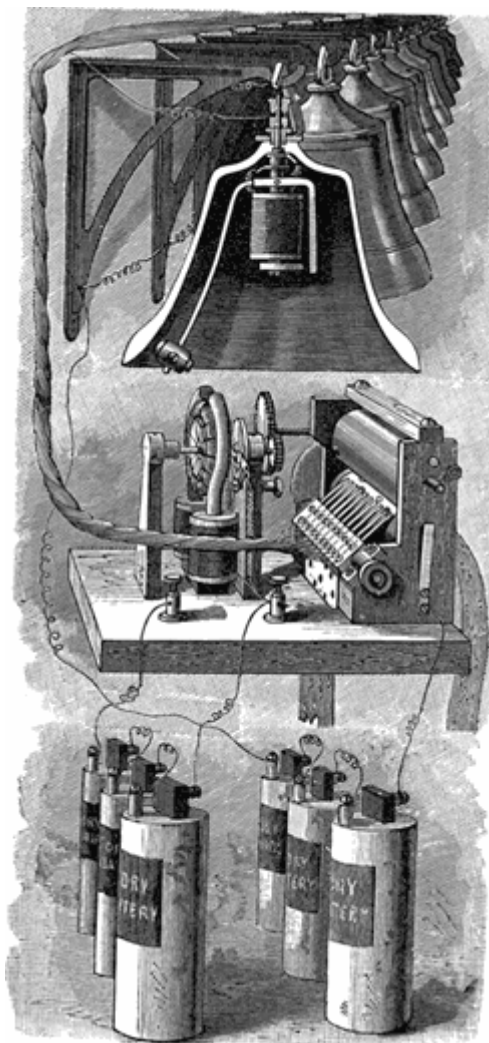
которые используют сырьё живой и неживой природы для получения новых соединений и материалов с уникальным составом, строениями и свойствами. Исходя из этого, можно ли считать современных химиков наследниками алхимиков, но уже в плане положительной коннотации алхимии? Опять же – вполне можно.



Практические подходы к трансмутации металлов в золото у разных алхимиков и разных алхимических школ были разные. Одни разрабатывали методы для анализа металлов и их очистки, другие были более сосредоточены на создании «волшебного катализатора трансмутации» – философского камня. Считалось, что истинный философский камень превратит расправленный металл в золото за какие-то мгновения. Естественно, что история сохранила немало заявлений алхимиков о том, что им удалось преуспеть в создании философского камня и обратить свинец в золото. По странной иронии судьбы, одним из людей, уверенно утверждавших о том, что он лично получил золото путём трансмутации, был учёный, имя которого мы связываем с появлением границы между алхимией и химией, учёный, положивший начало химии как науки – Роберт Бойль (1627–1691).

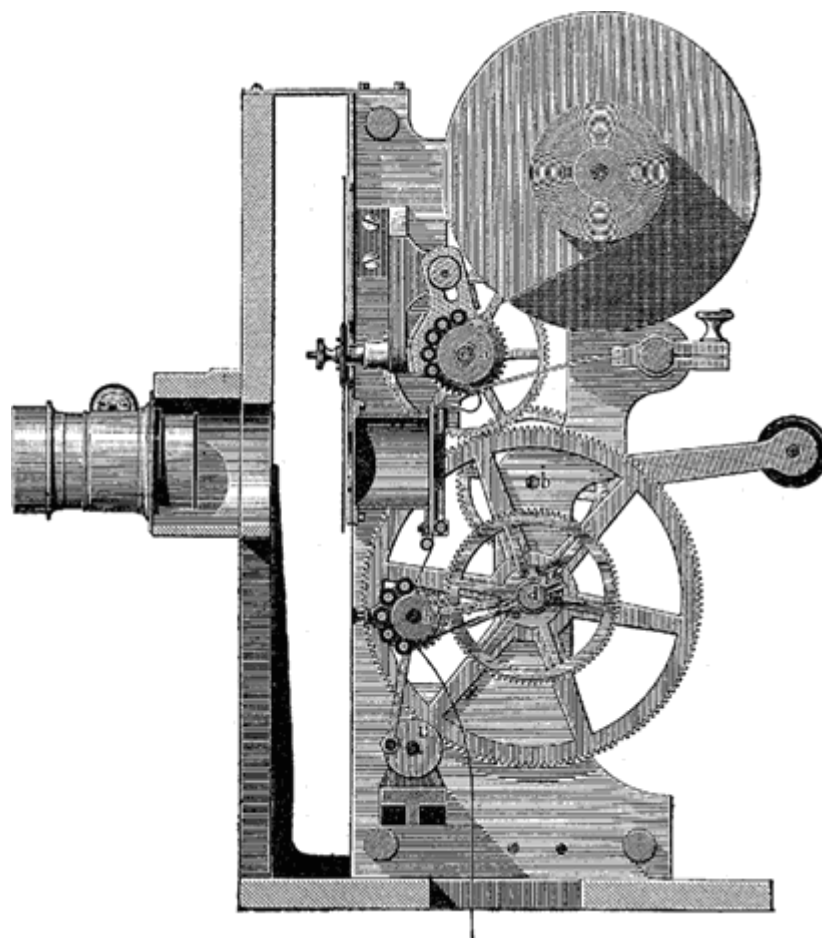
Бойль заявлял, что наблюдал трансмутацию свинца в золото трижды, причём не просто наблюдал, а во всех случаях проанализировал «синтезированное» золото, и результаты анализа убедили его в своей правоте. Бойль предполагал, что смог найти секрет философского камня и был настолько уверен в своих трансмутационных успехах, что в 1689 году добился от Британского парламента отмены введенного еще в 1404 году королем Генрихом IV билля о запрете получения золота с помощью трансмутации. Вряд ли в начале пятнадцатого века родоначальник королевской династии Ланкастеров ограничил направление работ алхимиков, понимая тщетность их усилий и заботясь о том, чтобы его

поданные не попали на крючок мошенников. Скорее всего, что король Англии понимал азы экономики и решил подстраховать себя, казну и государство от возможности появления источников дешёвого золота, которые не были бы подконтрольны короне или хотя бы парламенту. Что же касается того, что же за процесс на самом деле наблюдал, и что анализировал Роберт Бойль, приходится признать, что, наверное, это одна из самых серьёзных интриг в истории химии, да и в целом науки.



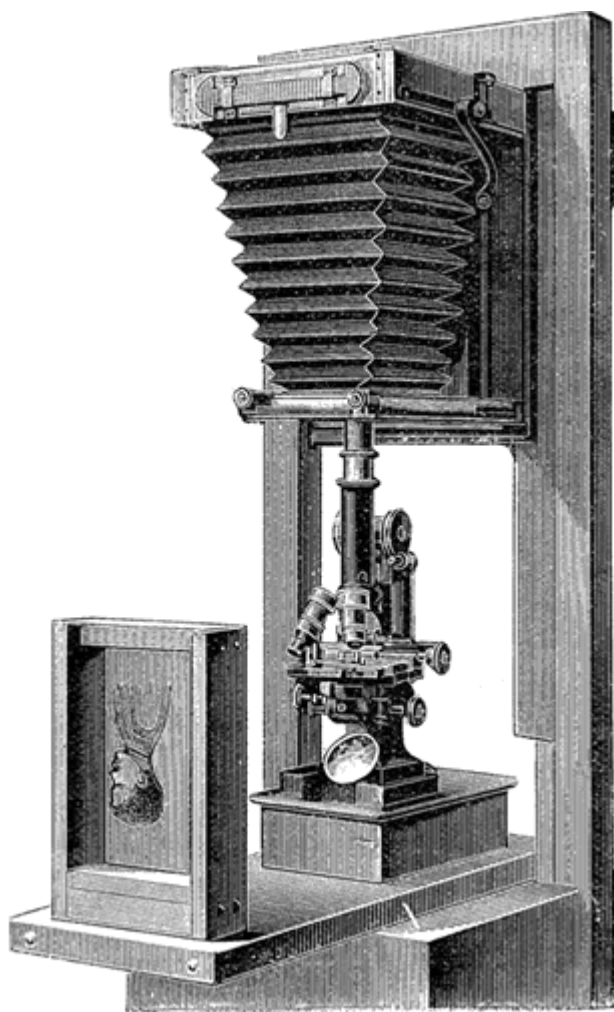
Следует признать, что в поисках философского камня алхимики смогли разработать немало методик эксперимента и инструментов, которые (пусть и с некоторыми вариациями) дошли до наших дней. Так, практически путём алхимикам удалось установить, что в процессе реакции происходит изменение веса ингредиентов, и это эмпирическое наблюдение опровергало учение Аристотеля, в те годы являвшееся основой научного знания. Находка позволила многим алхимикам средневековья следить за процессом, измеряя изменения веса реагирующих веществ. Особенно это было полезно, когда не получалось следить за процессом, используя органы чувств.

Так, в записях, датированных 1350-ми годами, монах-францисканец Жан де Рокетеллад уверял, что при возгонке ртути из смеси солей, в её состав переходит некая содержащаяся в солях «невидимая сущность», поскольку возгоняющаяся «ртуть» не только «белее снега», но и весит больше, чем ртуть, взятая для опыта. Кажется, что по записям де Рокетеллада, современный химик безо всяких проблем может сделать вывод о том, что алхимик-францисканец получил хлорид ртути, однако есть небольшая проблема – в качестве упомянутых алхимиком солей, с которыми проводилась возгонка ртути, в тексте фигурируют витриол (сульфат меди) и нитре (нитрат калия, он же поташ), но не хлориды.

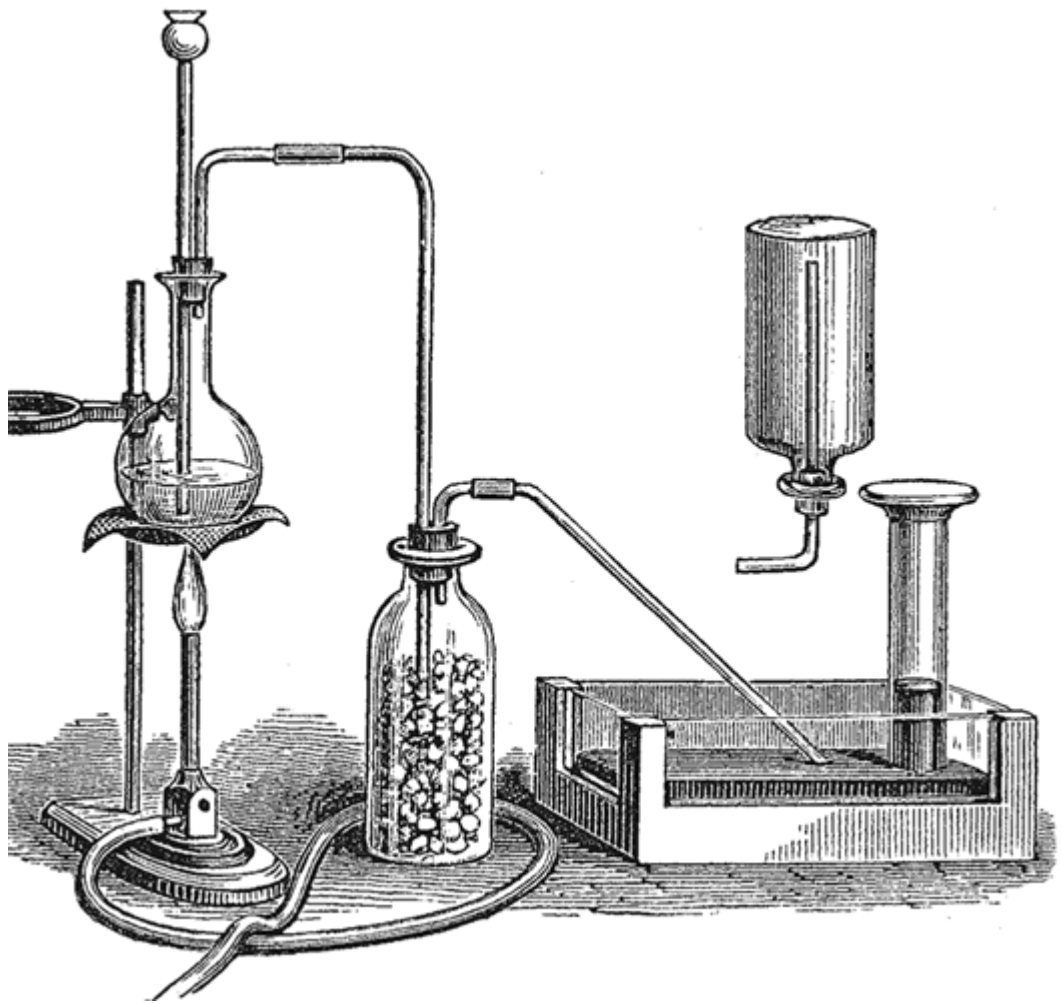


Как же отсутствие хлоридов в исходной смеси позволило де Рокетелладу получить то, что без всяких сомнений является хлоридом ртути? Одной из возможных причин была недостаточная чистота поташа, и в нём содержалось определённое количество хлорида. Вторым, возможно даже более вероятным объяснением является то, что брат-алхимик намеренно не упомянул об одном, причём ключевом компоненте своей смеси. В конце концов, францисканец, как и многие его современники, считал, что возгонка ртути представляет собой первый этап получения философского камня. Любопытно, что философский камень был нужен де Рокетелладу не для трансмутации: в те времена (как, впрочем, и в нынешние) регулярно появлялась информация о близком Конце Света. Сейчас до нас доводят различные сценарии будущего апокалипсиса – потоп, засуха, падение метеорита, пришествие планеты Нибиру или захват Земли разумными ящерами, а вот в 14 веке эти сценарии не отличались разнообразием, сводясь к конечному итогу к пришествию Антихриста. Францисканцы видели свою миссию в защите добрых христиан от козней Неназываемого, и многие алхимики, бывшие по совместительству монахами ордена святого Франциска, полагали, что философский камень и есть то самое супероружие, которое позволит восстановить равновесие и покарать адептов тёмной стороны силы. Отсюда и записи с опущенными деталями экспериментальной техники: алхимики полагали, что по их записям кто-то может воспроизвести удачный рецепт (для францисканцев эти кто-то были служители Антихриста) и воспользоваться им. Конечно, столь возвышенная мотивация путать записи в личном лабораторном журнале была не у всех алхимиков. Большинство рассматривали философский камень чисто утилитарно – не как супероружие, а как катализатор трансмутации, но это не мешало им не доверять пергаменту ключевые рецепты своих успешных экспериментов: в конце концов, то, что мы сейчас называем промышленным шпионажем, появилось задолго до промышленной революции. К сожалению, традиции алхимиков шифровать свои рецепты, попутно что-то недоговаривая,

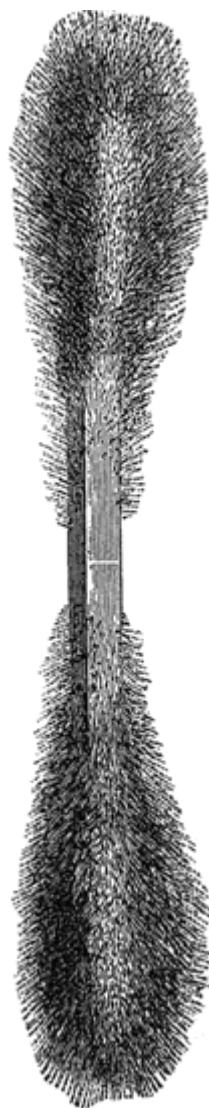
сейчас очень сильно осложняют понимание того, что же на самом деле смешивали алхимики в своих виалах, и что же они при этом получали.



В своих записях алхимики беззастенчиво применяли коды, загадки и использовали язык аллегорий – всё это позволяло им сохранить в тайне детали своего ремесла от непосвященных читателей. Очень редко в алхимических текстах можно встретить упоминание веществ под их настоящими названиями (естественно, что названиями, присущими той эпохе), вместо этого алхимиками были изобретены кодовые имена – метафоры, описывающие физические или химические свойства веществ: прожорливый волк (вещество, вызывающее коррозию), орёл (летучее вещество), король (драгоценный материал), распущенная блудница (вещество, которое легко реагирует со многими другими материалами) и так далее. Некоторые из алхимиков шли дальше, делая всех этих волков, королей, орлов и блудниц героями аллегорических рассказов, в которых шифровалось описание экспериментов. К таким рассказам, например, относится один из самых популярных алхимических текстов, написанный Эйренаэусом Филалетесом (скромно взятый псевдоним переводится как «Мирный любитель истины»). Сэр Исаак Ньютон учился алхимии по трудам Филалетеса и, возможно, вывел свои собственные теории о строении материи, находясь под их влиянием. В качестве руководства по практическому занятию алхимией Ньютон должен был читать у Филалетеса следующее:



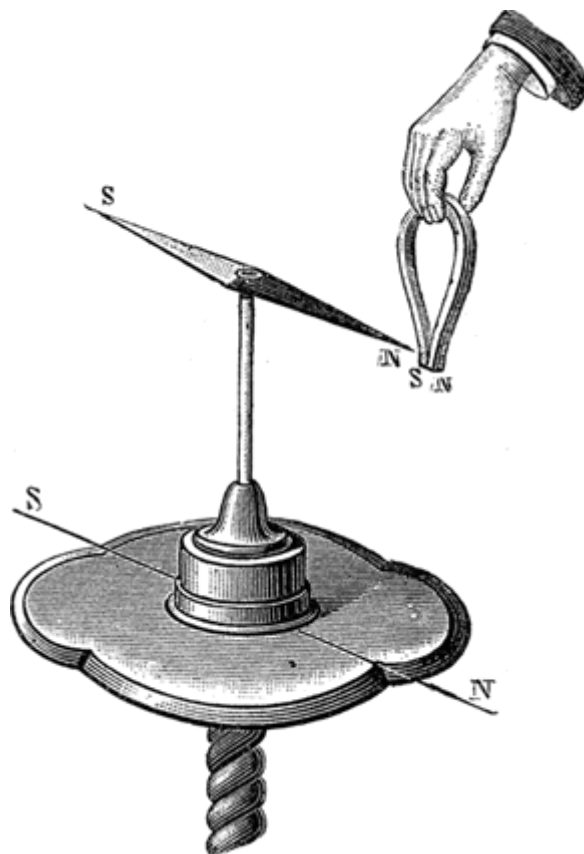
Возьмём четыре части нашего Огненного Дракона, скрывающего в своём брюхе Магическую Сталь, девять частей нашего Магнита, смешаем с раскалённым Вулканом... отбросим пену и возьмем зерно, трижды очистим его огнём и Солнцем, которое можно легко получить, когда Сатурн увидит своё отражение в зеркале Марса. Так мы получаем Хамелеона нашего Хаоса... Дитя-Гермафродита, порченного укусом Бешенного сумасшедшего пса...



Этот цветастый зашифрованный язык не что иное, как описание воспроизводимого процесса выделения сурьмы (Дитя-гермафродита) из её сульфидного минерала (Магнит Сатурна), используя железо (Огненный Дракон или Марс) в качестве восстановителя. Даже отсылка Филалетеса к водобоязни (укус бешеного сумасшедшего пса) указывает на химические процессы – под водобоязнью здесь подразумевается то, что сурьма «боится» металлической воды (ртути). Говоря проще, сурьма не образует устойчивую амальгаму.

Специалистам по истории химии удалось без особых проблем прорваться через поток метафор и расшифровать методику благодаря тому, что известно – под псевдонимом «Филалетес» выступал алхимик (а может уже и химик) Джордж Старки. Старки родился в 1628 году в британской колонии на Бермудских островах и в возрасте 18 лет окончил Гарвард, тогда еще бывший Британским университетом. Сохранились источники, в которых Старки описывает тот же самый процесс получения сурьмы «нормальным» химическим языком того времени, не прибегая к метафорам и называя вещества своими именами. Эти источники – и дожившие до наших дней лабораторные журналы, и письма Старки своему ученику и другу Роберту Бойлю. Наследие Старки-Филалетеса и других его коллег позволяет с уверенностью говорить о том, что алхимики использовали два стиля научного письма. Записи, изобиловавшие метафорами, в которых водились огненные драконы, светлые огнегriвые львы и прочие исполненные очей воны, предназначались для публикаций, которые может прочесть неосведомлённая публика, в то время как более строгое и конкретное описание экспериментов использовалось в узком кругу собратьев по «тайному ремеслу». То, что до наших дней дошло больше напечатанных работ с метафорическими

текстами, чем личной переписки и лабораторных журналов алхимиков, позволяющих расшифровать все эти метафоры и шифры, в конечном итоге и породило устойчивый миф о том, что такое экстравагантное описание алхимических практик в ряде случаев было даже не описанием экспериментов, а попыткой поделиться с широкой публикой своими видениями, которые порождала не всегда здоровая психика. Тем не менее, это не что иное, как миф, а алхимические метафоры и образы вполне можно считать одним из способов защиты интеллектуальной собственности, реализованных в средневековой Европе.



Дальнейшее развитие метафорического языка алхимиков привело к созданию аллегорий, которые передавались не только словами, но и в зрительных образах. Известно немало рисунков и гравюр 15-16 веков, изображающих некие таинственные события или действия, которые, как полагается, содержат в себе тайное послание, расшифровка которого позволит понять, какие практические действия нужно предпринять. Эти картинки кажутся еще более далекими от химии, чем тексты алхимиков, что в нашем современном представлении позволяет считать алхимиков еще более странными, чем мы их считаем, если это возможно. Однако не нужно забывать, что не стоит пытаться понимать алхимиков в отрыве от их времени – эпохи Возрождения, в которую изобразительное искусство и изображение становится важным средством передачи информации (заметим, что в отличие от нашей эпохи всеобщей грамотности – средством передачи информации, сравнимым по важности с текстом). Некоторые работы историков химии, вплотную поработавших с аллегорическими изображениями, говорят, что бывает, что изобразительное искусство алхимиков зачастую описывает очень и очень смелые эксперименты.



Одним из наиболее известных алхимических образов является «Двенадцать Ключей» – двенадцать аллегорических эмблем, создание которых связывают с именем Василия Валентина, возможно – монаха-бенедиктинца, жившего в пятнадцатом веке. Однако, более вероятно, что «Двенадцать Ключей» является сочинением анонимного (или неустановленного) автора, написанным где-то в 1600 году. Идея, которая заложена в «Двенадцати Ключах», заключается в том, что, если читатель может расшифровать идеи, заложенные в образах и в сопровождающих каждый из этих образов коротких рассказах, он сможет получить философский камень. Третий Ключ представляется как главный, критически важный этап процесса получения Камня. Первый и второй Ключи, в свою очередь, можно интерпретировать как описание очистки золота и получения кислоты, обладающей высокой коррозионной способностью, похожей по составу на царскую водку. Именно эти два реагента предполагалось использовать в третьем ключе.



Текст, описывающий третий ключ, гласит, что «...царя нужно покорить водой, бешено потрясти и скрыть с глаз...». Возможно, что здесь речь идет о методе растворения золота (*царя*) в кислоте (*воде*) с получением прозрачного раствора, в котором золото становится

«невидимым» благодаря образованию трихлорида золота (AuCl_3). Однако в этот раз видимая часть золота снова должна снова предстать перед глазами алхимика. Таким образом, невидимое (растворённое) золото должно быть выделено в исходной видимой (нерастворимой) форме. Самый простой способ добиться этого – упарить полученный раствор, и в результате упаривания термически неустойчивый хлорид золота быстро разложится с образованием золота. Кажется, что человек, следующий этим советам, будет ходить по кругу, который не ведет никуда. Однако дальнейшие инструкции Валентина становятся ещё более запутанными:

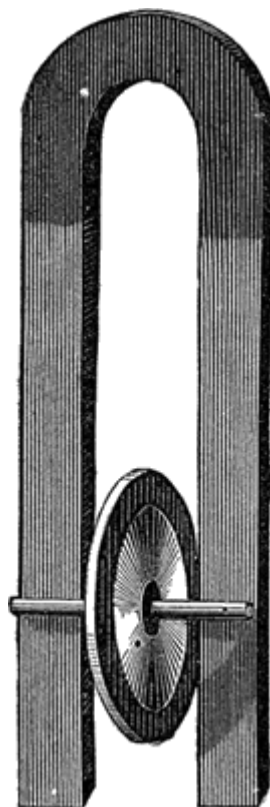


Третий из двенадцати ключей Василия Валентина

...затем вознеси [Царя] так, что его блеск сможет затмить все звёзды на небосводе ...эта багряная роза наших мастеров и кровь красного дракона... Одари его способностью летать как птица, затем петух поглотит лису, утонет в воде и будет оживлён в огне и в ответ будет съеден лисой, так что одинаковое и разное станет похожим.

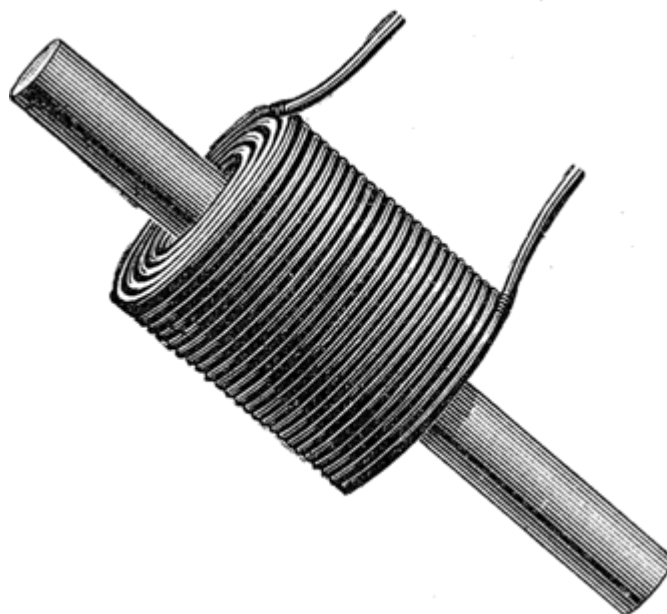


На гравюре читатель может видеть дракона на переднем плане, а на заднем фоне и странную пару – лису и петуха, взаимно поедающих друг друга. Можно ли найти на этом рисунке какой-то химический смысл? Термины «вознесение» и «способность летать» означают, что какое-то соединение золота должно подвергнуться возгонке, но такой процесс вряд ли может существовать в принципе, и все заявления авторов-алхимиков о том, что им удалось возогнать золото, в то время воспринимались смешными и невероятными. Однако, как показало воспроизведение методики уже в новое время, алхимики были правы. Дело в том, что если кислый раствор трихлорида золота возгонять в реторте, металлическое золото – «изрыгнутый труп царя» – остается на дне реторты. Однако если это золото немедленно залить свежей порцией царской водки, отогнать жидкость до сухого остатка, повторив эту процедуру несколько раз, через некоторое время на носике реторты сконденсируются рубиново-красные кристаллы трихлорида золота.

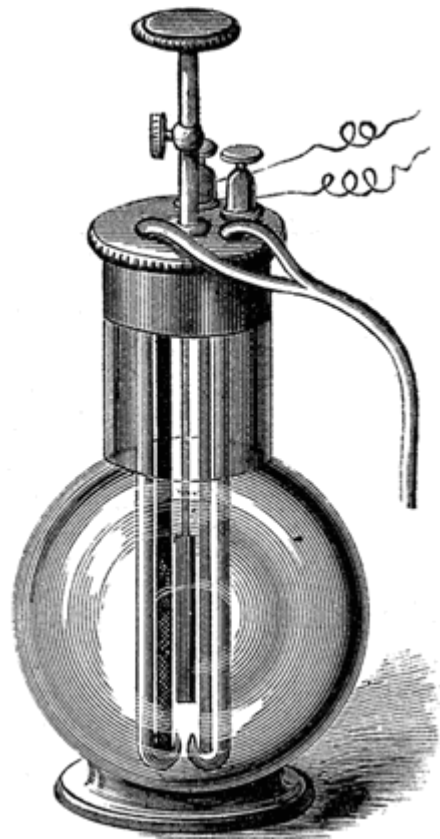


«Секрет» алхимиков в том, что самый первый экспериментатор, которому удалось наблюдать такой процесс, скорее всего, быстро повторял процессы растворения золота и отгонки жидкости, в результате чего объем реторты заполнялся хлором, выделяющимся в результате разложения трихлорида золота. Экспериментатору-алхимику удалось найти условия (в первую очередь это атмосфера хлора, вытеснившего из реторты воздух), в которых соль золота оказалась способной к возгонке при относительно умеренной температуре. В 1895 году этот процесс был заново открыт, и наблюдавшимся явлениям было дано химически грамотное объяснение; произошло это через три сотни лет после первого описания процесса Василием Валентином и независимо от его работ.

Следует отметить, что и в наше время возгонка термически неустойчивых солей золота является трудоёмкой операцией, даже в том случае, если нам приходят на помощь современные технологии и уже известная информация о химизме протекающих процессов. Можно представить, насколько велико было экспериментальное умение алхимика, который проводил эти эксперименты четыреста лет назад, не имея доступа к термически и химически стойкой посуде, нагревая её на угольной жаровне. Представьте, что Василий Валентин мог измерять температуру реакционной смеси, только на ощупь – трогая реторту, а регулировать эту температуру, только открывая и закрывая выюшки печи, тем самым обеспечивая или блокируя доступ воздуха. Нет смысла оспаривать тот факт, что Валентин был чрезвычайно опытный и терпеливый экспериментатор – я бы с удовольствием взял бы в лабораторию такого сотрудника, конечно, при условии, что он бы согласился представлять отчеты о работе в виде привычных химикам XXI века протоколов, а не в виде метафор, аллегорий и загадочных картинок. С другой стороны, картинки, аналогичные «Ключам», вполне могли бы украсить презентацию научного доклада и вывести из полусонного состояния слушателей на какой-либо конференции.

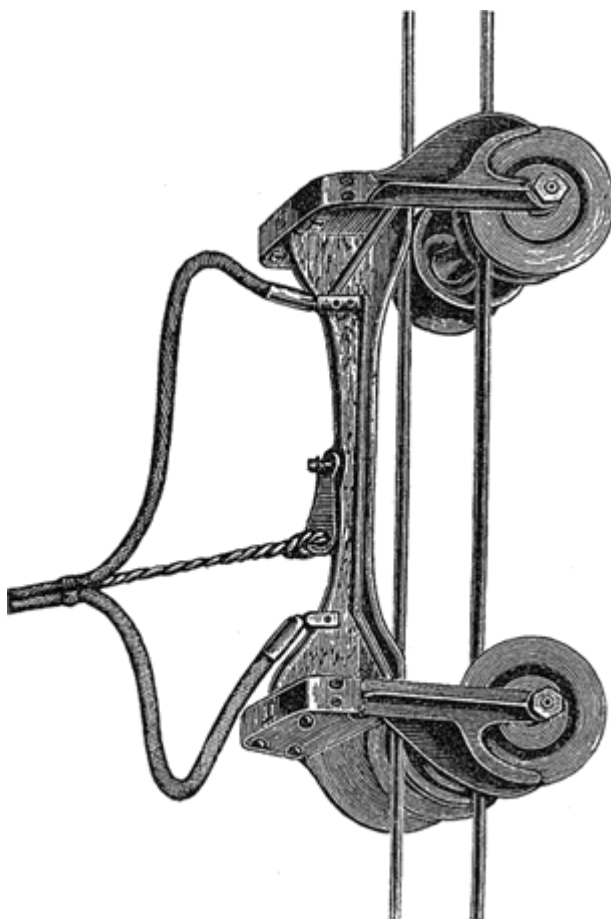


Таким образом, как бы не старались некоторые авторы, популярно излагающие историю химии и отсчитывающие ее с Роберта Бойля или Антуана Лавуазье, алхимия не являлась исключительно средством перераспределения денежных масс Средневековой Европы от богатых, но менее образованных, к бедным, но способным говорить непонятные слова и хорошо выступать с презентацией стартапа. Алхимию вполне можно считать системой знаний и способом познания окружающего мира, пришедшим на смену натурфилософии античности. Конечно же, алхимики не тратили все свое время исключительно на поиски философского камня и способов превращения свинца или ртути в золото – именно они открыли ряд химических элементов. Во времена Средневековья и Возрождения алхимики разработали немало настоящих и поэтому более полезных, чем философский камень, материалов – сплавы, твердые и жидкие красители, косметические и лекарственные средства и т. д. Алхимическими практиками занимались князья мира и князья церкви, лекари и профессора, ювелиры и пивовары, палачи и маркитанты. Несмотря на то, что алхимики старались сохранить свое знание в тайне (а может именно благодаря этому) алхимические практики поражали воображение многих. Алхимические воззрения оставили свой след в изобразительном искусстве, прозаических и поэтических литературных памятниках. Прежде всего, мы должны помнить, что заполненные дымом и испарениями «лаборатории» алхимиков, ни одна из которых не прошла бы аттестацию по правилам современной охраны труда, стали «детской площадкой», на которой методом проб и ошибок, иногда набивая синяки и шишки, делала свои первые шаги наука, которую сейчас мы знаем, как химию.

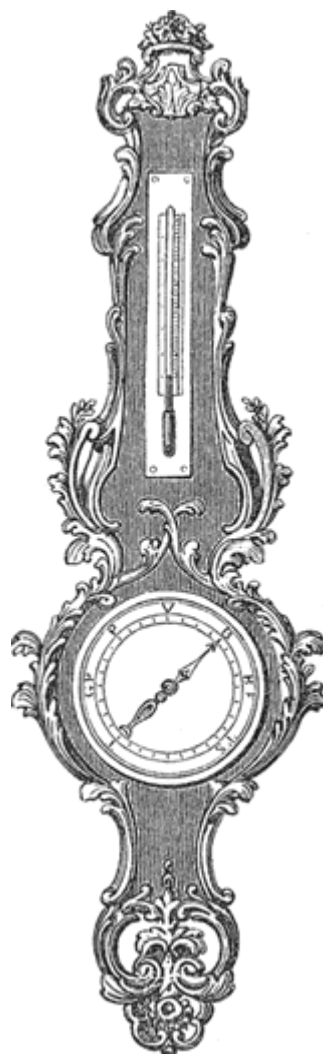


1614. Обеденные весы Санторио

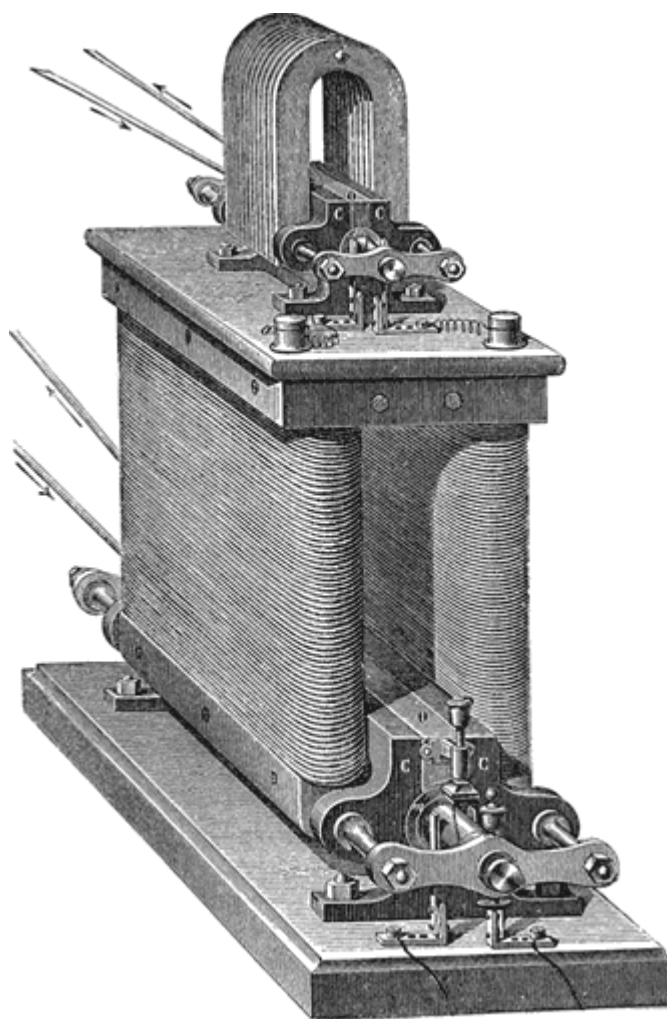
В середине шестнадцатого века наука начала длинный путь ухода от идей Аристотеля, через века продолжавшего учить, что всё на свете является соединением материи и формы, к современным научным идеям структурированности материи. Чаще всего мы считаем, что сформировавшаяся уже через тысячи лет после Демокрита и Левкиппа мысль о том, что материя состоит из частиц небольшого размера – заслуга учёных второй половины семнадцатого или даже начала восемнадцатого века: Рене Декарта, Галилео Галилея, Исаака Ньютона.



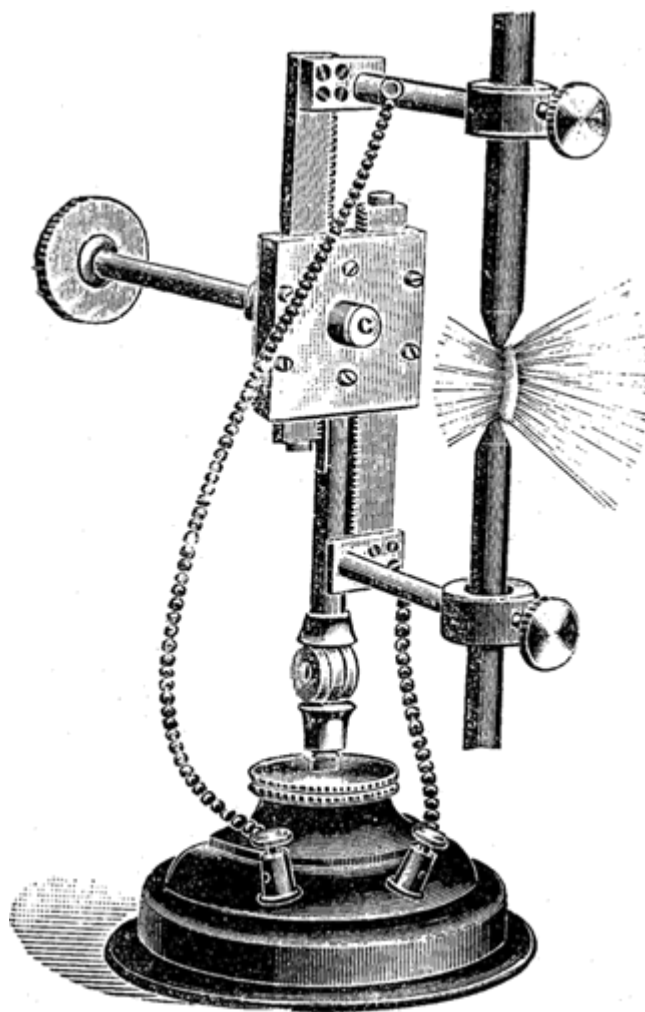
Однако на самом деле предпосылки к этой мысли, да и сама мысль появились ранее, главным образом под влиянием открытий, сделанных в области медицины. Одним из первых людей, рискнувших посмотреть на мир не глазами Аристотеля, был итальянский лекарь Санторио Санторио, которого, правда, в большей степени вспоминают как человека, который первым начал изучать обмен веществ. В 1587 году Санторио в возрасте 26 лет закончил итальянский университет города Падуя, работал в Венеции, и почти полтора десятка лет находился в длительной зарубежной поездке: 14 лет он занимал должность профессора Краковского университета и по совместительству – придворного лекаря польского короля Сигизмунда III (того самого, который пытался посадить на московский престол сначала трёх Лжедмитриев, а потом и своего сына Владислава). В 1611 году Санторио вернулся в Италию, где возглавил кафедру теоретической медицины в Падуе. Санторио разработал хирургические инструменты для трахеотомии и для извлечения камней из мочевого пузыря, ванну особой конструкции для больных и т. д.



Однако наибольшую известность Санторио принесла опубликованная в Венеции в 1614 году книга «*О медицине равновесия*» («*De statica medicina*»), в которой обобщалась собранная им информация об обмене веществ. Для написания этой книги Санторио 30 лет регулярно взвешивал себя до и после приёма пищи, сна, работы, секса, натошак, после питья и выделения мочи. Эти взвешивания помогли ему осознать, что тело само по себе является живой лабораторией, которая в процессах пищеварения разделяет принятую пищу и выпитые напитки на питательные вещества и то, что выводится из организма с мочой или фекалиями. Санторио также обнаружил, что большая часть пищи, которую он поглощал, утрачивалась в результате процесса, который он назвал «незаметным испарением». В связи с экспериментами по измерению массы тела Санторио изобрел прибор – весы, одной «чашкой» которых был стол с яствами, а другой – кресло, на котором сидел человек питающийся. Назначение устройства было таково: весы были настроены так, что по мере приема пищи и ее перехода с обеденного стола в организм питавшегося расстояние между обедающим человеком и столом медленно увеличивалось, и, когда, человек съедал «норму», массу которой он сам определял, настраивая «обеденные весы», расстояние между питающимся и пищей уже было такое, что сидящий человек уже не мог дотянуться до еды (к сожалению, высота потолков в наших современных типовых квартирах не позволяют использовать что-то подобное в наши дни). Прибор Санторио был популярен среди многих ученых и аристократов 16–17 веков, стремившихся не переедать и контролировать массу тела.

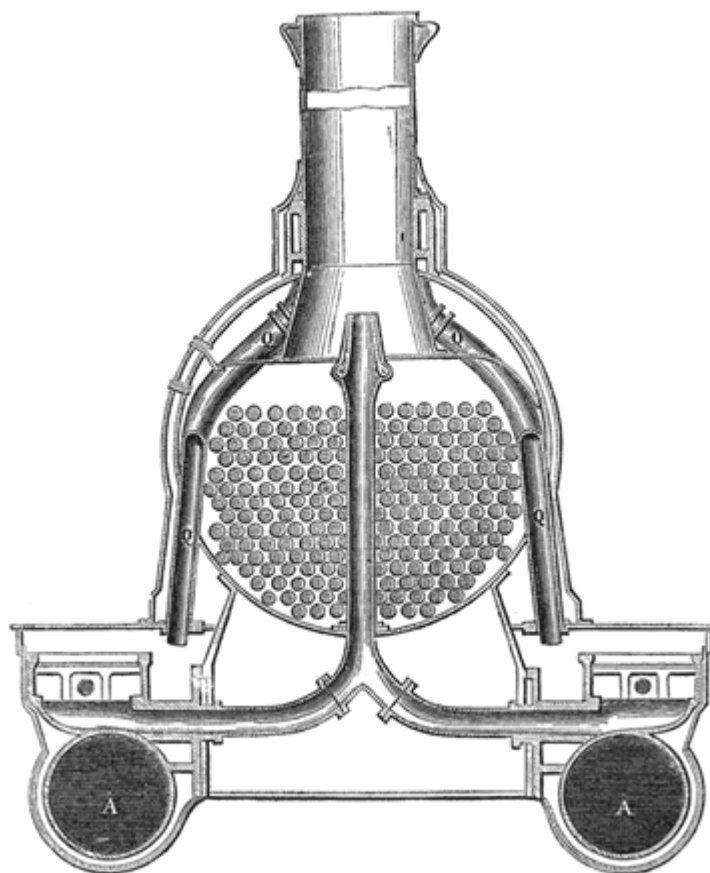


Книга Санторио изменила медицину Европы, да что там медицину – все научные воззрения того времени. В ближайшие сто лет книгу перевели на все европейские языки, она выдержала 84 переиздания. Подходы с измерением масс исходных веществ и масс продуктов реакции наряду с поисками того, куда же девается то самое незаметное испарение, но не из организма, а более простой химической системы – реторты, легли в основу экспериментов Ломоносова и Лавуазье. К сожалению, одну вещь (самую главную, пожалуй, для современной химии) учёная общественность того времени пропустила или просто не захотела заметить: Санторио упоминал, что эманации незаметного испарения выходят из тела в виде маленьких тел или мельчайших частиц (*manantia corpuscula, particulae minimae*).



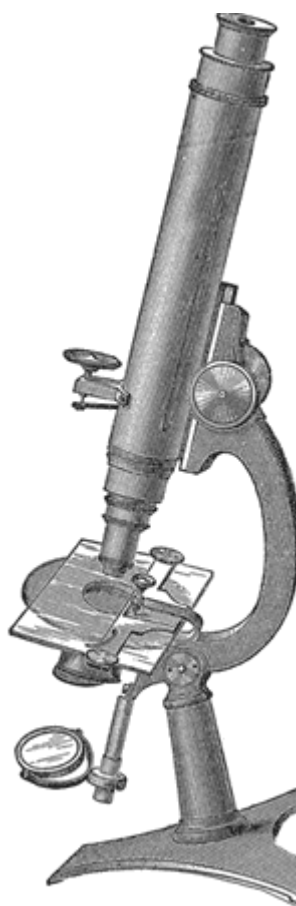
Другие его работы позволяют говорить, что Санторио придерживался корпускулярной теории строения материи еще за 20 лет до того, как свои мысли на эту тему излагал Галилей (и задолго до того, как это стало мейнстримом). Идея Санторио была в том, что материя представляет собой поры и пустоты, которые могли заполняться частицами-корпускулами. Он предполагал, что свойства тел и тканей зависят от положения, ориентации и количества таких мельчайших частиц, подтверждая свою идею экспериментами. Санторио готовил пигменты различных цветов из минералов и вытяжек из растений, варил стекло, смешивал лекарственные снадобья. Большая часть его трудов, связанных именно с корпускулярным строением материи, изложена в книге «*Methodus vitandorum errorum omnium qui in arte medica contingunt libri* » (Способы избежать всех ошибок в медицине), напечатанной в Венеции в 1603 году. Санторио полагал, что свойства материалов зависят от положения корпускул в пространстве. Не менее важно, что он не считал это расположение делом случая: он полагал, что этим положением можно управлять, а изменение положения частиц могло приводить к изменениям свойства материала и вещества – не правда ли, похоже на главную с точки зрения химии концепцию строение-свойства-применение, которая в своём современном виде начинает отсчитываться с теории химического строения А. М. Бутлерова. Взгляды Санторио не обсуждались исключительно в узком кругу философов Падуи и Венеции – его работы изучали Галилео Галилей, Роберт Бойль и Готтфрид Лейбниц, которые использовали доводы Санторио для разработки своих собственных подходов к корпускуляризму. Именно с трудов Санторио появляется идея отношения к телу, как к живой лаборатории, тем более что для изучения этой лаборатории Санторио разработал измерительные приборы – термометр (вопреки довольно популярному заблуждению, которое растиражировано в сети – не в сотрудничестве с Галилеем, а независимо от него), гигрометр и пульсометр. Подходы Санторио оказались не менее важными для

революционных изменений в трактовке естественнонаучных законов, чем механика Галилея, и удивительно, что до сих пор о роли этого человека Возрождения в развитии науки говорится меньше, чем он заслуживает.

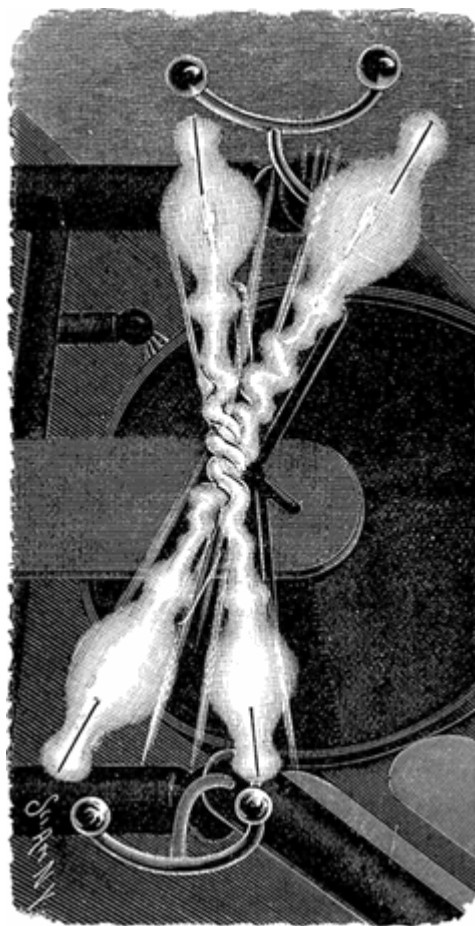


1643. Барометр Торричелли

Можно утверждать, что Эванджелиста Торричелли является одним из тех учёных Эпохи Возрождения, которым не очень повезло с узнаваемостью в наше время – школьная программа по естественным наукам не уделяет ему достаточного внимания. Если брать химию, то Торричелли обычно вспоминают в связи с тем, что его именем названа единица измерения давления ($1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.}$, хотя, честно говоря, преимущественно это знание бывает востребовано только участниками предметных олимпиад, решающими задачи на газовые законы).



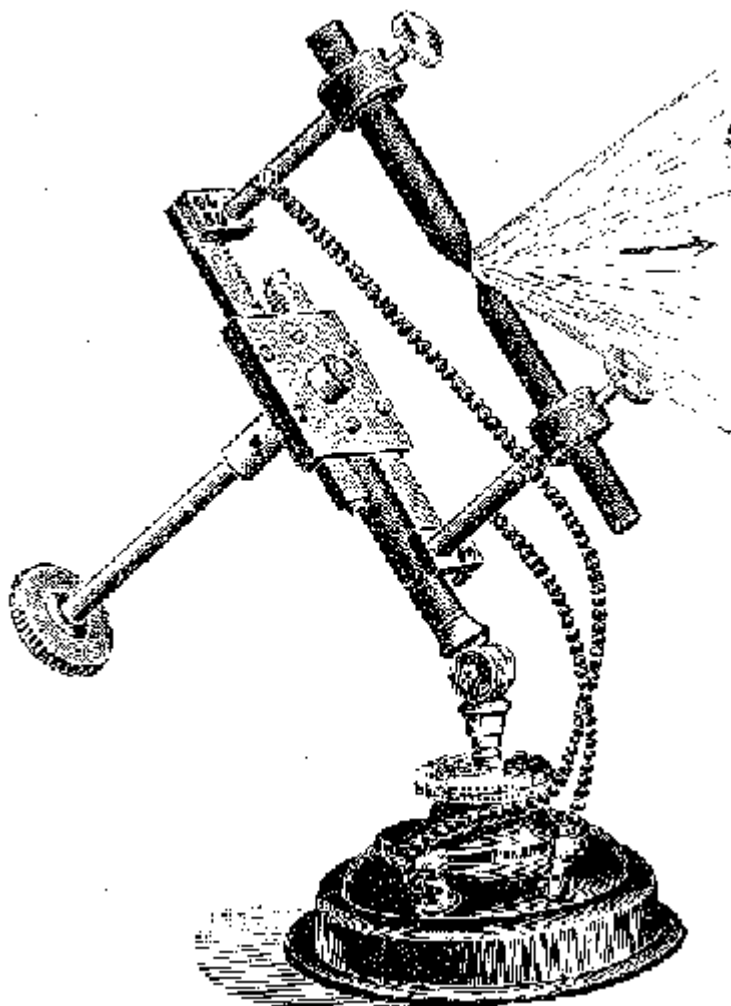
Учебник физики, конечно, рассказывает о Торричелли как об изобретателе прибора, измеряющего давление, однако, учебник физики оставляет Торричелли в тени своего именитого наставника и предшественника на кафедре математики и философии Флорентийского университета – Галилео Галилея. Галилей считается символом науки эпохи Возрождения в первую очередь из-за судебного процесса, который, как многократно подчёркивалось, окончательно подорвал авторитет католической церкви. Тем не менее, семнадцатый век знал примеры научного поиска и научных открытий, не приводивших к конфликту с церковными и светскими властями.



В 1630-х годах инженеры и архитекторы Италии столкнулись с неожиданной проблемой, которой, казалось, не было решения: все попытки закачать воду из рек и колодцев по системе труб оканчивались неудачей в том случае, если высота, на которую нужно было подать воду, была больше 18 браччий (браччия – единица расстояния, принятая в то время на территории Апеннинского полуострова, 18 браччий составляет примерно 11 метров). Попытавшийся приложить свой разум к решению этой задачи Галилей, как оказалось потом, ошибся. По его мнению, невозможность подъёма воды на определённую высоту была связана с весом воды – точно также как слишком длинная верёвка должна разрываться под воздействием своего веса, столб воды, начиная с определенной длины и, как следствие, веса, тоже должен разрушиться. Такое предположение приводило к умозаключению, что столб более плотной ртути должен разорваться на меньшей высоте.

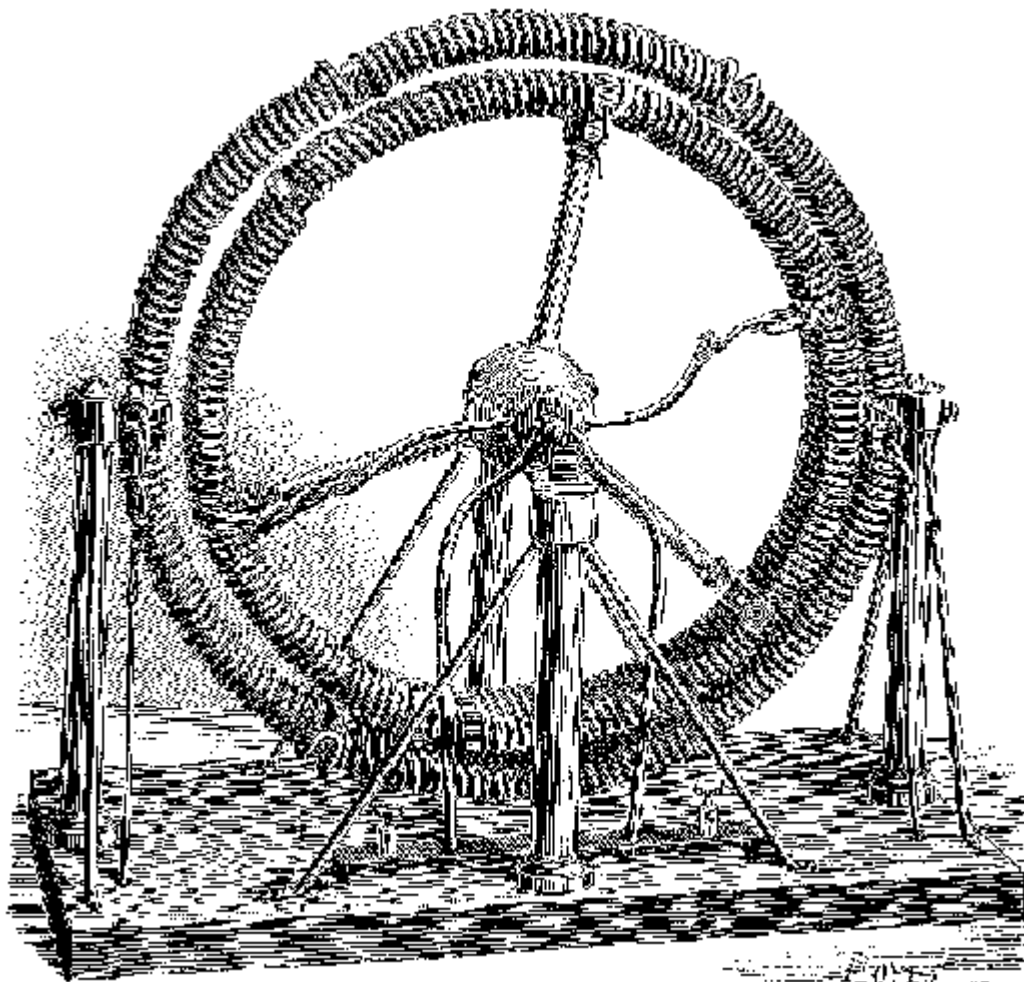
Где-то в 1640-м году доводы Галилея решил проверить Гаспаро Берти. На стене римского дворца он закрепил систему из свинцовых труб длиной 21 *браччий*. В верхней части водопровода Берти был размещён стеклянный сосуд колоколообразной формы, также сверху и снизу устройство было снабжено стопорными кранами. Система была заполнена водой до верхнего крана, после чего верхний кран закрыли, а нижний открыли. Естественно, через открытый нижний отсек трубы хлынула вода, но, вопреки ожиданиям большинства свидетелей (а может и устроителей) эксперимента, вода вылилась не вся, через некоторое время интенсивность потока ослабела, а в конце концов и просто остановилась. Какова была высота оставшегося столба? Правильно – тем самым 18 браччиям. Возник вопрос – насколько пуст отсек, располагающийся в верхнем отсеке системы? Пустота там или не пустота? Вакуум или не вакуум? Предположение о пустоте противоречило канонам естествознания того времени, опиравшимся на идеи Аристотеля о невозможности существования вакуума и догматам о вездесущности и всемогуществе Бога. Более того – результаты эксперимента не согласовывались и с доводами Галилея о возможности саморазрыва жидкости под действием своего веса. Находившийся довольно близко к

обоснованию возможности существования вакуума Берти умер спустя пару месяцев после эксперимента, но тут в дискуссию о природе эксперимента о столбе жидкости высотой в 18 браччий вступил Эванджелиста Торричелли.



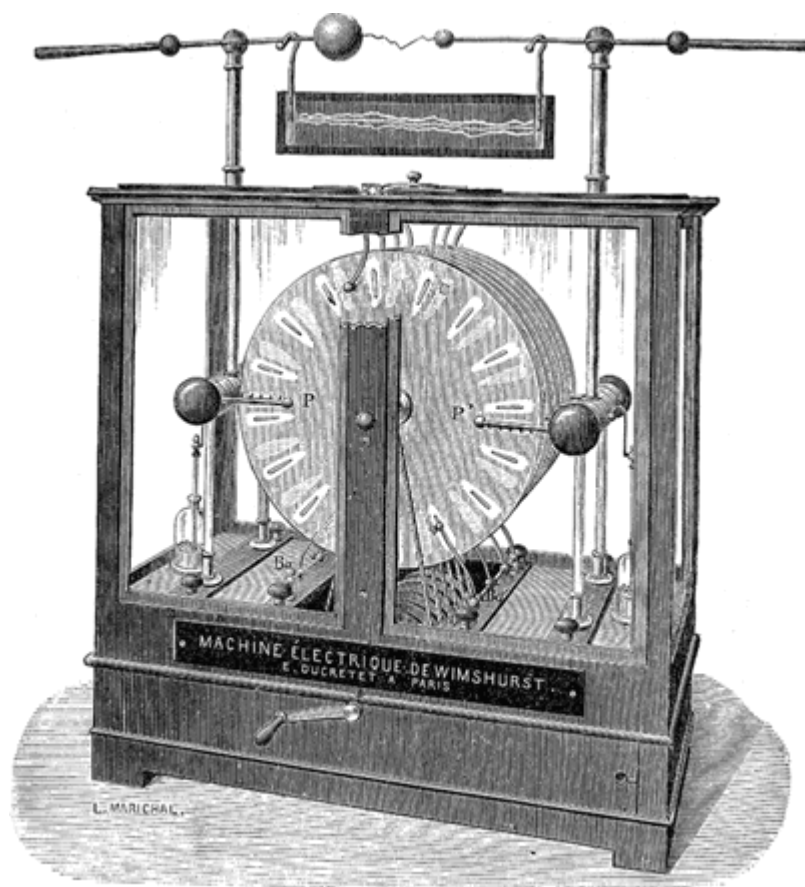
Торричелли родился на Севере Италии в городке Фаенца в 1608 году, в 1627 году он переехал в Рим. В Вечном Городе Торричелли изучал математику – и самостоятельно, и под руководством Бенедетто Кастелли, друга и ученика Галилео Галилея. Вскоре Торричелли и сам начал писать математические трактаты. Именно благодаря одному из таких трактатов – «Трактате о движении» (*Trattato del moto*) – в 1640 году на Торричелли обратил внимание стареющий Галилей и предложил ему объединить усилия в постижении природы вещей. Торричелли был учёным-энциклопедистом, сочетавшим черты теоретика и практика: он освоил изготовление стеклянных линз для микро- и телескопов и даже усовершенствовал артиллерийский угломер, увеличив тем самым эффективность прицеливания пушек того времени. В 1643 году вместе со своим другом и еще одним учеником Галилея – Винченцо Вивiani – он решил изучить «феномен 18 браччий», доказать существование пустоты и «...создать прибор для изучения перемен в воздухе...». Судя по записям и письмам, «мозговым центром» исследовательского тандема был Торричелли, который планировал эксперименты и проектировал конструкцию прибора, а Вивiani занимался стеклодувной работой и собственно выполнял запланированные эксперименты. Сейчас таким разделением труда никого не удивишь – это обычные отношения между научным руководителем научной работы и её исполнителем. Для того же времени такое разделение труда «один думает – другой делает» не было обычным: как правило, в те времена научный руководитель и

наставник молодого естествоиспытателя прекращал лично участвовать в экспериментах только когда уже не мог делать это по физическим причинам – терял зрение и т. д.



Спроектированную и сконструированную установку Торричелли подробно описал в письме к другому своему другу – Микеланджело Риччи. Устройство представляло собой несколько стеклянных трубочек различного диаметра, запаянных с одного конца. Трубки наполняли ртутью, зажимая пальцем, переворачивали запаянным концом вверх и помещали в резервуар, заполненный ртутью, где уже под слоем жидкого металла, открытый конец трубки высвобождался за счет того, что один из экспериментаторов, а конкретно Вивиани, убирал палец, затыкавший стекло (учитывая те обстоятельства, что к 17-му веку уже было накоплено достаточно эмпирических данных о том, что ртуть и её пары не очень полезны для человека, кажется, можно сформировать одну гипотезу о том, почему Торричелли предпочёл доверить проведение всех экспериментов своему ученику). Ртуть начинала вытекать из трубок, её уровень понижался, но при этом, независимо от диаметра трубки она останавливалась на высоте *«одной браччи, четверти браччи и еще одного пальца»*, или, если использовать современную систему мер – примерно 760 миллиметров относительно уровня ртути в резервуаре. В самой же трубке оставалась пустота, которую мы сейчас называем «вакуум Торричелли». То, что это пустота, было убедительно доказано следующим образом: в резервуар с ртутью наливали воду, поднимали нижний не запаянный уровень стеклянной трубки из ртути до уровня воды, ртуть выливалась, а вот вода *«...с ужасной силой...»* засасывалась в трубку, заполняя её до самого верха. Одинаковый уровень ртути для трубок с разным диаметром опровергал идею Галилея о саморазрыве столба жидкости под действием собственного веса, и в письме, обращенном к Риччи, Торричелли сделал

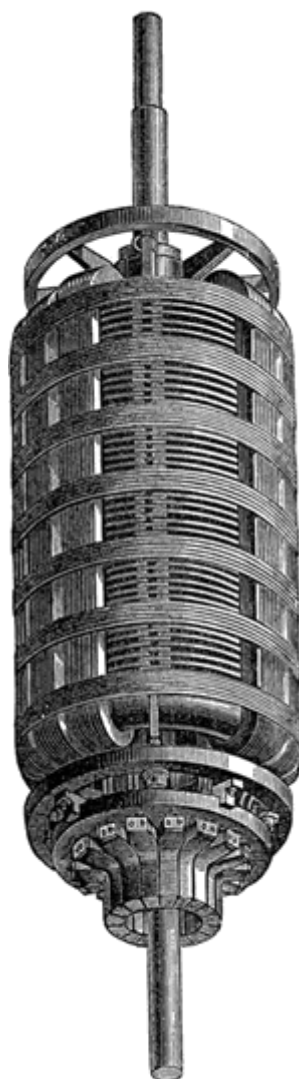
вывод о том, что ртуть не выливается из трубки обратно в сосуд потому, что атмосферный воздух давит на поверхность ртути в резервуаре.



Эти выводы итальянского мыслителя не согласовывались с общепринятыми в то время и считавшимися догмой представлениями Аристотеля о невесомости воздуха, более того, Торричелли первым попробовал рассчитать, сколько весит воздух. Оценив верхнюю границу атмосферы в 80 километров (в наше время граница атмосферы – линия Кармана – определяется как 100 км над уровнем моря), Торричелли вычислил, что воздух должен быть в 400 раз легче воды (современные данные говорят о том, что плотность воздуха в 800 раз меньше плотности воды, ошибка Торричелли связана с тем, что он рассматривал, что плотность воздуха постоянна во всём воздушном столбе высотой 80 км). Торричелли первым заявил, что мы живём «...на дне океана из воздуха...».

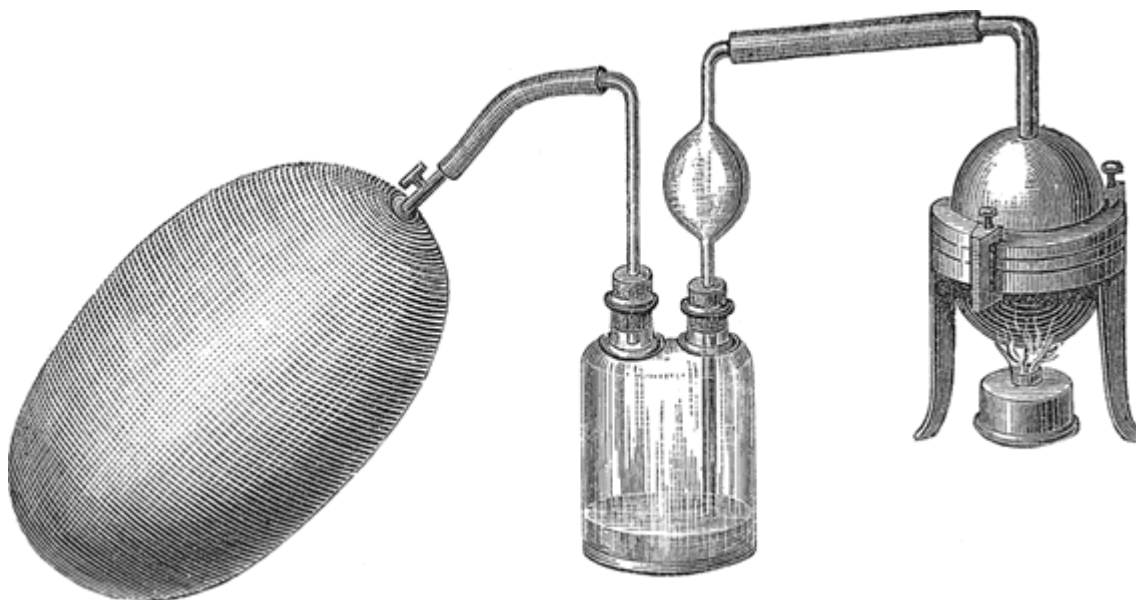
Получив письмо Торричелли, Риччи достаточно быстро ответил ему, что, хотя концепция пустоты между атомами и была предложена еще в античности философами-эпикурейцами, с точки зрения теологов-современников Торричелли и Риччи была неправильной и еретической. Риччи также добавил, чтобы Торричелли не слишком возмущался подходом теологов привлекать Бога и его высшую волю к обсуждению любых вопросов, касающихся природных явлений, короче, советовал ему быть осторожнее, чтобы не повторить судьбу Галилея. Опасения Риччи можно было понять: при определенном желании, человека, разделяющего атомистические взгляды, причем именно эпикурейскую атомистику, уже более позднее по сравнению с атомизмом Демокрита учение, можно было признать виновным в ереси на основании решений Тридентского собора 1545 года. Дело в том, что эпикурейская атомистика была неприемлема для христианской доктрины вообще. Так, признание эпикурейской физикой вечности материи и объяснение происхождения мира из случайного движения атомов противоречило догмату о сотворении мира единым Творцом в согласии с разумным планом. Признание эпикурейской философией материальности и смертности души противоречило догмату бессмертия нематериальной души человека. С

помощью атомистической физики нельзя было объяснить основные христианские таинства, по вопросу природы которых и принял решение Тридентский собор. Торричелли осторожно ответил Риччи в письме на возражения по научному существу интерпретации эксперимента, старательно избежав любого упоминания о церкви, предложив в конечном итоге Риччи встретиться и переговорить с глазу на глаз. Насколько известно, нигде, кроме письма к Риччи, Торричелли не описывал свои рассуждения о весе воздуха и пустоте, и в отличие от Галилея не писал трактатов на «скользкие» для Престола Ватикана темы, вероятно опасаясь повторить судьбу своего наставника (не следует забывать и то, что, возможно, на относительно мягкий приговор Галилею могло повлиять его знакомство с двумя Папами – Павлом V и Урбаном VIII, а у Торричелли столь влиятельных знакомых не было). Как бы то ни было, сообщив о создании барометра только в одном письме лишь одному человеку, Торричелли умер через три-четыре года после создания барометра в возрасте 39 лет.



Тем не менее, каким-то образом информация об экспериментах Торричелли выплыла наружу. Идеи существования пустоты и веса воздуха вызвали ажиотаж среди грамотной публики, и, в конечном итоге, правильность идей Торричелли и существование воздушного океана были подтверждены с помощью эксперимента, проведенного французскими учеными Мареном Мерсенном и Блезом Паскалем. Исследователи взяли два идентичных барометра, один из которых был размещён у подножия вулкана Пюи-де-Дом, а другой на его вершине, возвышавшейся примерно на полтора километра. Высота ртутного столба барометра, находившегося на вершине, была меньше высоты столба барометра у подножия, что говорило о том, что при движении вверх воздушный столб давит на резервуар с ртутью всё с

меньшей и меньшей силой, оказывая более низкое давление. Это показало, что барометр Торричелли стал первым измерительным инструментом, позволившим изучить недоступную для изучения другими способами атмосферу. Фактически барометр Торричелли стал третьим измерительным прибором в истории человеческой цивилизации после средств измерения, предназначенных для определения расстояния и весов. И, хотя имя Торричелли больше ассоциируется у нас с физикой, а не с химией, его открытие оказалось судьбоносным и для этой науки – возможность измерения давления привела к созданию основных газовых законов, изучению химии газов. В истории естественных наук начинался этап, который сейчас известен как «пневматическая химия».



1661. Скепсис Роберта Бойля

В далёком 1660 году в Роберте Бойле вряд ли можно было заподозрить идеального кандидата на роль лидера в химической революции. Застенчивый человек с хрупким здоровьем, плохим зрением, к тому же ещё и заика. Гражданская война и смена правящего режима в Англии не дала ему завершить учёбу. И, хотя Бойль был человеком широких интересов, ранние его рукописи главным образом касаются вопросов словесности и теологии. Интерес к естественным наукам Бойль начал проявлять уже на третьем десятке, да и в то время химия заинтересовала его как способ поиска новых снадобий от своих многочисленных хворей. Но и в тот момент, когда он особенно активно занимался химией, об этих его упражнениях мало кто знал кроме близкого круга друзей.

Лишь благодаря настоятельным советам друзей, но всё равно при этом оставаясь в значительных сомнениях по поводу начинания, в 1661 году Бойль опубликовал свой труд «Химик-скептик» (*The sceptical chymist*). Конечно же сейчас, спустя три с половиной столетия после выхода в свет этой книги, многие из идей Роберта Бойля не выдержали проверку временем (чуть выше я уже упоминал, что химик-скептик описывал личный удавшийся эксперимент по трансмутации свинца в золото), да и не всегда связный, скорее разговорный текст трактата едва ли смотрелся бы сейчас в современной научной публикации. Но это, скорее, придирки – каждому из нас есть чему научиться по книге Бойля. Идея обязательной воспроизводимости научных результатов, отказ от устаревшей и туманной терминологии алхимии и «тайного знания» помог превратить «хему» и «алхимию» в ту самую химию, которая опирается на результаты экспериментов, доказывает свои воззрения с помощью опытов, какой мы знаем её в наши дни.

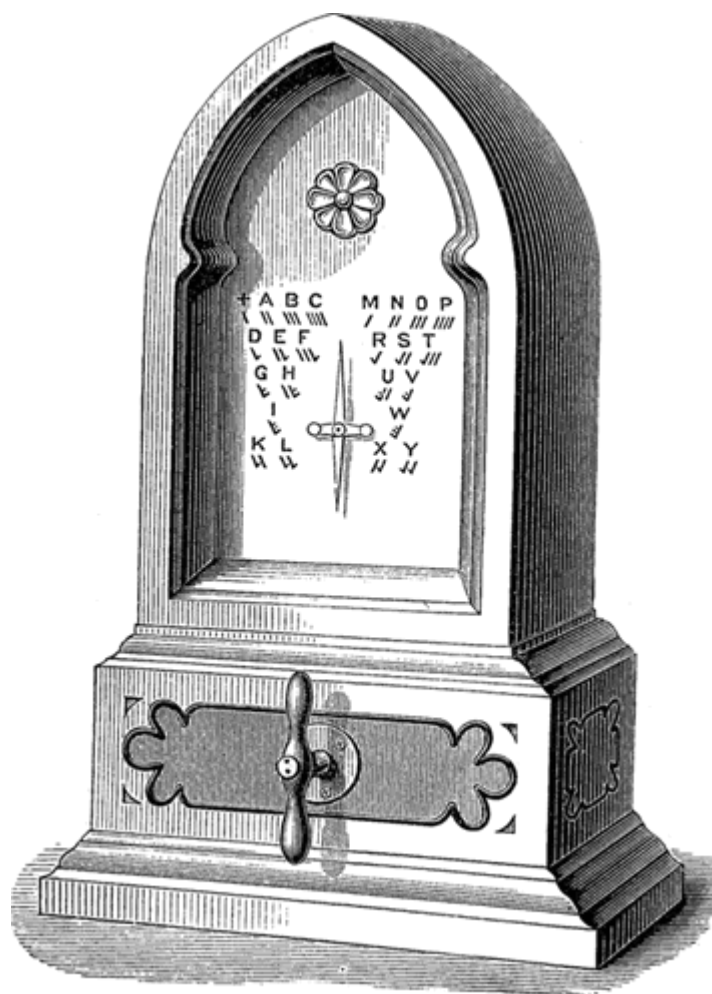
Роберт Бойль родился в 1627 году, он был седьмым сыном и четырнадцатым ребёнком

в семье Ричарда Бойля, Первого Графа Корка. Мать Роберта, Катерина, вторая жена графа, умерла в 1630 году. Ричард Бойль, английский искатель приключений, сыгравший важную роль в британской колонизации Ирландии, когда-то давно прибыл в Дублин лишь со шпагой и кинжалом, имея в кошельке 27 фунтов (по нынешним меркам, правда, это было бы около 6000 фунтов). К моменту рождения Роберта Бойля он уже был графом Корка, Лордом-казначеем Ирландии и одним из богатейших землевладельцев Британии. Ричард Бойль послал Роберта и его старшего брата Френсиса учиться в школу Итона, где юноши провели четыре года, затем, в 1639 году молодые люди продолжили образование в Европе.

В 1642 году, когда Бойли учились в Италии, недовольные правлением Карла I Стюарта королевства Шотландии и Ирландии попытались устроить преждевременный Brexit из состава Единого Королевства, который в реалиях семнадцатого века вылился в очередную английскую гражданскую войну и (вот это было первый раз не только в Англии, но и в Европе) английскую революцию. Френсис немедленно вернулся из материковой Европы в Британию, где присоединился к своим старшим братьям, воевавшим на стороне короля, а Роберт перебрался учиться в Женеву, где провёл в учениях еще два года. В 1644 году семейство Бойлей стало испытывать финансовые трудности в оплате зарубежной командировки своего отпрыска, и Бойлю пришлось вернуться домой. Не достигнув возраста, годного для воинской службы и едва ли подходящий для неё по состоянию здоровья, он попросил убежища в доме своей сестры Екатерины, Виконтессы Ранелаг, которой тоже не было чуждо увлечение науками и идеями просвещения.



Благочестие и интеллект Екатерины были известны во всем королевстве. Её лондонский особняк был местом встречи интеллектуалов, которые в гражданской войне в той или иной степени оказались на стороне Парламента. Политические связи сестры Роберта Бойля позже, после казни Карла I, во время правления Оливера Кромвеля позволили и ей, и Роберту откреститься от ряда своих родственников-лоялистов, хотя в то время Роберта Бойля не интересовала политика, гораздо более интересными и перспективными казались возможности знакомства с учёными-современниками.

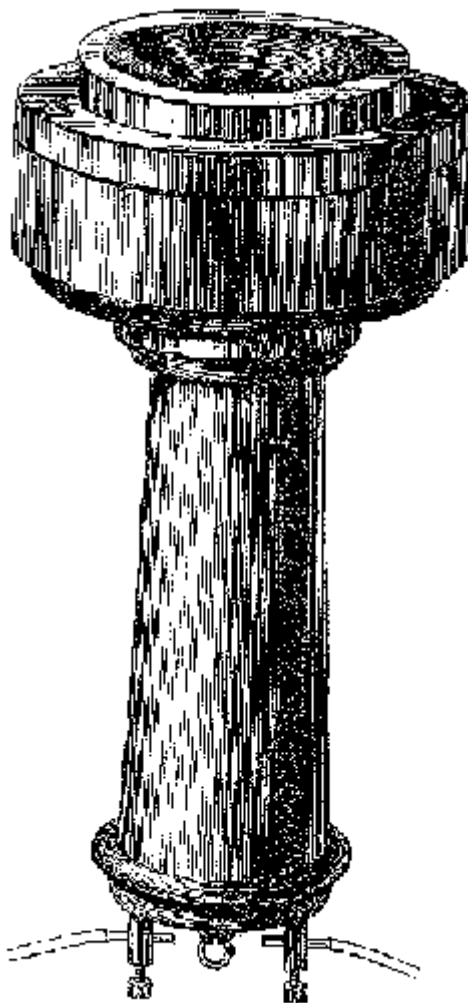


В 1645 году Роберт покинул особняк сестры и поселился в скромном семейном доме в Уилтшире, но часто навещался в Лондон в гости к сестре. В 1647 году он был представлен кружку учёных и философов, собравшемуся вокруг покинувшего Германию для учёбы в Кембридже и не вернувшегося на историческую родину Сэмюэла Хартлиба (многие историки химии и науки полагают, что кружок Хартлиба был предтечей Королевского научного общества Британии). Хартлиб и другие члены кружка видели будущее страны в хорошем образовании, а главной задачей образования считали улучшение материальных условий жизни. Главная цель мыслителей состояла в изучении физической вселенной с помощью эмпирических методов и в применении полученных знаний ни много ни мало во благо всего человечества.

Бойль быстро заразился общей идеей всеобщего блага, организовал домашнюю лабораторию и начал вести переписку с другими исследователями, хотя в его ранних письмах всё ещё уделяется слишком много внимания проблемам теологии и взаимодействия религиозного опыта и научных знаний. После 1652 года, когда Бойль стал снимать апартаменты в Оксфорде, он начал заниматься исследованиями в области естественных наук более интенсивно. Так, в Оксфорде Бойль регулярно общался с кружком экспериментаторов, который собирался в доме математика Джона Уилкинса. Среди людей, с которыми Роберт Бойль познакомился в Оксфорде, были энциклопедист Кристофер Рен, английский архитектор и математик, который перестроил центр Лондона после великого пожара 1666 года, и будущий ассистент Бойля Роберт Хук. Хук сконструировал для Бойля усовершенствованный газовый насос, с помощью которого Бойль начал исследование физики газа. Результаты работы Бойля с газами были опубликованы в 1660 году в труде «Новые эксперименты по физико-механическому управлению струями воздуха», который после опубликования вызвал ряд дискуссий среди учёных современников Бойля. В этой работе было выведено универсальное соотношение между давлением, приложенным к газу, и

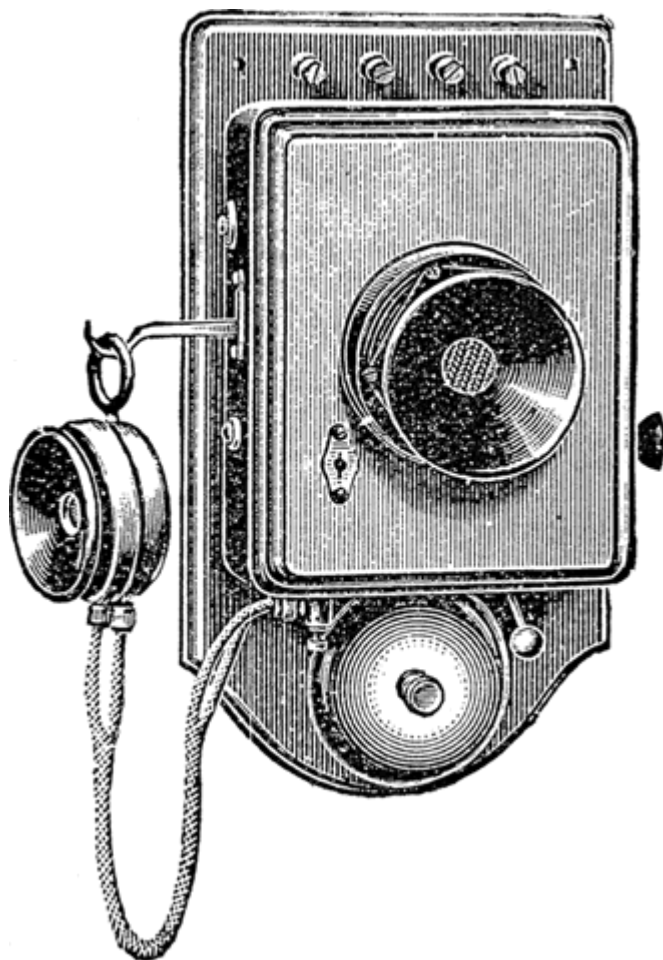
объёмом газа, которое сейчас известно нам, как закон Бойля-Мариотта (в 1676 году, независимо от Бойля этот же газовый закон вывел французский аббат и один из основателей Парижской академии наук Эдм Мариотт).

Хотя Оксфорд оставался домом Бойля до 1668 года, он часто навещался в Лондон, где в 1660 году посетил первое заседание Лондонского королевского общества по развитию знаний о природе. Девизом общества стало латинское выражение «*Nullius in verba*» («Ничего со слов»), этим девизом принималась идея членов кружка Готлиба о том, что доказательством в науке должны служить эксперименты, расчёты, но никак не слова авторитетов. В 1660 году в Британии произошла реставрация Стюартов, и, хотя возведённый на престол Карл II и сам был не чужд занятиям алхимией, попытка членов вновь созданного Королевского общества получить у него ассигнования на постройку исследовательского института закончилась неудачей – казна королевства была опустошена гражданской войной. С организацией института не получилось, но с 1665 года Королевское общество стало издавать, вероятно, первый в мире научный журнал – «Философские труды Королевского общества» (издается до сих пор), после чего и само общество, и его журнал стали площадкой для разнообразных научных споров. Одним из часто поднимавшихся вопросов в этих спорах была возможность наличия и сущность фундаментальных элементов, образующих сложные вещества, с которыми приходится сталкиваться в повседневной жизни.



Чтобы понять, в чём состояла новизна и прогрессивность идей Роберта Бойля, следует упомянуть, что его основным противником, как и противником многих естествоиспытателей того времени был весьма серьёзный авторитет – Аристотель, естественнонаучные идеи

которого, надо отдать должное, были весьма прогрессивны для его времени, но по прошествии почти двух тысяч лет безнадежно устарели. Космология Аристотеля-Птолемея трещала от ударов «Коперникианской ереси», открытий Кеплера и Галилея, но его учение о четырёх первоэлементах ещё было общепринятой концепцией. Более того – существование четырёх первоэлементов можно было наглядно доказать. Обычно это делалось так: поджигали кусок свежесрубленного дерева, который горел, выделяя пламя (первоэлемент – огонь), влагу (первоэлемент – вода) и пары (первоэлемент – воздух), а после сгорания оставалась зола (первоэлемент – земля).



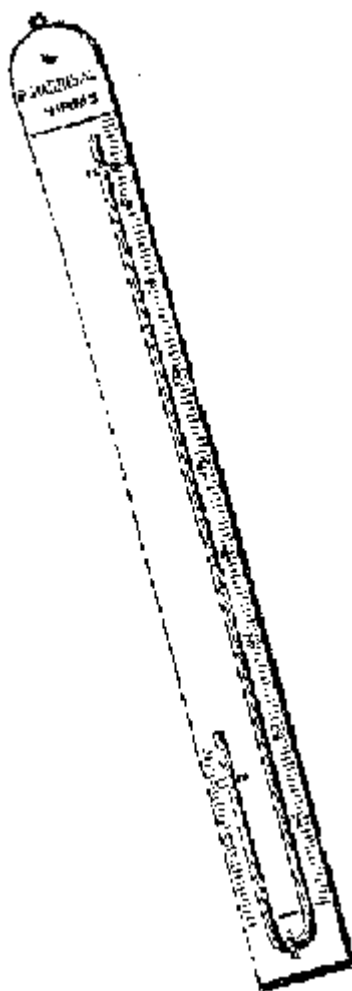
Такое доказательство вполне устраивало многих учёных мужей того времени, которых ничего не заботило кроме логичности объяснения и красивой с точки зрения риторики демонстрации; а сжигание древесины позволяло продолжать ценить Аристотеля как величайшего мастера логики всех времён и народов. Однако люди, которых заботила не столько теория и стойкость системы логических доказательств, а, скорее, практика: непосредственно работавшие с изменяющимися веществами ремесленники – красильщики, гончары, винокуры и металлурги – интуитивно догадывались о том, что свести объекты их ремесла к четырём аристотелевским первоэлементам вряд ли можно. Тем не менее, поскольку эти уважаемые люди не были обучены ни логике, ни риторике, окажись они за кафедрой тогдашнего университета, они не смогли бы связно изложить свои взгляды на природу вещей, ну а поскольку они относились к ограниченному в те времена в правах третьему сословию, вероятность предоставления ученой трибуны была нулевой.

Алхимики, сообщество которых было ещё более замкнутым и секретным, тоже не во всём разделяли идеи Аристотеля, особенно те, кто считал, что им удалось разработать способ превращения металлов в золото. Бойль считал большую часть мошенниками, дурачившими почтенную публику, но при этом не то чтобы не исключал возможность превращения

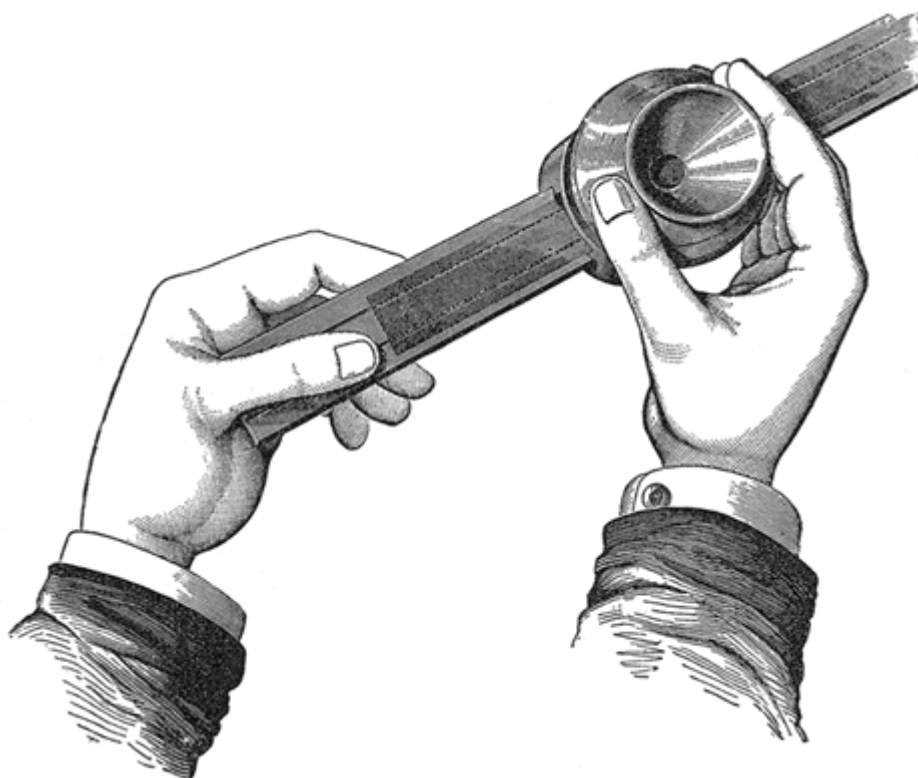
металла в золото, но и сам пытался получить драгоценный металл, ближе к концу жизненного пути даже сообщив о том, что достиг заветной цели носителей тайного знания (об этом упоминалось в одной из предыдущих глав).

Бойль не относил себя ни к алхимикам, ни к представителям научно-преподавательского истеблишмента того времени, ни, конечно, к ремесленникам. Он был одним из представителей нового «гибридного» поколения учёных своего времени – мыслителей-практиков, которые не только штудировали древние тексты и могли расшифровывать даже самые сложные алхимические метафоры, но при этом ещё и отлично владели экспериментальным мастерством и чувствовали себя свободнее в лаборатории (ну а лаборатории они организовывали в своих собственных домах). Самой интересной задачей Бойль считал разработку новых лекарственных средств – ту область химии, революционные изменения в которой произошли за столетие благодаря Филиппу Ауреолу Теофрасту Бомбасту фон Гогенхайму, более известному как Парацельс, и его последователям-ятрохимикам.

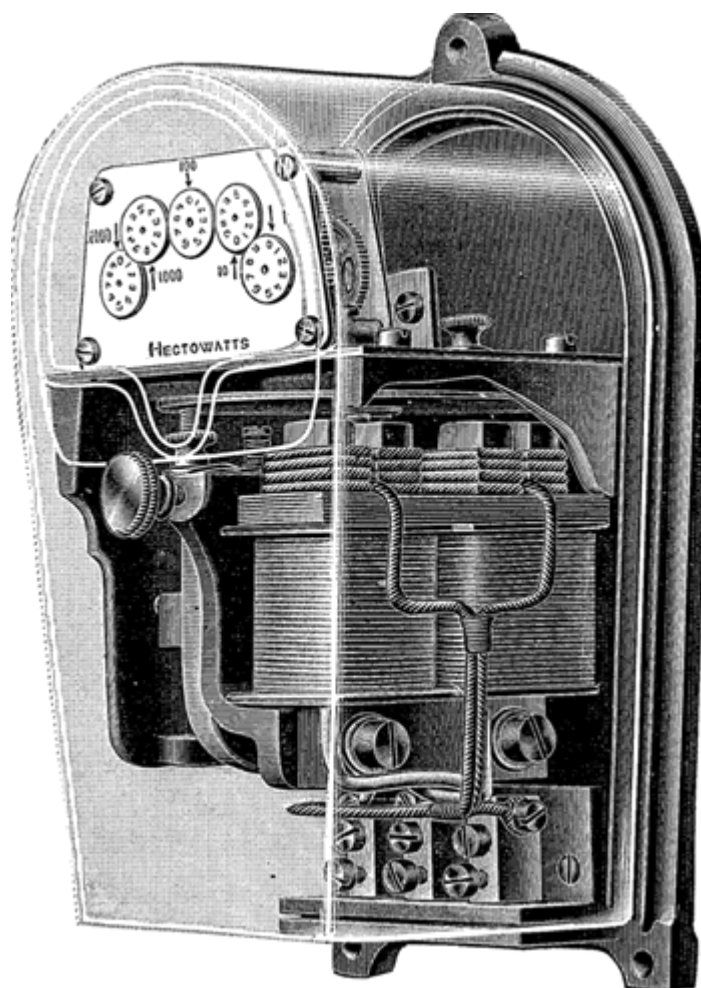
Последователи Парацельса часто обвиняли университетские медицинские школы и городские гильдии аптекарей в некомпетентном монополизме, считая, что их лекарства приносят больше вреда, чем пользы. «Монополисты от традиционной медицины» того времени, в свою очередь, обвиняли последователей Парацельса в пренебрежении врачебных канонов, составленных ещё Гиппократом и Галеном, но при этом скрепя сердце признавали, что иногда запрещенные снадобья ятрохимиков работали лучше тех разрешенных средств, которые готовили «сертифицированные» аптекари из гильдий. Временные и бессистемные успехи ятрохимиков были связаны с тем, что последователи Парацельса считали, что лекари в первую очередь должны полагаться на результаты наблюдения и опыт, а не на труды мыслителей, живших сотни и тысячи лет назад. Правда, следует отметить, что ятрохимики – современники Бойля, как и Йоханнес Баптиста ван Хельмонт, голландец, по трудам которого Бойль ознакомился с трудами Парацельса, – принимали парацельсковскую идею о важности эмпирического подхода, не разделяя при этом его теории на строение всего сущего. Парацельс отвергал идеи Аристотеля о четырёх первоэлементах – ему были ближе идеи Гебера, которые, правда, успели слегка измениться. К 17-му веку алхимики-герменевтики считали первоэлементами не только философскую серу – принцип горючести и философскую ртуть – принцип текучести, но и философскую соль – принцип твёрдости и негорючести. Любопытно, но ятрохимики, как и приверженцы Аристотеля, считали, что их вариант строения мира можно доказать с помощью огня.



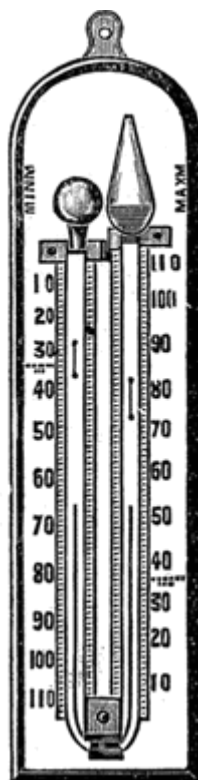
Во взглядах на строение вещества Бойль не был согласен с ними обоими – ни с Аристотелем, ни с Парацельсом. Однако пока в его сознании кристаллизовались собственные идеи, политическая жизнь Англии кружилась водоворотом. В 1658 году умер казнивший Карла I лорд-протектор Оливер Кромвель, и до реставрации Стюартов и коронации Карла II не было понятно, станет ли Англия монархией или республикой. В эпоху больших перемен, когда каждый социальный институт Британии мог измениться всерьёз и надолго, университетская система не была исключением. Только смерть Кромвеля и реставрация монархии не дали открыть новый университет в Дарэме и закрыть при этом университеты в Кембридже и Оксфорде (единственный в истории британских университетов период, когда Кембридж и Оксфорд забыли обычное соперничество и единым фронтом пытались сорвать открытие вуза-конкурента и своё закрытие). Впрочем, у старейших учебных заведений Британии и без перспективы закрытия хватало проблем: парламент Кромвеля вменил в обязанность профессорам Кембриджа и Оксфорда подтверждать свою квалификацию (*Academiarum examen*) независимо от их прошлых успехов, а также постановил ввести в обязательную учебную программу университетов новые дисциплины, в том числе и основы ятрохимии Парацельса. Кого-то планирующееся изменение учебного стандарта обрадовало, кого-то расстроило (что касается проверки знания преподавателей, думаю, это не обрадовало никого). Догадываюсь, что читатели, имеющие отношение к средней или высшей школе нашего времени, могут примерно представить себе состояние наших коллег из далекого семнадцатого века, а с другой стороны мы должны понимать, что обязательное тестирование преподавателей и быстрое изменение учебных планов – далеко не ново, и при каждом изменении социально-политического уклада в любом государстве, в любую эпоху образование рано или поздно начинает ощущать эти изменения.



Скептицизм Бойля в отношении идей Аристотеля и Парацельса вылился в его самый главный труд. К счастью, «Химик-скептик» был написан Бойлем как попытка примирения двух противоположных лагерей химиков-теоретиков – принадлежащих к лагерю сторонников Аристотеля и последователей Парацельса. Книга написана очень корректно – уже в предисловии Бойль пишет, что человек, который хочет стать другом правде, не должен становиться врагом учтивости. Идея стилистики книги Бойля во многом повторяет стилистику Галилеевских «Диалогов о двух системах мира»: в ней безымянный рассказчик повествует об очень вежливой научной дискуссии, в которой участвуют четыре человека. Книга начинается с того, что два участника диалога – сторонник Аристотеля Темистиус и приверженец учения Парацельса Филопонус – кратко излагают свои представления о мире, но быстро умолкают. Наиболее горячей является дискуссия между скептиком Карнеадесом и Элеутериусом – прямодушным естествоиспытателем. В конце концов, беседа четырёх человек превращается в монолог-лекцию Карнеадеса. Говоря о сути элементов всего сущего, Карнеадес (его устами, конечно же, говорит сам Бойль) приводит два довода. Первоначально, приводя множество экспериментальных примеров, он доказывает, что ни четыре первоэлемента Аристотеля, ни три первоэлемента Парацельса не могут дать адекватное объяснение сути процессов, происходящих тогда, когда сложные вещества взаимодействуют с огнём или сильными кислотами. Карнеадес-Бойль показывает, что процессы горения и растворения веществ в кислотах скорее могут приводить к образованию новых соединений, а не простых и не смешанных ни с чем тел, предполагая, что никакие комбинации ни трёх, ни четырёх первоначал не могут дать то богатство веществ, которое уже было известно к тому времени.



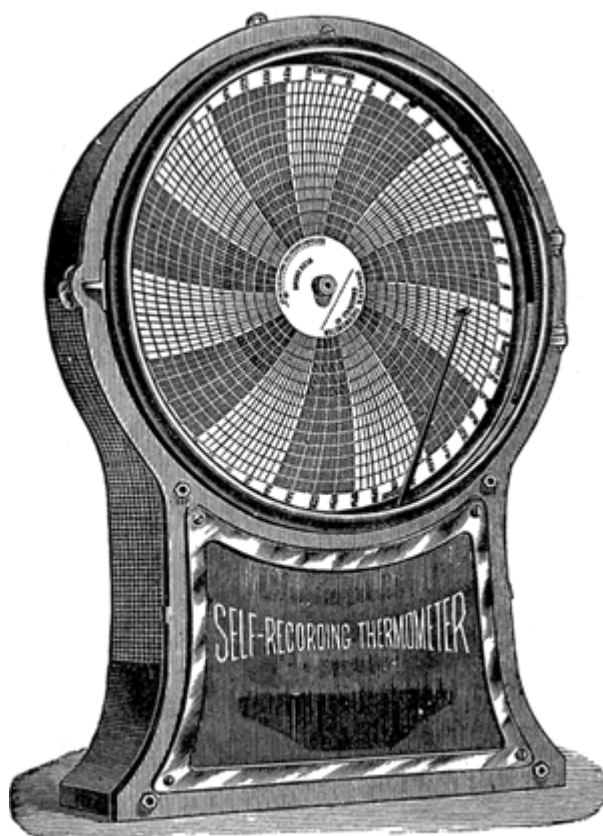
Второй тезис Карнеадеса был более спекулятивен и более опасен с теологической точки зрения. Бойль был уверен, что настоящими составными частями любого тела или вещества являются мельчайшие частицы – атомы, которые «...различаются только размером, формой, текстурой и характером движения...». Идеи атомизма были предложены в античности Левкиппом и Демокритом и позже развиты Эпикуром, но поскольку эпикурейский атомизм отрицал существование божественных и сверхъестественных сил, обвинение в атомистской ереси было очень опасно и, как правило, ничего хорошего обвиненному не предвещало (в одно время даже существовала версия, правда ничем не подтвержденная, что знакомый с Галилеем Папа Урбан сделал так, чтобы Галилея обвинили только в коперниканстве, но не в эпикурейском атомизме, иначе Галилей вполне мог повторить судьбу Джордано Бруно).



Тем не менее, в середине семнадцатого века классические труды античных атомистов были переведены, напечатаны и уже служили поводом для обсуждения учёными мужами своего времени, например, французским астрономом Пьером Гассиенди, правда клирики всех христианских конфессий всё ещё относились к атомизму враждебно. Тем не менее, набожный (хотя временами и мысливший неортодоксально) Бойль, который финансировал перевод Евангелий на многие языки, в том числе турецкий и гаэльский (язык коренных обитателей Ирландии), не видел причины того, почему Всемогуший Господь не мог бы создать Вселенную, состоящую из атомов, предполагая, как в своё время Демокрит, Левкипп, Эпикур и Вергилий, что атомы соединяются друг с другом пазами и выступами, крючками и петельками – примерно так, как сейчас мы можем собирать замки и космические корабли из модулей конструктора Lego. Сейчас в нашем атомном (и субатомном) «конструкторе Lego» больше модулей, чем виделось Бойлю, но следует отметить, что корни наших современных представлений о строении Вселенной лежат в работах Роберта Бойля.



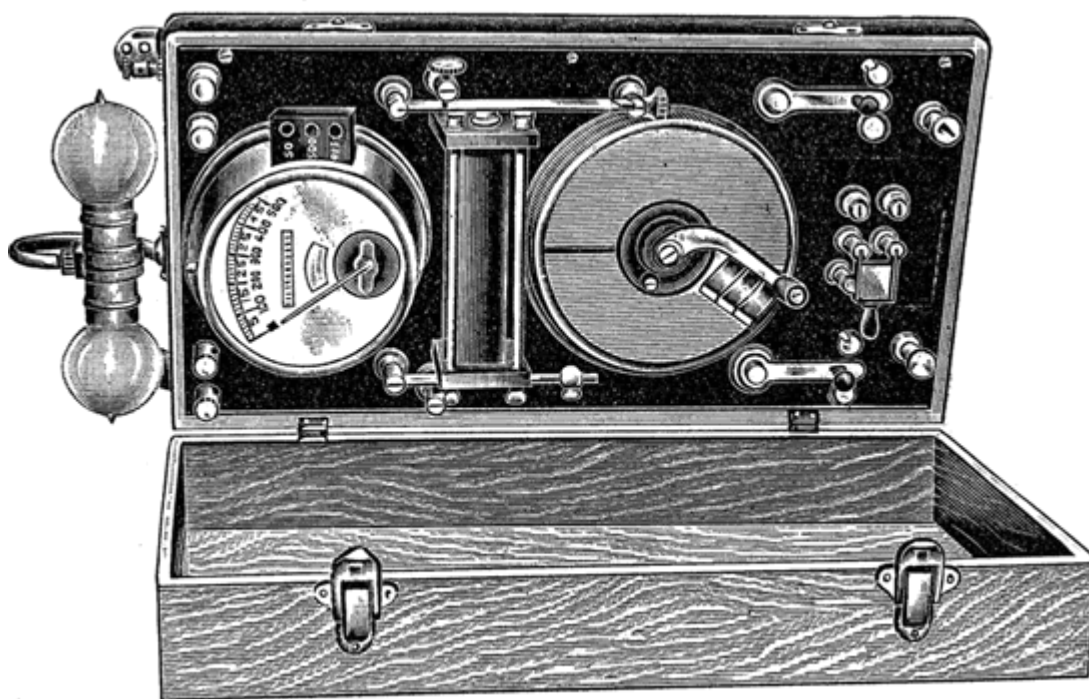
Бесспорно, что Бойля стоит помнить не только как теоретика, работы которого в Возрождение вернули концепцию атомизма в естественные науки. Глубокое понимание Бойлем химии было в большей степени следствием его экспериментального мастерства, чем результатом чтения трудов мыслителей древности и расшифровки гильдейских рецептов красильщиков, гончаров и металлургов. Бойль имел привычку повторять свои эксперименты до тех пор, пока не добивался идеального воспроизведения результатов, в своих работах он равно честно и подробно описывал успехи и провалы своих опытов. В отличие от современных ему алхимиков и ятрохимиков Бойль начал вести предназначенные для публики описания экспериментов простым и недвусмысленным языком, что в настоящее время, строго говоря, является обязательным требованием любого научного журнала и кажется само собой разумеющимся. Некоторые из его экспериментов, описанные в «Химике-скептике», знакомы современным студентам и школьникам. Например, подумав, что удобная классификация веществ должна строиться на различии кислот, щелочей и нейтральных соединений, Бойль описал ряд красителей, цвет которых меняется в кислотных, основных и нейтральных растворах, сделав шаг по направлению к разработке надёжных кислотно-основных катализаторов.



В наше время многие читатели могут счесть книгу Бойля трудной для восприятия: её бессистемная структура очень сильно отличается от линейного повествования, принятого в современной учебной литературе, а многим сформулированным в книге выводам не хватает чёткого обоснования. Правда, после прочтения пары страниц из любого алхимического трактата наш современник может понять, что сложность восприятия – вещь относительная. Именно с «Химика-скептика» принято отсчитывать начало эры появления и развития современной химии, науки, которая развивается и по сей день.

1766. Газы Кавендиша

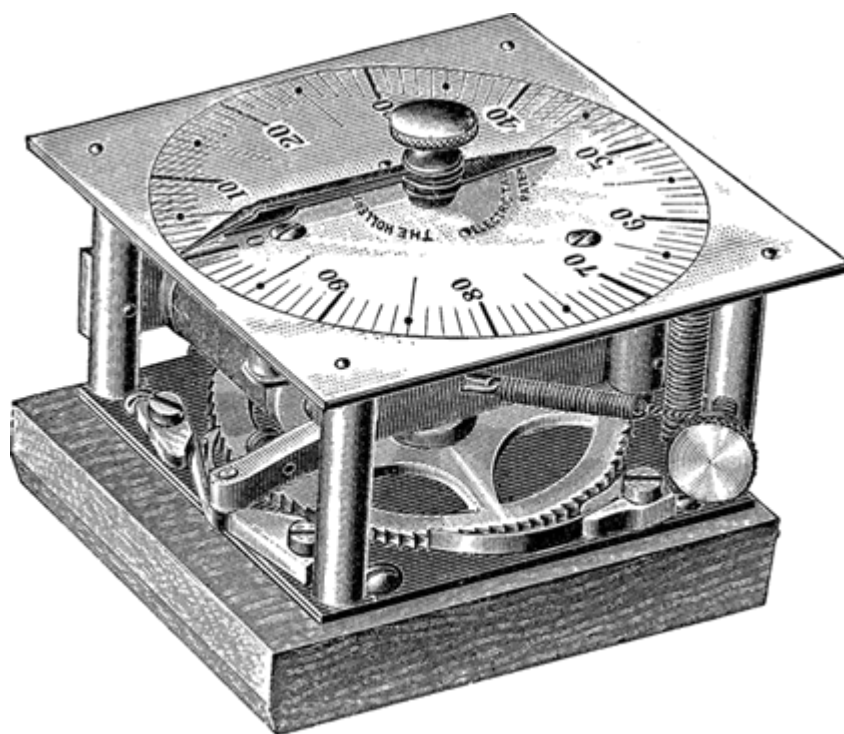
Общепринятый термин «инертные» или «благородные» газы при должном воображении позволяет себе представить аргон и его соседей в виде лениво-валяжных аристократов.



Такая ассоциация оправдана, хотя и не лишена иронии: первый учёный, обнаруживший существование инертных газов, относился к аристократической среде, но отнюдь не был лениво-валяжным. Более того, его научная деятельность была настолько активна и результативна, что его считают вторым по значению британским учёным (в хорошем смысле этого слова, а не в плане всем известного словосочетания) после сэра Исаака Ньютона.

Генри Кавендиш был внуком двух герцогов – с отцовской стороны герцога девонширского, а с материнской – герцога кентского. Будучи младшим сыном младшего сына, он был вне главной линии наследования по обеим линиям, но имел вполне неплохой доход. Большинство младших отпрысков аристократических семей делали карьеру в колониях, армии, на церковном поприще, становились покровителями литераторов и художников или просто вели праздную и безбедную жизнь, однако Кавендиш решил посвятить себя физике и химии.

Отец Генри Кавендиша, Чарльз, был учёным-любителем и членом Королевского научного общества. Чарльз убедился, чтобы Генри получил хорошее образование, отправив его учиться в лондонскую школу Хекни, известную своими прогрессивными идеями, а не в аристократически выдержанный Итон. По окончании Хекни Кавендиш три года изучал математику в Кембридже, после чего присоединился к научному обществу Лондона. Генри Кавендиш стал членом Королевского общества в 1760 году, а в 1765 году был избран членом его Совета.



Научные интересы Генри Кавендиша были широки – в них входили математика, астрономия, метеорология и физика. Его первая научная публикация, которая впервые была опубликована тремя частями в 1766 году и принесла ему медаль Королевского общества по развитию знаний о природе. В ней было описано то, что Кавендиш назвал «искусственным воздухом» – газообразные вещества, которые высвобождаются из твердых веществ при их нагревании или взаимодействии с кислотами.

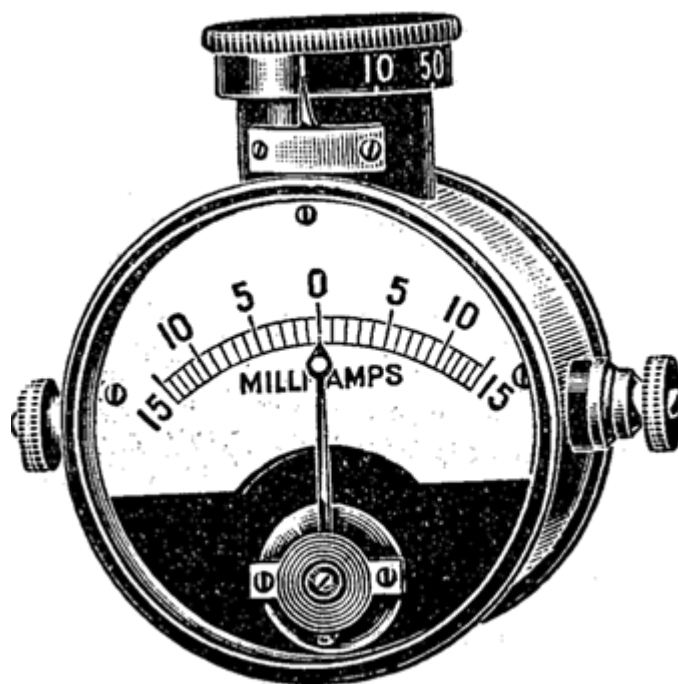
В те времена натурфилософы предполагали, что воздух, содержащийся в атмосфере, представляет собой единственный элемент. И до Генри Кавендиша некоторым химикам удавалось выделять и изучать образцы других «воздухов», но их химическую природу не удавалось установить и понять. Кавендишу удалось разработать и применить уникальные методы сбора и хранения высвобождающихся в результате химической реакции газов, эти методы позволили измерить объёмы и массу этих газов.

Часть работы Кавендиша, опубликованной в 1766 году, была посвящена «негорючему воздуху», который выделялся при растворении металлов в кислотах (сейчас мы называем его водородом). И до Кавендиша исследователи, включая Роберта Бойля, наблюдали выделение этого газа и сообщали о его горючести, однако Кавендиш впервые изучил этот газ количественно, оценив, что он примерно в 11 раз менее плотный, чем воздух. Также он обнаружил, что одинаковые по массе навески цинка, железа или олова, независимо от того, были ли они растворены в «соляном духе» (соляной кислоте) или «разбавленном купоросном масле» (серной кислоте) приводят к выделению «негорючего воздуха, хотя и в разных количествах».

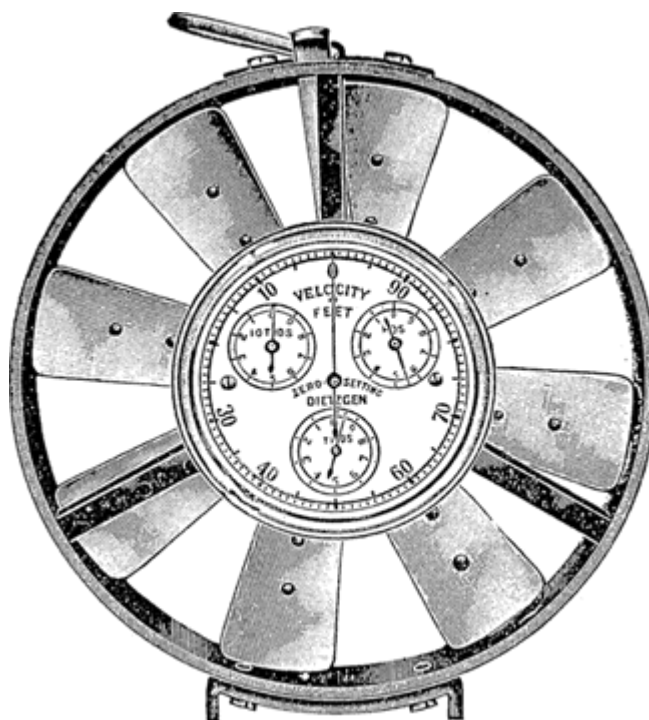


На основании этих наблюдений и изменений Кавендиш сделал разумный (но, как показало дальнейшее развитие химии, ошибочный) вывод о том, что негорючий воздух является составной частью цинка, железа или олова, той составной частью, которая высвобождается под воздействием кислот. Возможно, он подозревал, что «воздух», выделяющийся из металлов, представляет собой чистый флогистон, огнетворный элемент, который, как предполагалось в то время многими химиками, существует во всех горючих веществах.

Вторая часть труда Кавендиша была посвящена «связанному воздуху» (углекислому газу). К тому времени уже было известно, что нагревание мела или известняка для получения негашёной извести (её, в свою очередь, применяли для получения цемента и строительного раствора), приводит к выделению «воздуха», вдыхание которого было смертельно опасным. Впервые этот «воздух» в 1750-е годы изучил Джозеф Блэк, который исследовал медицинские свойства белой магнезии (основного карбоната магния – $[\text{Mg}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$). Блэк показал, что «связанный воздух», образующийся при нагревании известняка, идентичен «воздуху», выделяющемуся при взаимодействии минеральных кислот с мелом или «воздуху», образующемуся при сбраживании сахаров. Кавендиш с высокой точностью повторил эксперименты, собирая «связанный воздух» над слоем ртути (растворимость, пусть и ограниченная, углекислого газа в воде не давала собирать этот газ над водой). Кавендиш определил, что плотность «связанного воздуха» в 1.57 выше, чем плотность воздуха обычного (это очень близко к привычному нам соотношению плотностей углекислого газа и воздуха, которое составляет 1.65), а также оценил количество газа, образующегося при действии кислот на карбонаты и гидрокарбонаты. Так, он определил, что 1000 весовых частей мрамора позволяет получить 407 или 408 весовых частей углекислого газа (если провести расчет сейчас, мы вычислим, что на 1000 грамм чистого карбоната кальция должно выделиться 440 грамм углекислого газа, но нужно учесть, что мрамор не является чистым карбонатом кальция, да и измерительные приборы 20-21 века совершеннее приборов, доступных исследователям 18 века).

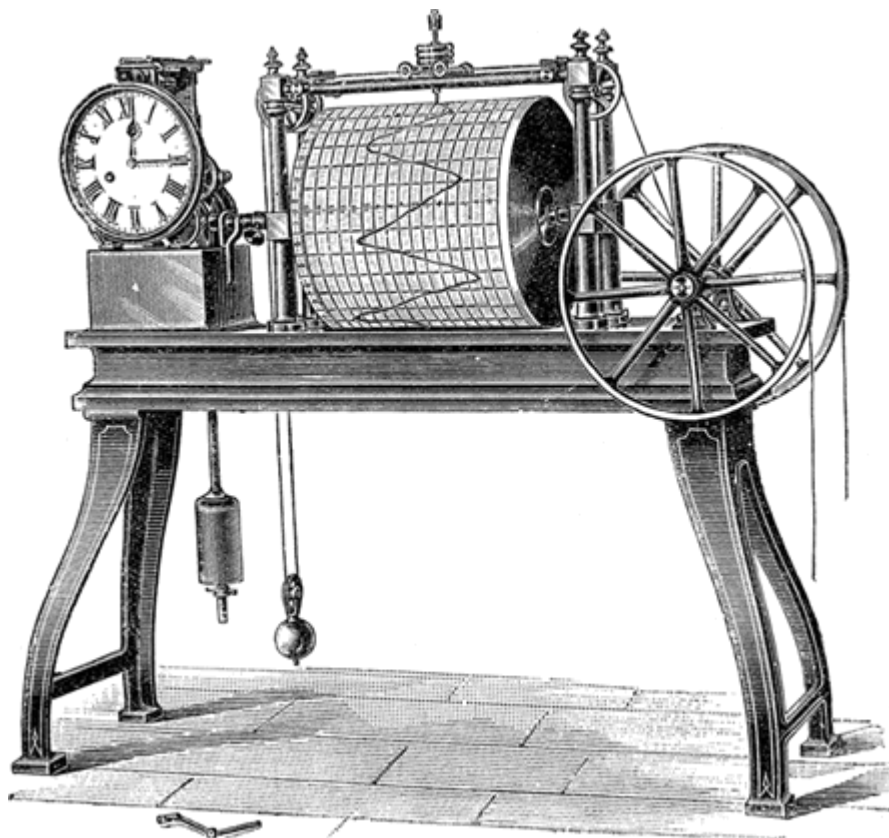


Третья часть труда Кавендиша была посвящена видам «воздуха», образующимся в результате ферментации, а также при гниении животной и растительной биомассы. До него этими вопросами занимался шотландский химик и медик Дэвид МакБрайд, который обнаружил углекислый газ среди паров, испускаемых гниющей плотью или растительным материалом. Однако Кавендишу удалось обнаружить среди этих паров еще один газ, который не выделялся при взаимодействии кислот с металлами или карбонатами. Обнаруженный Кавендишем газ главным образом представлял собой метан.



Кавендиш написал ещё одну объёмную рукопись, которая вполне могла стать четвёртой частью его исследований, посвящённых газам. Эта рукопись была посвящена «видам воздуха», выделяющимся при нагревании твёрдых органических материалов – древесных опилок и оленьих рогов. Расстроившись из-за невоспроизводимости результатов,

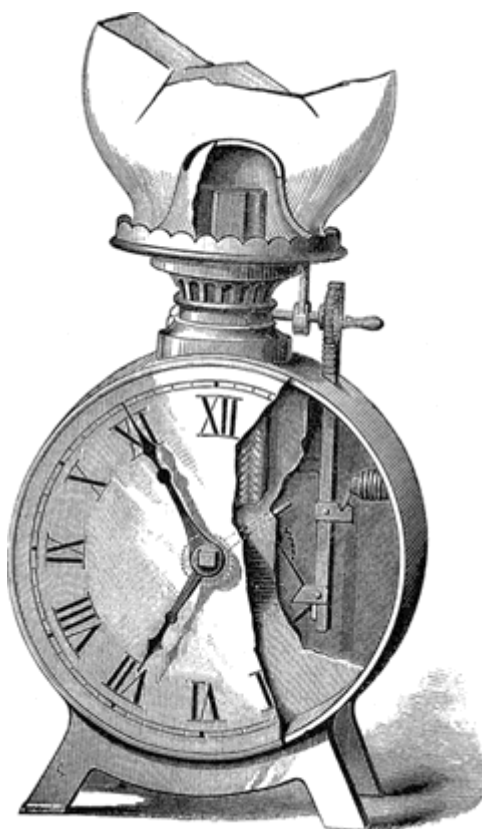
Кавендиш бросил эту работу, не окончив и не опубликовав её результаты и переключив свое внимание на исследования в области физики. Занимаясь физикой, Кавендиш практически не публиковал результаты своих изысканий, несмотря на то, что и здесь проводил бесчисленные эксперименты. Нежелание сообщать обществу о результатах своих исследований биографы Кавендиша связывают с его чрезмерным перфекционизмом. Стандарты и цели, по которым Кавендиш строил свои исследования, были очень высоки – Кавендиш брал пример с сэра Исаака Ньютона. По записям и по статьям Кавендиша можно предположить, что он планировал ни много ни мало столь же подробно и исчерпывающе разобраться с вопросами физики тепла и электрических явлений, как это сделал Ньютон с принципами тяготения и инерциальным движением. Увы, но столь амбициозные задачи в те времена было просто невозможно решить из-за несовершенства экспериментальной и измерительной техники. Потребовалось ещё столетие усилий экспериментаторов и теоретиков, чтобы получить более или менее полное представление о термодинамике и электромагнетизме. Если бы некоторые открытия Кавендиша были бы опубликованы, они бесспорно внесли бы свой вклад в сбор естественнонаучной мозаики. Однако Кавендиш предпочёл не выносить на суд учёных коллег незаконченную работу, а продолжать эксперименты. Такая молчаливость и немногословность была свойственна Кавендишу. Современники говорили о том, что он был очень застенчив, очень редко говорил, а если ему и приходилось с кем-то общаться, общение давалось ему с огромным трудом. Особенно тяжело это нежелание Кавендиша общаться чувствовала прислуга, с которой, особенно с женской частью, он чувствовал себя особенно неуютно. Как правило, слуги, работавшие в доме Кавендиша, получали чёткие инструкции не попадаться ему на глаза, распоряжения же он передавал в виде записок, которые оставлял на столе в зале своего дома (ну, по крайней мере, это говорит о том, что все его слуги умели читать). Неудивительно, что Генри Кавендиш так и не женился, да и всегда стремился избежать социальных контактов вне круга своих коллег-учёных.



В 1781 году, устав страдать от безответной любви к физике, Кавендиш вернулся в химию и начал вести исследования с удвоенной энергией. За то десятилетие, в течение

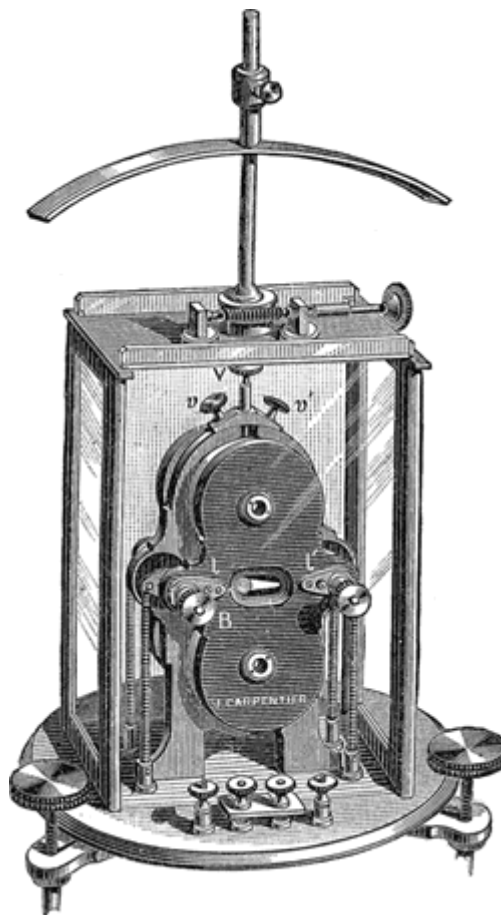
которого Кавендиш прекратил химические эксперименты, швед Карл Шееле и соотечественник Кавендиша Джозеф Пристли открыли еще один газ – кислород. В то время этому газу было дано несколько названий – дефлогистированный воздух (Пристли), огненный воздух (Шееле), каждое из которых отражало разные взгляды на его происхождение и свойства. В конечном итоге для этого газа и образующего его элемента закрепилось название кислород-оxygenum, предложенное французским химиком Антуаном Лавуазье, но Кавендиш тоже приложил свои силы к разгадке тайны дефлогистированного воздуха.

Натурфилософы семнадцатого века показали, что в герметичном сосуде атмосферный воздух может поддерживать жизнедеятельность животного (или процесс горения) в течение ограниченного времени, однако не было понятно – является ли причиной этого явления то, что дыхание и огонь портят воздух или же поглощают некий его жизненно важный компонент. Шееле выделил этот жизненно важный элемент атмосферы в 1771 году и первоначально назвал его «витриоловый воздух», возможно из-за того, что впервые получил его, обрабатывая пиролюзит (диоксид марганца) витриоловым спиртом (концентрированной серной кислотой). Правда позже, получив этот же газ из других веществ, обойдясь без кислот, используя термическое разложение селитры или оксида двухвалентной ртути (Пристли тоже получил кислород, разлагая оксид ртути), Шееле переименовал найденный им газ в «огненный воздух» – выделяющееся газообразное вещество ускоряло процесс горения. К несчастью для Шееле, результаты его открытия были опубликованы только в 1777 году, к тому времени Пристли уже успел сделать это же открытие независимо от Шееле.



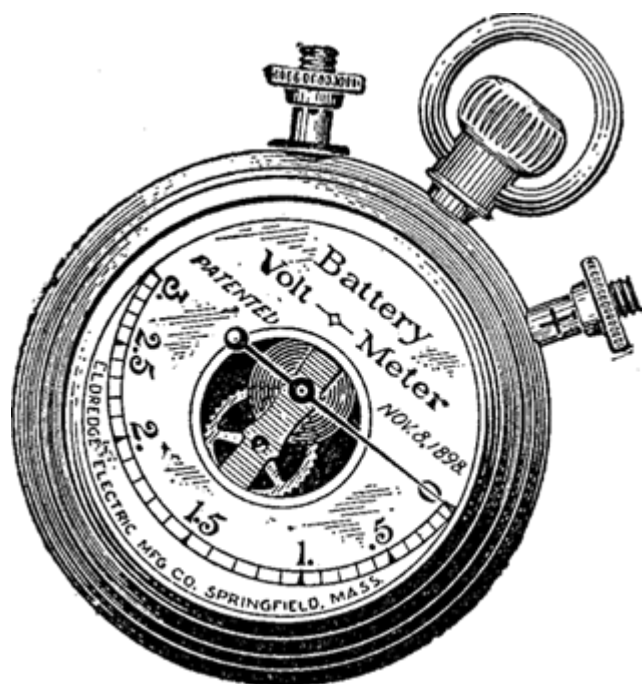
Пристли, священник, взгляды которого, правда скорее напоминали взгляды ариан-монофизитов, отрицавших божественную сущность Христа, преподавал в Уорингтонской академии, был членом Королевского общества и отличался столь же широкими научными интересами, что и Кавендиш. Он начал изучать «связанный воздух» – углекислый газ – в 1770 году, соседство его дома с пивоварней облегчало получение объекта исследования. Чуть позже Пристли описал способ получения искусственной минеральной

воды, который позволил начать промышленное производство шипучих напитков.



В 1772 году Кавендиш и Пристли принимали участие в обсуждении экспериментов, проведённых Стивеном Гейлсом, суть которых заключалась в изучении взаимодействия азотной кислоты с различными минералами и металлами. Когда Пристли воспроизвёл эксперимент Гейлса, он получил новый газ, получивший название «азотистый газ» (оксид азота(II)), который при контакте с атмосферным воздухом превращался в красно-коричневый газ (диоксид азота), поглощавшийся водой и оставлявший газ, который не поддерживал ни горение, ни дыхание. Обнаружив процесс превращения NO в NO_2 , Пристли решил использовать его как количественную характеристику «полезности» (говоря нашим языком – содержания кислорода) воздуха. Эксперимент Пристли по разложению оксида ртути и получению дефлогистированного воздуха – кислорода – датируется 1774 годом.

Как и современники, Кавендиш и Пристли разделяли флогистонную теорию горения. Им казалось, что водород Кавендиша либо сам является флогистоном, либо содержит его, а огненному воздуху (по терминологии Шееле) флогистона не хватает – именно по этой причине они активно и со взрывом соединяются от огня или электрической искры. Однако после того как Лавуазье предположил, что горение не является утерей веществом флогистона, а наоборот, соединение с чем-либо (кислородом), подтвердив свое предположение экспериментами по тщательному взвешиванию исходных веществ и продуктов сгорания.

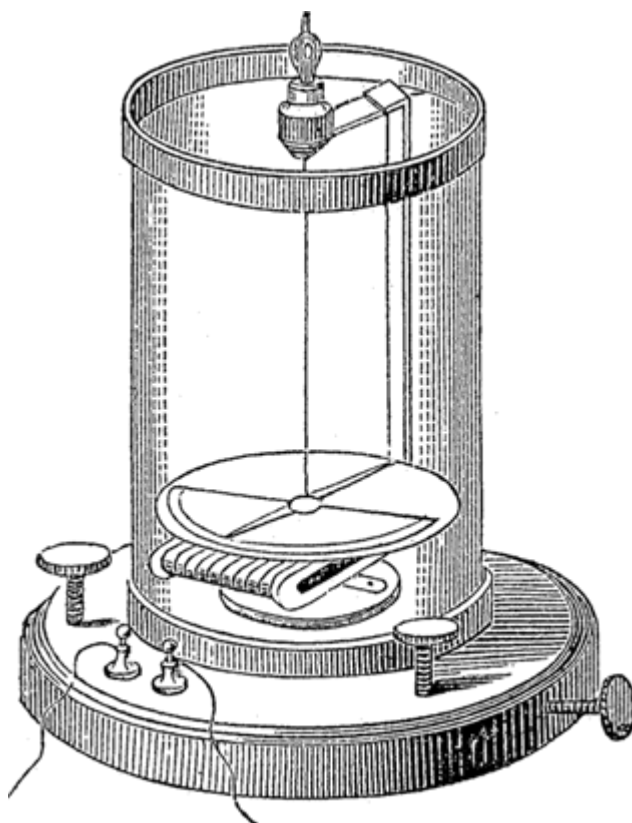


Однако теория кислородного горения Лавуазье не появилась до визита Пристли в Париж, где он встретился с Лавуазье и рассказал ему о своём открытии дефлогистированного воздуха. Лавуазье выслушал коллегу и в конечном итоге пришёл к идее кислородного горения. Первоначально Лавуазье хотел незамысловато назвать обнаруженный им газ «дыхательным воздухом», однако позже остановился на названии «*oxxygenium*», в котором комбинируются два греческих корня – «рождающий кислоту» (русский термин «кислород» является калькой-переводом с греческого на русский). Название в конечном итоге обусловлено тем, что многие оксиды при взаимодействии с водой дают кислоты. Исходя из природы его продукта взаимодействия с кислородом, «негорючий воздух» Кавендиша Лавуазье назвал *hydrogenium* – «рождающий воду».

В 1781 году ещё одна из работ Пристли мотивировала Кавендиша снова заняться изучением газов. Пристли со своим ассистентом Джоном Волтайром взрывали смеси воздуха и водорода с помощью электрических искр, обнаружив при исследовании этих процессов образование «росы» внутри реакционных сосудов. Кавендиш с присущей ему тщательностью убедительно доказал, что эта «роса» была чистой водой, образовавшейся в результате взаимодействия «негорючего воздуха» с «дефлогистированным воздухом» (кислородом), причем было подсчитано, что последний составляет пятую часть от атмосферного воздуха. Кавендиш назвал оставшиеся четыре пятых атмосферного воздуха «флогистированным воздухом» – воздухом, который насыщен флогистом настолько, что уже не может принимать эту огнетворную субстанцию. Читатель, наверное, уже догадался, что сейчас мы называем этот газ «азотом». Кавендиш в переписке сообщил некоторым исследователям о синтезе воды, и вскоре вести об этом достигли Лавуазье, который повторил эксперимент и быстро опубликовал полученные результаты как собственную находку, не ссылаясь на Кавендиша и не благодаря его еще до того, как статья Кавендиша «Эксперименты с воздухом» была опубликована в 1784 году. Королевское научное общество выразило французской академии свой протест по поводу использования чужих результатов, и, надо отдать ему должное, Лавуазье немедленно принёс извинения.

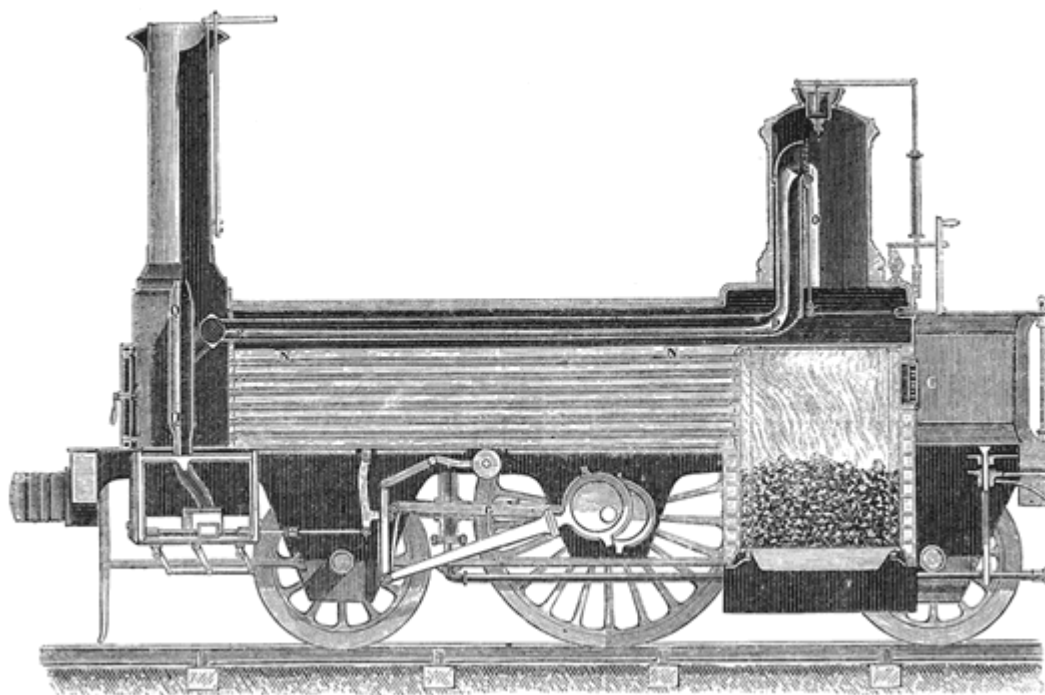


Еще один спор о первенстве открытия с участием Кавендиша начался тогда, когда инженер, учёный, а впоследствии и единица измерения мощности Джеймс Ватт обвинил Кавендиша в плагиате своих собственных исследований состава воды. Как оказалось, взаимное непонимание было вызвано письмом анонимного злоумышленника. Прочитав статью Кавендиша, Ватт признал, что их теории различаются, снял обвинения и извинился.



Первоначально Кавендиш не воспринял кислородную теорию горения Лавуазье, указывая, что ошибочно так плотно связывать окисление с кислотностью, в особенности исходя из того, что, как уже было известно в восемнадцатом веке, существуют и бескислородные кислоты. Несколько лет Кавендиш продолжал называть кислород дефлогистированным воздухом, но постепенно, когда новая номенклатура стала распространена повсеместно, принял нововведение. Однако самый последний вклад Кавендиша в исследование атмосферных газов фактически был проигнорирован и оставался таковым многие годы.

Кавендиш провёл ряд экспериментов, в которых он воздействовал электрическим разрядом на смесь атмосферного азота и кислорода, взятого в избытке. В конечном итоге реакция приводила к образованию поглощавшегося водой оксида азота (говоря собственным языком Кавендиша, дефлогистированный воздух освобождал флогистированный воздух от флогистона, превращая его в кислоту). Затем он поглощал непрореагировавший кислород с помощью сульфида калия, однако во всех экспериментах наблюдалось, что остается некий нереагирующий и не поглощаемый ничем газ, объём которого составляет около $1/120$ от объёма воздуха. Результаты эксперимента были опубликованы в 1785 году, однако природу газа, который не поглощался и не реагировал, Кавендиш объяснить не мог и просто описал наблюдаемые результаты как эмпирический факт. Лишь спустя сто с лишним лет, в 1894 году, лорд Рэлей и Уильям Рамзай в ходе сходных экспериментов с атмосферным воздухом идентифицировали этот остаток как аргон – первый из обнаруженных инертных газов. Тем не менее, приходится признать, что отпрыск двух благородных родов Генри Кавендиш первым наблюдал существование благородного газа, опередив своё время.



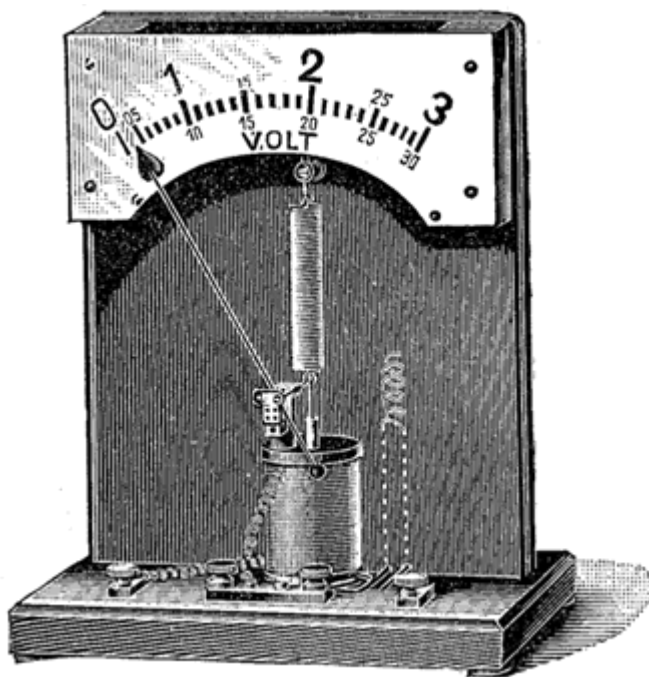
1767. Бутыль Вульфа

Есть мнение, что химик должен быть аккуратен всегда и во всём. Конечно же, при проведении экспериментов мы должны быть внимательны и точны, но временами аккуратность в одном компенсируется хаотичностью в другом: я знаю коллег (да что знаю, сам к ним отношусь), рабочий стол которых что на работе, что дома наводит на мысли о представителях маленького народца, которые в отсутствие хозяина прибегают развлекаться, раскидывая бумаги, ручки и прочие элементы офиса).

С другой стороны, беспорядок на моём столе воспринимается мной как особая форма порядка, которая подконтрольна только мне, и на выездах в командировки за чужими столами бывает тяжело работать, особенно если на них царит идеальный порядок.

Один из самых неаккуратных химиков, вошедших в историю химии (я вполне допускаю, что это не был самый неаккуратный химик вообще, но ещё менее аккуратные химики следа в истории науки не оставили) – Питер Вульф – вспоминается в связи с разработанной им стеклянной лабораторной посудой, которая сделала работу с газами эффективнее и безопаснее – бутылки Вульфа.

Вульф родился в 1727 году в Теермаклеине, пригороде ирландского города Лимерик, более всего известного появившейся в нём особой формой стихосложения. В молодости после провала второго якобитского восстания, одной из целей которого была попытка реставрации династии Стюартов и передачи власти католику по вероисповеданию Карлу Эдуарду Стюарту, ему пришлось бежать из Британии в Европу, где он присоединился к ирландцам-католикам, рассеянным по Испании и Франции. Пожив некоторое время в Испании, Вульф переехал в Париж, где жил и работал его родственник – банкир Джордж Вульф, который помимо всего прочего был агентом Карла Стюарта или, как его звали сторонники, Красавчика принца Чарли.



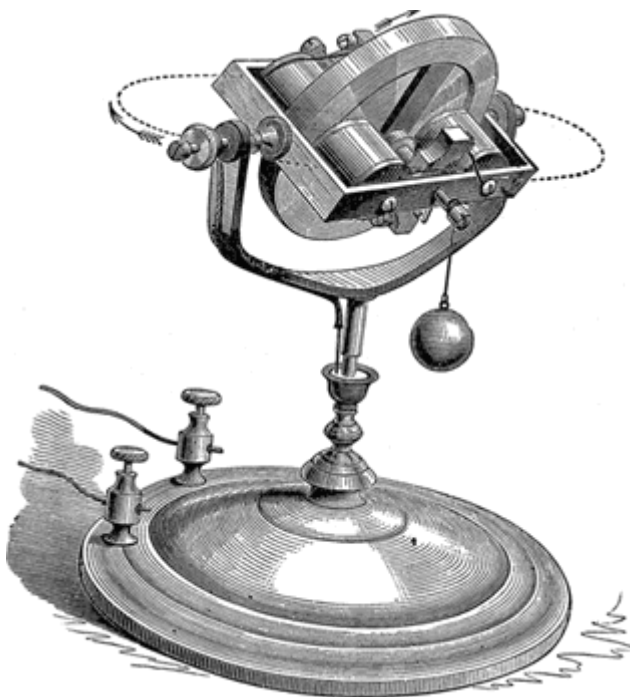
В Париже Вульф начал посещать лекции по химии, в которых принимал участие талантливый химик-самоучка Гийом Франсуа Руэль (сам Руэль прежде всего известен тем, что в 1754 году ввёл в химию понятие основание – вещество, при вступлении в реакцию с кислотой образующее такую твёрдую форму как соль). Руэль занимал должность ассистента лектора по демонстрационному эксперименту в парижском «Саду растений» – в то время «сад» был институтом, преимущественно связанным с естественной наукой, сейчас это открытый для посетителей ботанический сад. Поведение Руэля на лекциях успело обрести скандальную славу: он мог начать возражать лектору, а мог вообще оттеснить ученого мужа с кафедры и начать читать лекцию за него, в возбуждении расстёгивая сюртук. Такое поведение человека, который, как предполагалось, должен был представлять безмолвную функцию демонстратора экспериментов, развлекало аудиторию. На лекциях с участием Руэля появлялись и молодой Антуан Лавуазье, и энциклопедист Дени Дидро.

Вульф свёл знакомство с Руэлем, под его началом начал заниматься практической

химией и вскоре познакомился со многими другими известными химиками того времени. Во время проживания в Европе Вульф главным образом интересовалась минералогия, он совершал экспедиции в Германию, Венгрию и Богемию (нынешняя Чехия), откуда привозил целые коллекции образцов. В 1750 году Вульф вернулся в Лондон, где его парижские друзья свели его с Джоном Стюартом, графом Бьютским, шотландским аристократом, которому был не чужд интерес к естественным наукам, прежде всего – ботанике и минералогии. Граф Бьютский был наставником принца Уэльского, будущего короля Георга III, его покровительство значительно повышало шансы молодого католика на карьеру в протестантской Британии. Вульф начал работу в домашней лаборатории герцога.

Через семнадцать лет, в 1767 году Вульф становится членом Королевского научного общества. В этом же году он пишет статью *«Эксперименты с перегонкой кислот и летучих щелочей...»* (Phil. Trans. 1767, 57, 517 (DOI: 10.1098/rstl.1767.0052), в которой описывает способы работы с такими токсичными газами, как аммиак, хлороводород и хлорэтан, предлагая предварять сбор газа в контейнер процедурой его пропускания через колбу или бутылку, содержащую воду. Сама по себе предложенная процедура не была новшеством – за сто лет до Вульфа охлаждал газы, пропуская их через жидкость, еще Иоганн Глаубер.

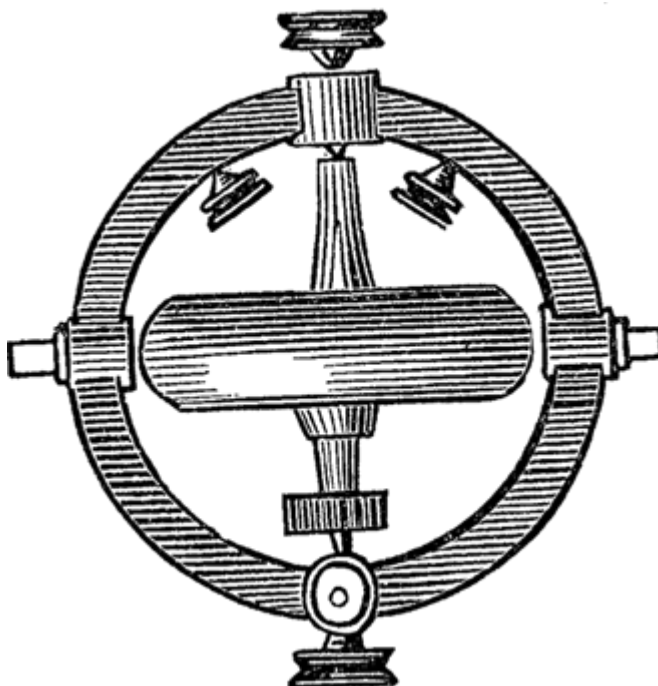
Тем не менее, в подходе Вульфа были свои преимущества, которые значительно улучшали условия работы в лаборатории. Как отмечал Вульф в своем письме, пропускание газа сквозь воду в процессе получения азотистого воздуха (оксида азота (II)) служило для предотвращения образования опасных газов, которые могли бы повредить лёгким экспериментатора. Предложенная им аппаратура для пропускания газов через жидкости позволяла получать сильные кислоты и щелочи. Позже Вульф провел эксперимент по нитрованию индиго и получил окрашенную в жёлтый цвет пикриновую кислоту (тринитрофенол), хотя и не оценил потенциал применения этого вещества в качестве взрывчатки. Для пропускания газов через жидкость Вульф разработал двух- или трёхгорлый сосуд из толстого стекла, который ещё можно встретить в лаборатории, где его называют просто «Вульфом» или «Вольфом». Правда, бутыл Вульфа встречается в лабораториях всё реже – её заменила более удобная в использовании промывная склянка Дрекселя.



Практические навыки Вульфа и его личные связи со временем привели к тому, что он стал поставщиком новых образцов минералов для английских минералогов, хотя известно, что ряд минералогических описаний был сделан непосредственно Вульфом. Вульф мастерил стеклянную посуду для Джозефа Пристли и учил его работать с газами. Вульф готовил

реактивы для Джозефа Бэнкса, отправлявшегося исследовать южные моря с экспедицией Капитана Кука – с точки зрения положения в обществе Вульфа вполне можно было считать успешным учёным своего времени.

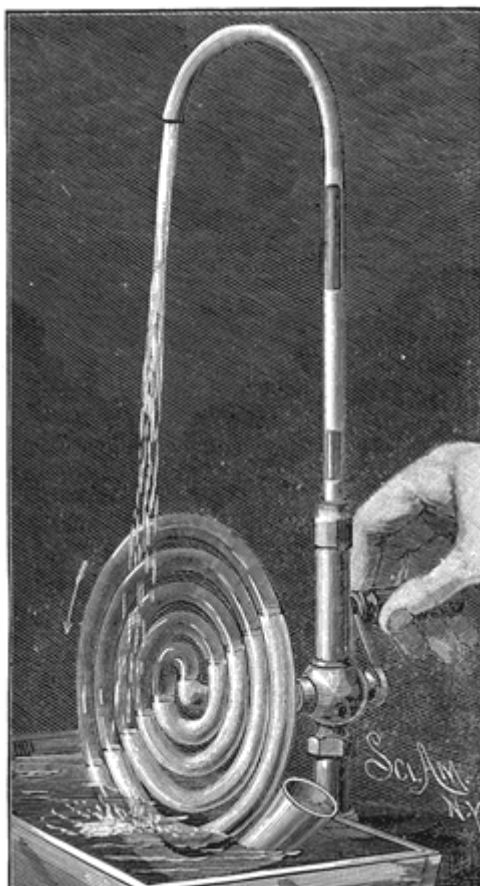
Однако история сохранила имя Вульфа только в бутылке его имени. Как учёный Вульф исповедовал в работе странноватые и устаревшие подходы. Если к лично приклеенным Вульфом к каждому химическому прибору в своей лаборатории рукописным текстам молитв можно было бы отнестись с пониманием, то химические воззрения, которых придерживался Вульф, были весьма архаичны даже для его времени, и он не менял их даже под влиянием новых открытий. Вульфа не впечатлила кислородная теория горения Лавуазье, до конца дней он оставался активным сторонником флогистонной теории. Не исключено, что Вульф верил не только в флогистон, но и в возможность трансмутации металлов в золото (некоторые из его экспериментов со ртутью и серой слишком похожи на попытки получения философского камня).



Известно, что в год, когда Королевское общество приняло Вульфа в свои ряды, он уже был членом занимавшейся оккультными практиками масонской ложи «Лондонское универсальное общество постижения Новой Иерусалимской церкви», которое, действуя на грани дозволенного, привлекало радикально и эксцентрично настроенных священников, художников и учёных, и общий настрой членов этой ложи как нельзя кстати соответствовал эксцентричному поведению Вульфа. Он запросто мог пригласить друзей позавтракать у него в 4 утра, но открывал дверь только тому, кто стучал в дверь секретным стуком. Те, кто все же попадали на это «чаепитие жаворонков», потом удивлялись, что завтракать (в частном доме, в Лондоне, в 18-м веке) приходилось в лаборатории, где в беспорядке стояли жаровни, химикаты, стопки бумаг, различные ящики, коробки и мешочки. Упоминается, что однажды, зайдя в домашнюю лабораторию, Вульф снял шляпу и больше не смог её найти – затерялась где-то среди всего «рабочего порядка». Умер Вульф в возрасте 76 лет, подхватив простуду, которую, как он думал, можно вылечить, прокатившись в карете от Лондона до Эдинбурга и обратно (современные атласы говорят, что сейчас для этого путешествия по автомобильным дорогам Британии придется ехать без малого 600 километров только в одну сторону). Столь нетривиальный подход к самолечению стал последней эксцентричной выходкой Вульфа в жизни.

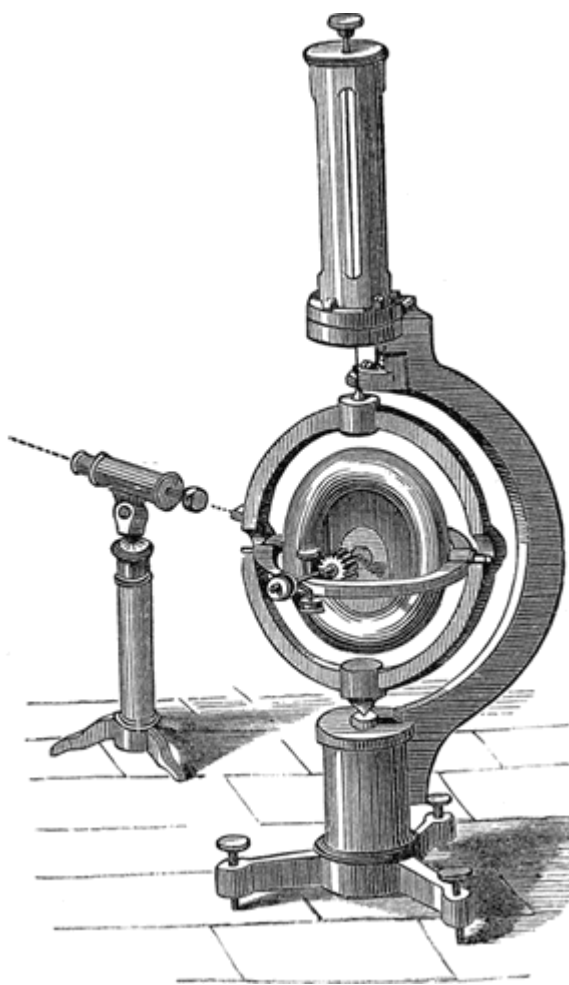
Сейчас, конечно, никто из моих коллег не рискует потерять головной убор, сняв его в лаборатории, однако ирония в том, что современные стандарты рабочего места химика

продиктованы тем же, чем руководствовался Вульф – техникой безопасности.



1777. Фигуры Лихтерберга

Какое лабораторное оборудование можно считать наиболее важным в наши дни? Оптимисты найдут вспоминать различного рода спектрометры, которые им хотелось бы завести в лаборатории, чтобы ускорить научную работу, пессимисты – вспоминать, какой стеклянный прибор они разбили на прошлой неделе, после чего работа остановилась совсем.



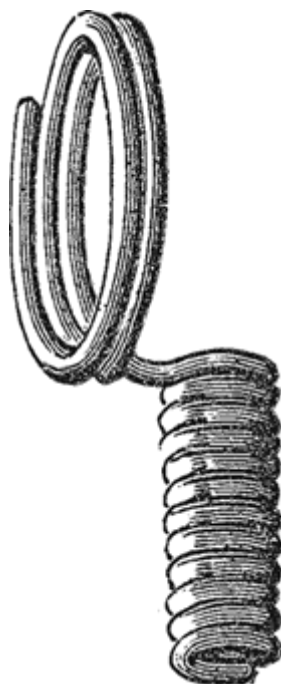
Реалисты же, к которым я имею привычку относить себя, сразу же вспомнят устройство, с которым мы прошли не одну аккредитацию, составили немало заявок на получение грантов и чуть меньшее число отчётов по полученным грантам, благодаря которым и удастся оплатить работу спектроскопистов, пополнить количество бьющихся лабораторных стекляшек и организовать работу.

Надеюсь, читатели поняли: самым важным лабораторным оборудованием дня сегодняшнего по праву можно считать компьютер – оборудование, на котором работают даже те мои коллеги, которые давно уже не анализируют «сырые» спектры и тем более не стоят у вытяжного шкафа, собирая приборы из стеклянной посуды.

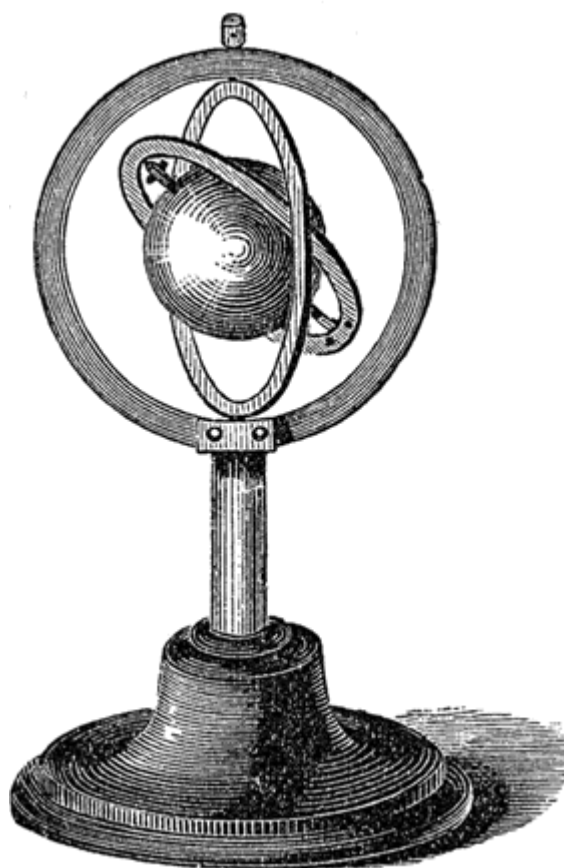
Говоря точнее, самым важным оборудованием можно считать даже не компьютер, а лабораторный принтер, поскольку электронный документ в наши дни можно составить или выправить даже с помощью телефона (хоть это и неудобно, но возможно – бывало, мне приходилось сидеть в поезде и срочно править на телефоне электронные таблицы, а потом отсылать их своему руководству), а вот чтобы распечатать его в обязательных двух или трех экземплярах, без принтера не обойтись. Самым распространённым типом принтера сейчас является принтер лазерный, мы редко задумываемся о том, как и когда были разработаны принципы лазерной печати, а между тем фигуры Лихтенберга – физические явления, которые легли в основу этих принципов, – впервые удалось наблюдать ещё в XVIII веке.

Георг Кристоф Лихтенберг родился в 1742 году в городке Обер-Рамштадт неподалёку от Дармштадта в семье священника. Возможно, Лихтенберг мог бы пройти кастинг на роль Ричарда III в одноименной трагедии Шекспира, но только после достижения определённого возраста, а так горбатый и непропорционально сложенный мальчик чувствовал себя изгоем и страдал от одиночества, несмотря на то, что у него было пятнадцать братьев и сестёр. Как это нередко бывает у сильных духом людей, Лихтенберг компенсировал свои физические недостатки, развивая интеллект. В 1763 году он отправился преподавать физику в Университет Геттингена, а

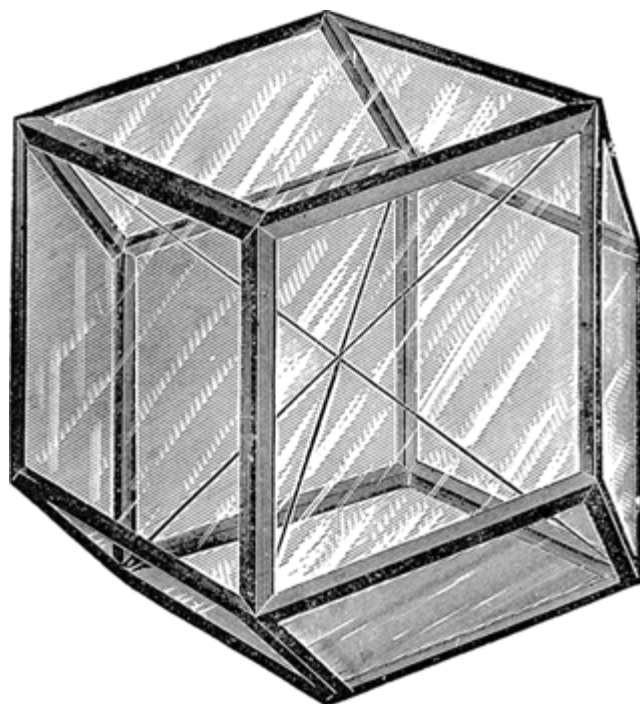
через шесть лет уже получил должность экстраординарного профессора, хотя и не только за учёные заслуги – администрация надеялась, что умение Лихтенберга общаться и его знание языков благотворно скажется на репутации университета.



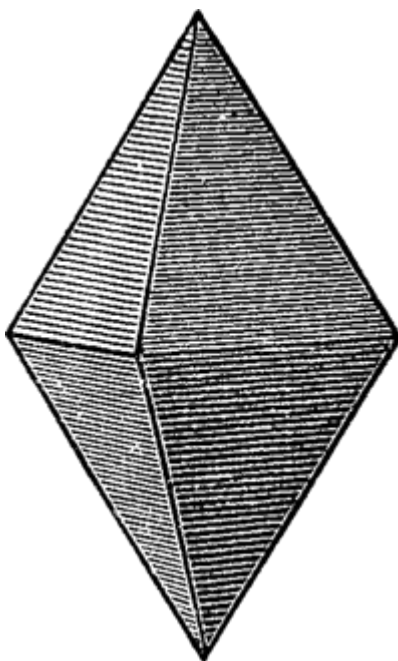
В 1770 и 1774 годах Лихтенберг два раза посещал Британию, эти поездки оба раза производили на него большое впечатление, в итоге сделав из него увлечённого англофила. В Британии он встречался со своим тёзкой – королём Георгом III (представителем Ганноверской династии, зародившейся на землях, близких к месту рождения самого Лихтенберга), и, что более важно, с Джеймсом Ваттом и Джозефом Пристли, которые повлияли на его научные взгляды. В Британии Лихтенберг также водил знакомство и с литераторами, например, Джонатаном Свифтом, под влиянием которых решил писать не только научные трактаты, но и афоризмы (временами на грани приличия своего времени), литературную сторону и образность которых высоко оценивали Эммануил Кант и Вольфганг фон Гёте. Лихтенберга можно считать первым блогером своего времени (правда, пишущим «под замок»): он заносил в свои записные книжки каждую мелочь – что-то, что бросилось в глаза, впечатления от прочитанных книг, планы экспериментов, равно как и то, удалось ли или нет реализовать планы. Лихтенберг умел и работать, и веселиться, и был неплохим компаньоном: как-то раз после бурной пирушки, в которой также принимал участие Алессандро Вольта, Лихтенберг заметил, что Вольту можно назвать экспертом по электризации девушек (думаю, что же было на этой пирушке, лучше предоставить воображению). Лекции Лихтенберга по физике привлекали даже тех студентов, у которых физика не входила в учебный план – скорее всего Лихтенберг был первым лектором в Германии (а может и во всём мире), дополнявшим лекции по электричеству демонстрационными экспериментами. Временами послушать и посмотреть его лекции приходили не только студенты, известно, что среди слушателей Лихтенберга был математик Карл Гаусс. Лихтенберг написал учебник по естествознанию, который оставался образцовым учебным пособием несколько десятилетий. Именно за этот труд Петербургская академия наук приняла Лихтенберга в иностранные почётные члены.



Хотя интересы Лихтенберга в естественных науках были разнообразны, да и выходили за пределы естествознания, наибольший научный вклад был сделан им в изучение электрических явлений. Именно ему принадлежит введение обозначения разных полюсов источника электричества знаками «+» и «-» (положительное и отрицательное напряжение). До него эти полюса и само электричество имели другие обозначения – «стеклянное» и «гуттаперчевое», «янтарное» и «шерстяное» и всякое прочее, что, естественно, не облегчало взаимопонимание физиков из разных стран (по версии американских физиков, систему положительного и отрицательного полюсов источника тока предложил один из отцов-основателей Бенджамин Франклин). Для экспериментов Лихтенберг построил большую электростатическую индукционную машину – изолированный металлический диск диаметром около 2 метров, который он заряжал по методу Вольты. Тут-то он и обнаружил фигуры, названные впоследствии его именем. Комната, где планировалось проводить эксперимент, была заполнена пылью, но Лихтенберг так торопился начать эксперимент, что не дал пыли осесть и не стал ждать уборки. В процессе электризации диска было обнаружено, что пыль осаждалась на его поверхность странным образом – «образуя подобие фигур звёзд на ночном небе». Подумав, что причиной формирования таких «пыльных узоров» является электростатика, он зарядил диск электричеством из лейденской банки и увидел образование различных по форме фигур-картин. Заменив пыль угольным порошком, Лихтенберг нашёл способ переносить узоры на бумагу, тем самым став изобретателем принципа электростатической печати. Дальнейшие эксперименты привели к тому, что форму фигур стало возможным контролировать, хотя, честно говоря, сам Лихтенберг делал это только для увеличения зрелищности экспериментов. Он не думал, что обнаруженный эффект когда-то может найти практическое применение.

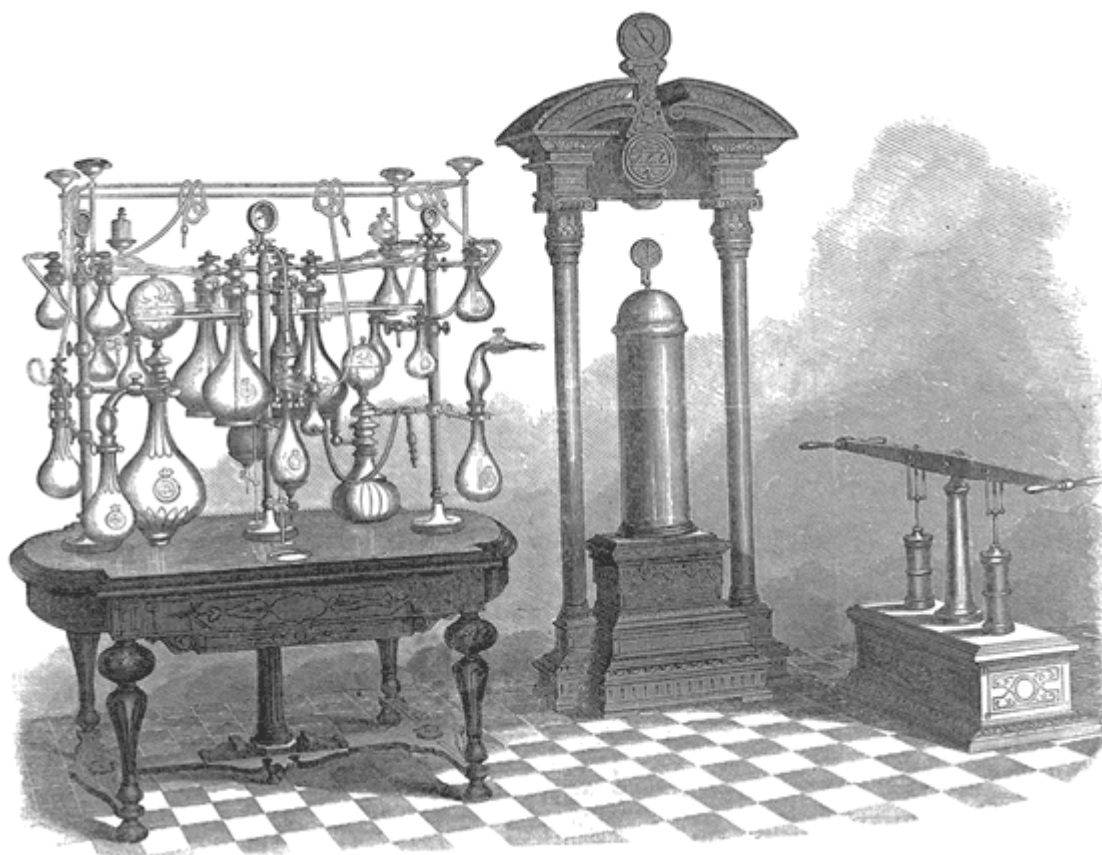


Лихтенберг продолжил изучение электричества, доказав, что молнии имеют электрическую природу. Для этого он запускал воздушный змей в грозу (помимо него с грозовым электричеством экспериментировали опять же Бенджамин Франклин, которому повезло выжить, и друг Ломоносова Георг Рихман, погибший от удара молнии). Лихтенбергу, как и Франклину, удалось благополучно пережить ловлю молний в грозу, но что интересно – у людей, которым все же не везёт настолько, что в них попадает молния, на коже часто наблюдается разветвлённый рисунок, похожий по структуре на фигуры Лихтенберга.



Идея электростатической печати, о которой впервые сообщалось в 1777 году, не была востребована до 1938 года. В этом году американский изобретатель Честер Карлсон запатентовал метод «электронографии». Метод был основан на том, что металлическая пластинка, покрытая

слоем полупроводника, например, серы, антрацена или антрахинона, накапливала электрический заряд при облучении светом, к заряженным областям прилипал порошок-пигмент, который затем можно было перенести на бумагу. Карлсон пытался внедрить изобретение, но у него не получалось, и он перепродал права на «электронографию» фирме Haloid Company которая переименовала принцип печати в «ксерографию». В 1959 был выпущен копировальный аппарат Хегех 914, способный изготавливать 100000 копий в месяц, а в наше время «ксероксом» мы называем любую технику для создания копий, независимо от фирмы производителя, а глаголом «ксерить» обозначаем процесс копирования. В наши дни о Лихтенберге почти никто не помнит, но результаты его открытия есть в любом принтере, копире или многофункциональном устройстве в лабораториях, офисах и даже квартирах.



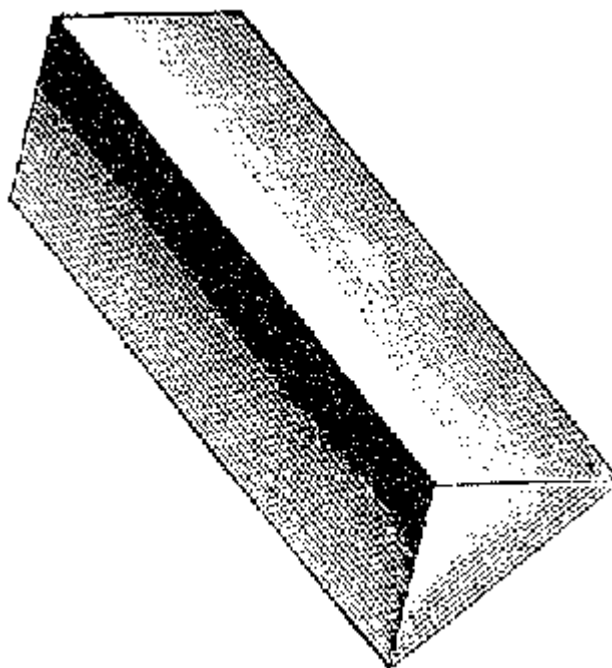
1782. Пирометр Веджвуда

В ветхозаветной книге пророка Даниила говорится, как царь вавилонский Навуходоносор, разгневавшись на праведных юношей Ананию, Азарию и Мисаила, приказывает сжечь их в печи, раскалённой в семь раз больше обычного. Праведники и пророки, конечно, спаслись, но разговор не об этом. Скорее всего, приказ царя о том, что печь нужно было раскалить всемеро от обычного – просто метафора, связанная с магическими свойствами семёрки.

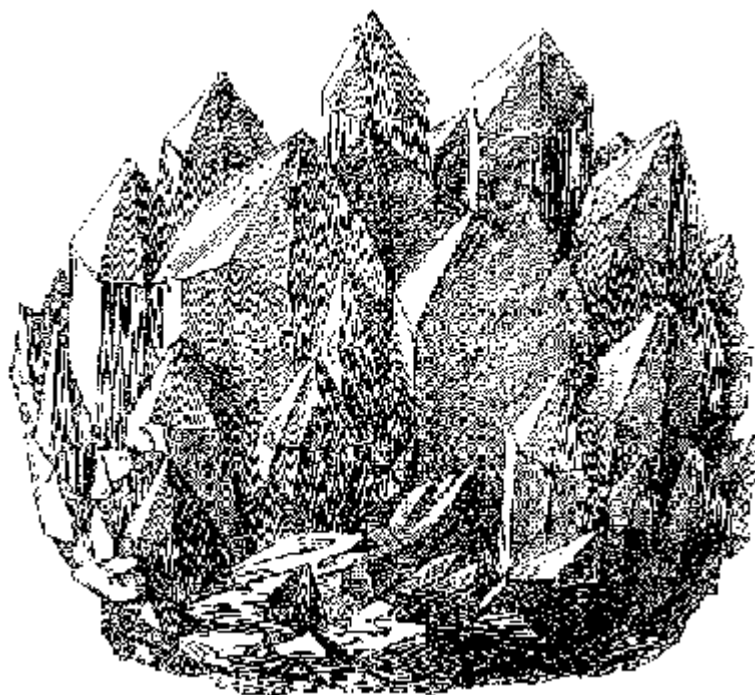
Во времена царя новохалдейской династии Набу-кудурри-уцура, правившего с 605 по 562 год до н. э., не существовало методов количественного измерения температуры пламени (как, правда, и любой другой температуры). Единственные способы оценки нагретости предметов и очагов, которые применялись долгое время – помещение металла в печь, нагревание и анализ того, каким цветом светится этот металл. Сокращённые названия цветов каления («красное каление», «белое каление») часто до сих пор используются металлургами вместо указания температуры. Древние знали, что металл, нагретый до белого каления, горячее металла, нагретого до красного каления, но это было лишь качественной оценкой, которая помимо прочего зависит от природы металла или сплава. Способ измерения температуры печек или жаровень был разработан только спустя две тысячи лет после Навуходоносора, и одним из

первых людей, предложивших решение задачи, был дед Чарлза Дарвина по материнской линии Джозайя Веджвуд, производитель керамики, который, помимо прочего, считается отцом-основателем промышленного дизайна.

Веджвуд родился в семье гончаров, его отец владел маленькой гончарной фабрикой, он отправил сына в школу, однако отец вскоре умер, и Джозайе пришлось бросить школу и начать обучаться семейному делу на производстве, перенимая навыки семейного ремесла у старшего брата. Так бы и мог остаться Джозайя Веджвуд простым (или не простым, а очень искусным) гончаром, но в подростковом возрасте он заболел оспой, вылечился, но из-за осложнения подвижность его коленного сустава значительно понизилась, и он уже не смог вращать гончарный круг.

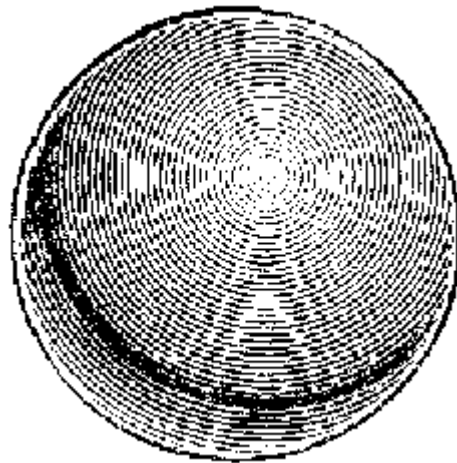


Невозможность работать руками (точнее ногами) дала Веджвуду возможность изучить все стадии производства керамических изделий, разработать новые способы изготовления и самой керамики, и глазировки для её украшения. Старший брат Джозайи скептически относился к инновационным идеям своего младшего, поэтому, когда ученичество кончилось, Веджвуд не стал работать на семейном предприятии, а организовал свое собственное дело. Веджвуд разрабатывал собственные рецепты, часами проводил время в лаборатории и на производстве, в его личном архиве задокументированы результаты нескольких тысяч проведенных лично экспериментов.



В 1762 году больное колено снова повлияло на судьбу Веджвуда. В результате неудачного падения он травмировал сустав, и в доме лечившего его врача был представлен богатому и хорошо образованному дельцу Томасу Бентли, знакомство с которым повлияло и на вкусы Веджвуда, и на его дальнейшую деятельность. Бентли и Веджвуд вели интенсивную переписку, обмениваясь идеями и о способе ведения бизнеса, и о новых технологиях. Позже Веджвуд познакомился с Эразмом Дарвином; Бентли, Дарвин и Веджвуд были одними из основателей Лунного общества Бирмингема – клуба и неофициального учёного общества деятелей британского Просвещения. Чуть позже к Обществу присоединился Джозеф Пристли, для которого Веджвуд и создал свой первый пирометр.

Веджвуд изучил свойства природных глин своей страны, показал возможность получения разнообразных глиняных изделий через применение примесей, разработал многие вопросы, касающиеся глазури разных цветов и изобрёл особый род глиняных изделий, носящих его имя. Бизнес Веджвуда рос, его имя приобрело известность за пределами Британии – сервисы Веджвуда доставлялись ко дворам монарших особ Европы. Двор Императоров Российской Империи не был исключением: некоторые свои сервисы Веджвуд изготовил для Екатерины II. На производстве контролировалось практически всё: чистота исходных материалов, точность состава керамических композиций, квалификация персонала, но одна проблема оставалась – качеству изделий, а, следовательно, и бизнесу угрожало отсутствие надёжных способов контроля температуры обжига керамики.



Предлагались
опроб

и

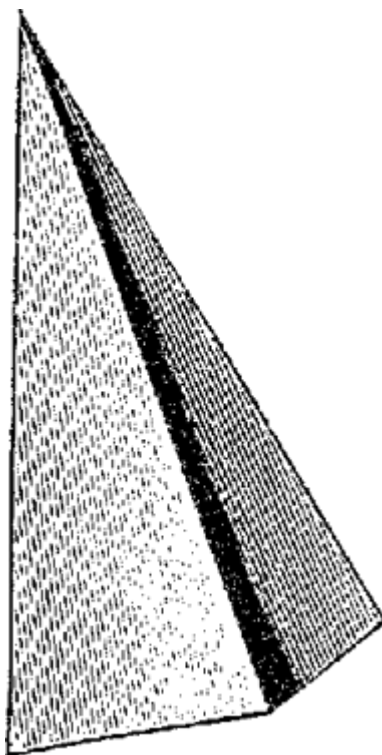
овались многие способы измерения температуры печи, но большинство из них было неудобным и непрактичным. Казалось бы, что металлические стержни будут расширяться пропорционально увеличению температуры, однако измерить их длину, когда они были разогреты до красного каления, было невозможно, изменяющие свой цвет с изменением температуры цветные композиции из стекла оказались ненадёжными. Веджвуд уцепился за идею обжига дисков из глины, легированных оксидом железа. При обжиге в горне такие диски темнели, изменяя цвет от бежевого до чёрного, проходя все оттенки коричневого. Оттенок, который приобретал такой диск, зависел от температуры, воздействию которого он подвергся. Казалось бы, решение было найдено, но, будучи перфекционистом во всём, Веджвуд отверг и этот подход, опасаясь, что «пары флогистона» в горне могут загрязнить диск и привести к его бессистемному обесцвечиванию.

При изучении глиняных фрагментов было обнаружено следующее: глина уменьшалась в объёме при нагревании, и, в отличие от металлов, при охлаждении не возвращалась в исходные размеры. Именно это свойство Веджвуд и решил использовать: он изготовил цилиндры или конусы из считавшейся эталоном чистоты для британцев Корнуолльской глины, эти глиняные изделия помещали в горн печи. После нагревания в печи определялось укорачивание глиняных изделий при помощи особых линейек, лежащих под углом одна к другой. Для измерения температуры с помощью таких глиняных фигурок Веджвуд разработал свою собственную температурную шкалу – шкалу Веджвуда. Статья Веджвуда о способе измерения температуры горна была зачитана Джозефом Бэнксом на заседании Королевского общества по развитию знаний о природе в мае 1782 года, и в 1783 года изобретатель первого пирометра был принят в члены Общества. Вторая статья Веджвуда описывала модификацию метода и попытку соотнесения температурной шкалы глиняного пирометра с температурной шкалой ртутного термометра Фаренгейта. Долгое время метод измерения температуры горна с помощью пирометра Веджвуда оставался единственным доступным способом, в точности и воспроизводимости результатов которого никто не сомневался. Лишь после смерти Веджвуда в 1795 году у учёных стали появляться сомнения в надёжности подхода: оказалось, что показания пирометров Веджвуда зависят от сорта глины, продолжительности нагревания цилиндрика и других факторов, благодаря чему различие показаний может быть очень велико. В начале XIX века французский химик Луи Бернар Гитон де Морво разработал высокотемпературный термометр, работа которого была основана на отвергнутом Веджвудом принципе расширения металлов при высоких температурах, который стал основанием для пересмотра шкалы Веджвуда. В наше время на смену пирометрам Веджвуда и термометрам де Морво пришли термопары и оптические пирометры.

1784. Калориметр Лапласа

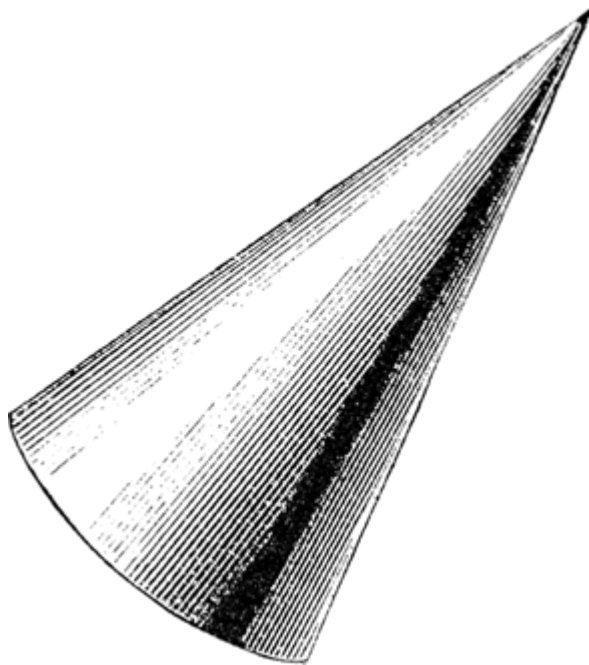
Мы никогда не вспоминаем французского учёного-энциклопедиста Лапласа в связи с химией. В первую очередь мы ассоциируем его с астрономией и гипотезой образования Солнечной системы Канта-Лапласа-Шмидта, кто-то может вспомнить его в связи с правилами решения дифференциальных уравнений. Кто-то может вспомнить случай отказа от одной гипотезы (*Из записанных разговоров Наполеона: «Я поздравил его [Лапласа] с выходом в свет его сочинения и спросил, почему слово «Бог», беспрерывно повторяемое Лагранжем, у него не встречается вовсе. «Это потому, – ответил он, – что я в этой гипотезе не нуждался»»*). Однако Лаплас успел отметиться и в химии – более того, многие мои коллеги-физхимики должны быть обязаны ему за его прибор, значение которого космически потерялось на фоне космических построений.

Пьер-Симон Лаплас родился во французском местечке Бомон-ан-Ож недалеко от побережья Ла-Манша. Лаплас начал изучать теологию в Каене, где он неоднократно демонстрировал способности к математике. Один из его наставников, Пьер Ле Кану рекомендовал Лапласа известному математику Жану д'Аламберу, совместно с Дени Дидро составившему 17-томную «Энциклопедию наук, искусств и ремёсел». В Париже д'Аламбер, относившийся к рекомендации из Каена скептически, вскоре был вынужден признать, что Лаплас действительно очень хорошо разбирается в математике, и назначил его на должность профессора Военной Школы, одним из студентов которой в то время был молодой Наполеон Бонапарт. Лаплас самоуверенно считал, что вскоре после получения профессорской должности его изберут в Академию наук, но, как ему казалось, на выборах его регулярно подсаживали, и выборы выигрывал более слабый кандидат. В конечном итоге Лаплас стал академиком, но, по его мнению, уже неоправданно поздно (на момент избрания Лапласа в Парижскую академию наук ему было 27 лет).



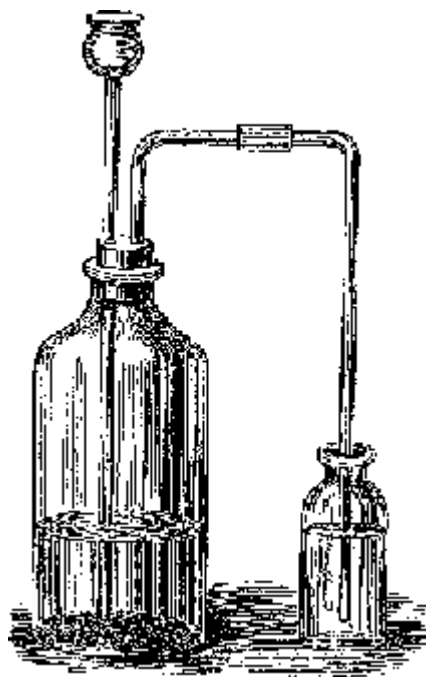
Большая часть работ Лапласа посвящена законам Ньютона, движению и тяготению. В одной из самых важных своих научных работ, выполненных в этой области, Лаплас расписал поведение частицы, испытывающей притяжение к сферическому объекту. Для решения этой задачи он использовал систему дифференциальных уравнений в частных производных, в настоящее время носящих его имя. Несмотря на признание заслуг в области математики, Лапласу не удалось убедить в правильности своего подхода к механике небесных тел Адриена Мари Лежандра и Жозефа Луи Лагранжа. Это был не единственный случай недопонимания и непонимания идей Лапласа коллегами: современники чаще видели в молодом гении эгоиста с чрезвычайно раздутым самомнением. Следует признать, что Лаплас действительно опередил

своих современников во взглядах на строение Вселенной: в его труде по особенностям небесной механики отстаивается идея о том, что сила тяготения, гравитация представляет собой универсальное взаимодействие, которому подвержена любая частица Вселенной. В трудах Лапласа также впервые появляется мысль о том, что туманности в глубинах космоса – не что иное, как области формирования новых звёзд.



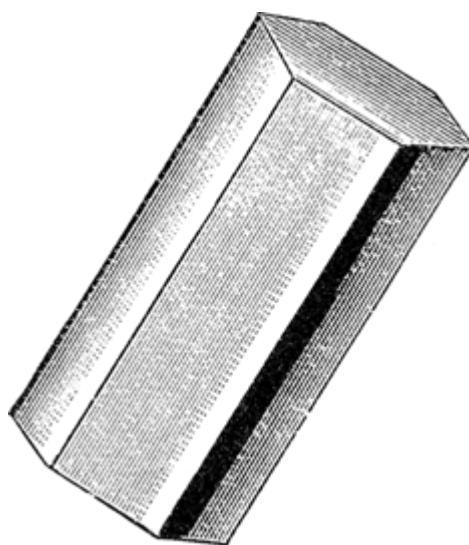
Помимо механики небесных сфер Лаплас занимался и проблемами земными – изучением тепловых эффектов реакций и разработкой методов измерения теплоты. Теплота, энергия была самой неуловимой для измерения величиной, и во времена Лапласа изучение процессов, протекающих с поглощением или выделением тепла, считалось областью исследования химии, так как наибольшее количество тепла зримо и наглядно выделялось в процессах горения. В те времена считалось, что выделение тепла при горении является следствием выделения флогистона, который в различных количествах содержится в разных материалах. Очевидно, что изменения массы, которыми сопровождались процессы горения, плохо укладывались в флогистонную теорию. Так, например, увеличение массы продукта горения металла по сравнению с чистым металлом можно было объяснить только отрицательной массой флогистона, эксперименты современника Лапласа, Лавуазье, говорили, что никакого изменения массы в процессах горения вообще не протекает – материя не появляется и не исчезает. Возникал резонный вопрос о природе теплоты и возможности её измерения.

В Шотландии Джозеф Блек и его коллега Уильям Ирвин уже начали измерять определенные типы тепла – количество теплоты, необходимое для изменения температур материалов, не вступающих в химические реакции. В процессе этих экспериментов Блек обнаружил интересный и парадоксальный по тем временам феномен: хотя в процессе плавления вещества температура не менялась, для плавления требовалось нагревать соответствующий материал. Природу этого феномена ещё предстояло постичь, но экспериментаторы решили использовать непонятный феномен: Блек предположил, что количество расплавленного льда можно использовать, как орудие для измерения теплоты.



Лавуазье не был осведомлён об этих экспериментах – в тот момент его интересовали процессы горения, а не физические явления, в которых состав веществ и материалов не меняется. Лаплас и Лавуазье познакомились после публичной демонстрации Джозефом Пристли экспериментов с «дефлогистированным воздухом», который Лавуазье впоследствии назвал кислородом. Ученые быстро подружились и вскоре начали совместно работать в лаборатории Лавуазье. Когда в 1780 году результаты работы Блека дошли до Франции, Лаплас решил использовать предложенную идею измерения тепла.

Лаплас быстро разработал прибор, в котором камера с образцом была окружена льдом. Тепло от камеры, в которой протекала реакция, плавило лёд, и вода стекала через воронку в стаканчик для взвешивания. Вторая ледяная рубашка устройства обеспечивала теплоизоляцию плавящегося льда от внешних факторов. С помощью этого устройства (взвешивая расплавленную теплотой химического процесса воду) Лаплас и Лавуазье смогли оценить теплоту сгорания сахара, серы и фосфора.

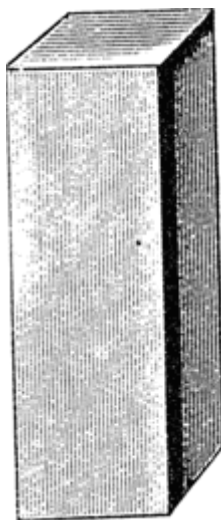


Затем настала пора опытов на живых организмах: в машину на несколько часов помещали подопытных животных и сравнивали количество расплавленной ими воды с объёмом выделившегося углекислого газа – это позволило установить соотношение между «животной теплотой» и химическими процессами, позволив предположить, что живые процессы являются какой-то особой формой горения. Разработанный и опробованный прибор Лаплас несколько позже назвал «калориметром», извиняясь перед научной общественностью за смешение латинских (*calor* – тепло, лат.) и греческих (*meter* – измерение, гр.) корней.

Французская революция обрубала связи между учёными. Лавуазье, бывший членом Генерального откупа (компании финансистов, имевших право сбора королевских податей и других косвенных налогов), несмотря на участие в работе «Национального казначейства», был гильотинирован. Лаплас же тоже поклялся в верности новой власти, для которой, пользуясь знанием математики и баллистики, совершенствовал системы прицельных таблиц к артиллерийским орудиям. После переворота 18 брюмера и прихода к власти Наполеона Лаплас послал ему экземпляр «Механики небесных сфер», и Наполеон в дань уважения своему учителю приблизил его к себе, наградил титулом графа Империи и всеми мыслимыми орденами. Он даже назначил Лапласа министром внутренних дел, на должности которого Лаплас проработал ровно 6 недель, после чего был переведён на другую работу из-за некомпетентности. Лаплас внёс в управление, как выразился позднее Наполеон, «дух бесконечно малых», то есть мелочность и бюрократию. Взамен утраченной должности министра Наполеон назначил Лапласа сенатором. В апреле 1823 года Парижская академия наук торжественно отметила 50-летнюю годовщину принятия Лапласа в члены Академии. Умер Лаплас от простудного заболевания 5 марта 1827 года в собственном имении под Парижем, на 78-м году жизни.

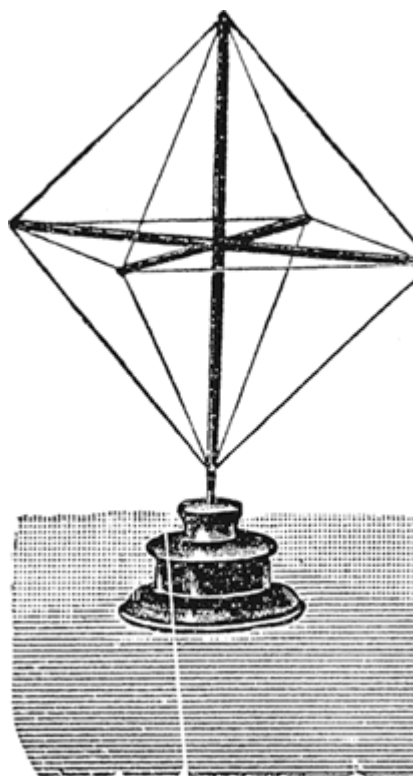
1817. Справочник Гмелина

Сейчас все мы привыкли к химическим базам данных, и новое поколение молодых исследователей уже просто не представляет, как можно было без интернета находить информацию о физических и химических свойствах веществ, ЯМР- и ИК-спектры, планировать синтез и при этом даже находить, где можно дешевле купить исходные вещества.

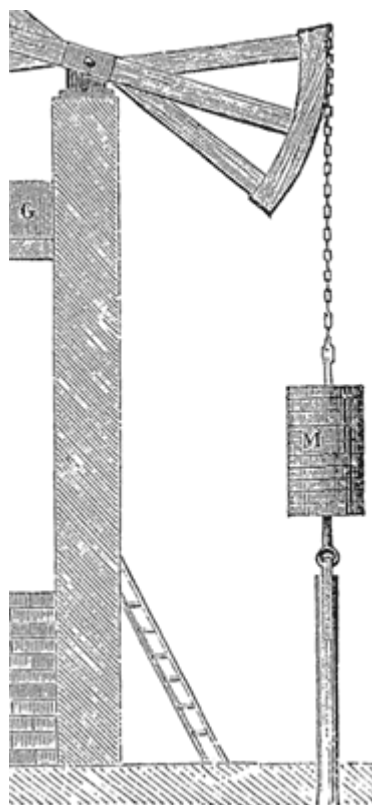


Кого-то, увы, такая доступность информации разбаловала: бывает, что некоторые студенты и аспиранты, раз за разом очищая один и тот же растворитель перегонкой, смотрят в интернете его температуру кипения, хотя, казалось бы, на третий-четвёртый раз константу вещества можно было бы и запомнить. С другой стороны, у моих ровесников и моих учителей были свои базы данных – иногда они пахли пылью и продуктами разложения лигнина, часто их нельзя было открывать на рабочем месте, а только в читальном зале библиотеки. Как вы поняли, это были бумажные справочники, энциклопедии и знакомые практически любому органику десятки и сотни томов, которые носили имя русского химика-органика Фёдора Фёдоровича Бейльштейна. Но и бумажными базами данных химики пользовались отнюдь не всегда.

В 2017 году можно отметить два века с момента появления первой химической базы данных. В 1817 году мало кому известный немецкий профессор Леопольд Гмелин вписал себя в историю химии, по сути дела совершив в ней ни много ни мало информационную революцию. С появлением первого тома справочного издания «Руководство по теоретической химии» (*«Handbuch der theoretischen Chemie»*), в котором были изложены все известные в то время опытные данные по органической и неорганической химии, мир химии начал меняться, и все без исключения химики почувствовали и ощутили эти перемены. Детище Гмелина существует и поныне, хотя сам создатель вряд ли бы сейчас узнал плоды своих дел – его имя носит база данных, объединяющая информацию о неорганических и металлоорганических веществах.



Чтобы понять, чем же была так ценна реализованная на практике идея Леопольда Гмелина, придется заглянуть в прошлое задолго до его жизни. До появления письменности, как, впрочем, и долгое время после столь полезного изобретения, методические указания о получении таких полезных материалов, как металлы, керамика, косметика и лечебные снадобья, передавались из уст в уста от мастера подмастерью. Даже те рецепты, которые были записаны – на египетских папирусах, шумерских глиняных табличках или китайской тряпичной бумаге – как правило, излагались так, что наиболее ценным секретам мастерства придавался вид мистических метафор, а эти метафоры мог понять только избранный или хотя бы посвященный в секреты ремесла. Не способствовало свободному распространению правильной научно-технической информации и то, что все эти рецепты переписывались от руки, и при таком способе копирования ошибки неизбежны.

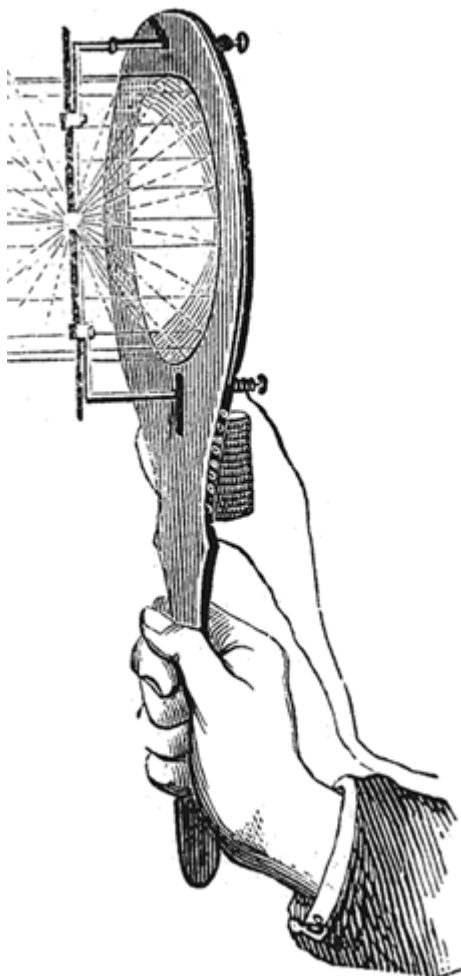


Появление в Европе книгопечатания в конце XV века не стало немедленным решением для сохранения и копирования методик и научных технологий: ремесленники и алхимики поначалу с осторожностью отнеслись к новой технологии. Однако, после того как итальянский алхимик, металлург и архитектор эпохи Возрождения Ванноччо Бирингуччо в 1540 году доверил печатному станку свой трактат «Пиротехния» (*Pirotechnia*), отношение алхимиков к новым информационным технологиям изменилось (правда, Леонардо да Винчи так и не решился напечатать свои труды и трактаты при жизни). Работу Бирингуччо можно считать первой изданной книгой по химии, она сдвигала мистическую завесу с огромного количества технологий – от литья церковных колоколов до получения дымного пороха. Успех «Пиротехнии» показал, что печатный станок можно использовать не только для тиражирования Святого Писания или разоблачающих памфлетов, и вскоре стали появляться всё новые и новые печатные книги с рецептами алхимиков.

В XVII веке появился новый стиль технических публикаций: стали издаваться книги, содержавшие не только набор технологий производства тех или иных химических продуктов, но и попытку объяснить эти технологии, привлекая для этого объяснения существующие в те времена теоретические воззрения. В XVIII веке с увеличением числа университетов и началом преподавания там химии появилась новая разновидность напечатанных книг по химии: их можно назвать первыми учебниками по прикладной химии. Зачастую кроме химии в них излагались основы медицины, как это, например, делал Герман Бургава из Лейденского университета, или минералогии – эту дисциплину включал в свои работы Торбен Бергман из Университета Упсалы. Появление учебников, конечно, позволяло и студентам, и людям, занимавшимся практической химией, быть в курсе новых химических открытий, но и тиражирование этих книг создавало определённые проблемы. Основная сложность заключалась в том, что до XIX века в химии не было единого мнения и единых подходов по тому, как называть химические вещества, в то время как линнеевская единая классификация растений и животных появилась еще в 1735 году.

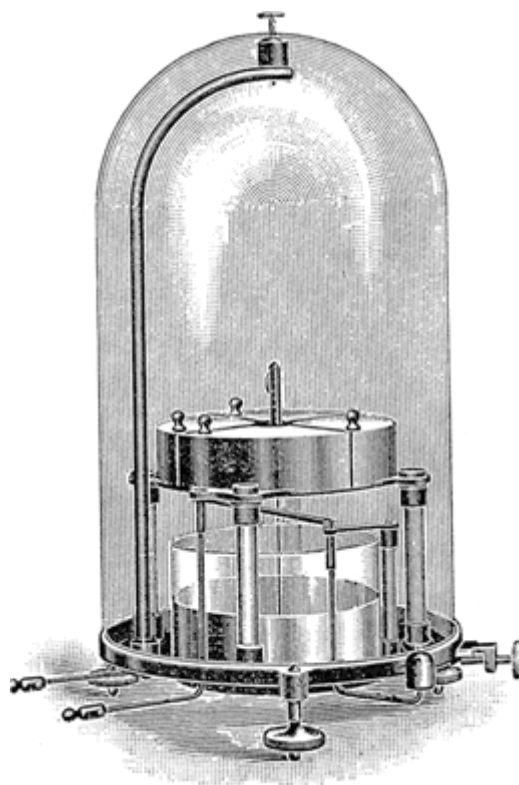
Развитие химии приводило к увеличению количества новых веществ, и это обстоятельство побудило ряд авторов составлять химические словари. Первым человеком, написавшим такую книгу, был Пьер-Жозеф Маркер, его словарь был напечатан на французском языке в 1766 году, а год спустя переведен на английский Джеймсом Кейром. Кейр издал свой собственный словарь в

1789 году, а в 1795 Уильям Николсон, конкурируя с Кейром, опубликовал свой словарь, который переиздавали до 1853 года. Однако вал новых химических открытий приводил к тому, что информация в таких источниках быстро устаревала.



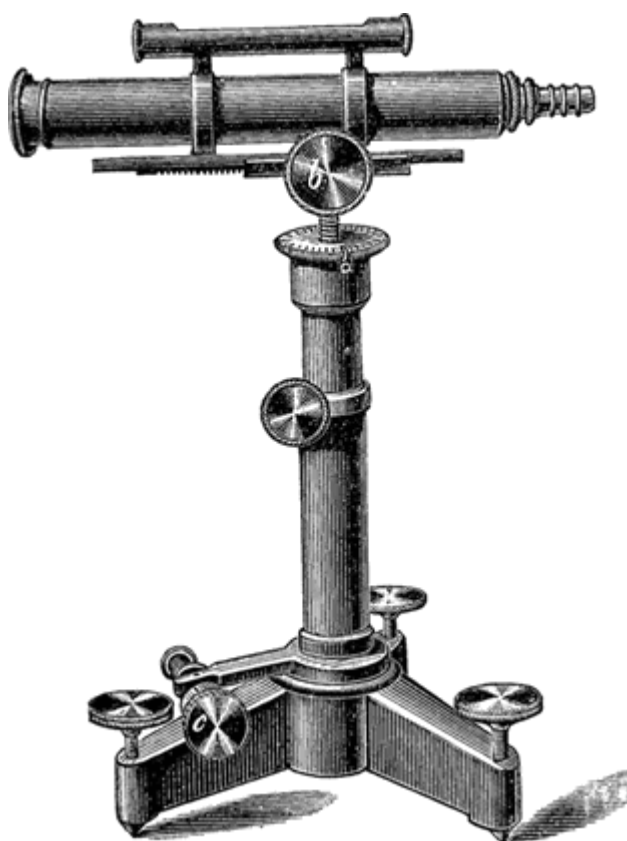
Попытку разрешить ситуацию предпринял шведский химик Якоб Берцелиус. Его альманах *Arsberättelse om Frangstegen i Physik och Chemie* (Ежегодный доклад о прогрессе в физике и химии) издавался с 1822 до 1845 года на шведском, французском и немецком языках, и был ценным подспорьем для европейских учёных. Однако Берцелиус описывал прогресс в химии весьма избирательно – шведский учёный обладал скверным характером и весьма пренебрежительно (а иногда и унизительно, и не стесняясь в выражениях) относился к теориям, которые не совпадали с его собственными воззрениями. Поэтому «Руководство...» Гмелина оказалось весьма кстати и очень быстро получило признание как ценный образец химической литературы. В некрологе Гмелина, опубликованном в ежеквартальном журнале Лондонского химического общества в 1855 году, поясняется причина этого признания: «Другие люди, писавшие о Химии, в действительности располагали большим объём материала в систематическом порядке; но, если говорить о полноте, достоверности подборки и связности расположения материала, «Руководство...» Гмелина не имеет себе равных».

Такой подход и такие навыки систематизации достались Леопольду Гмелину не только как носителю немецкой педантичности и туманной учёности – он знал о химии с младых лет, поскольку его род был широко известен своими занятиями химией, фармацевцией и медициной. Родоначальником химической династии Гмелиных был Иоганн Георг Гмелин (ок. 1674-1728), аптекарь в немецком городе Тюбинген. Один из сыновей Иоганна Георга, тоже Иоганн Георг (1709–1755), даже какое-то время преподавал химию в России, из которой в 1745 году вернулся в родной город, заняв должность профессора медицины в Университете Тюбингена.

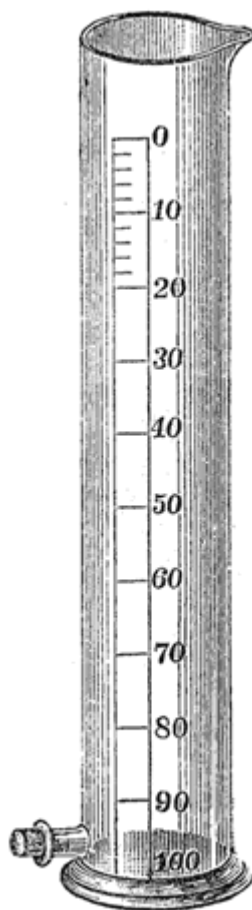


После смерти Иоганна Георга Гмелина-младшего заведующим кафедрой медицины в Тюбингене стал его брат, Филипп Фридрих Гмелин (1721–1768), кроме медицины он преподавал ботанику и химию. Сын Филиппа Фридриха, Иоганн Фридрих (1748–1804) в 1772 году получил должность доцента в Университете Тюбингена, но спустя три года подался в Геттингенский университет, где в 1780 году и дослужился до полного профессора (одновременно химии и медицине). В 1788 году в Геттингене родился сын Иоганна Фридриха – Леопольд Гмелин.

Закончив в 1804 году Геттингенскую гимназию, Леопольд на несколько месяцев вернулся в родовое гнездо Гmeliнов, в Тюбинген, где он работал в семейном фармацевтическом деле, попутно посещая лекции в Университете Тюбингена, однако систематическое образование решил получить все же в Геттингене. Получив степень бакалавра Геттингетского университета в 1809 году, он снова вернулся в Тюбинген, где начал изучение химии пигментов животного происхождения, которое потом и продолжил в Вене. В 1812 году на основании своих исследований он написал диссертацию и получил степень доктора медицины в Геттингетском университете (по слухам, Леопольду пришлось заниматься научной работой в родном городе и в Вене, так как из-за участия в дуэли его присутствие в Геттингене на какое-то время было нежелательно).



В 1813 году Леопольд отправился в исследовательскую экспедицию в Италию. В ходе поездки он проводил геологические изыскания, результаты которых затем опубликовал. После возвращения в Германию Леопольд посетил Гейдельбергский университет, где ему предложили прочитать несколько лекций, после которых пригласили на должность приват-доцента (в немецкой образовательной системе приват-доцент выполнял некоторые функции преподавателя без соответствующей зарплаты, сохраняя право претендовать на звание профессора), а в 1814 году его приняли уже на должность полноценного доцента медицинского факультета Гейдельбергского университета, естественно – с оплатой. Новое назначение не охладило любви к химии и химическим исследованиям. Зимой 1814-15 годов в компании кузена, Кристиана Готлоба Гмелина, тоже химика (позднее он вписал себя в историю химии, в 1827 году первым описав красную окраску пламени солями лития), Леопольд посетил Париж. Там оба Гмелина работали в лаборатории Луи Николя Воклена и встречались с ведущими французскими химиками, включая Жозефа Гей-Люссака и Луи Тенара.

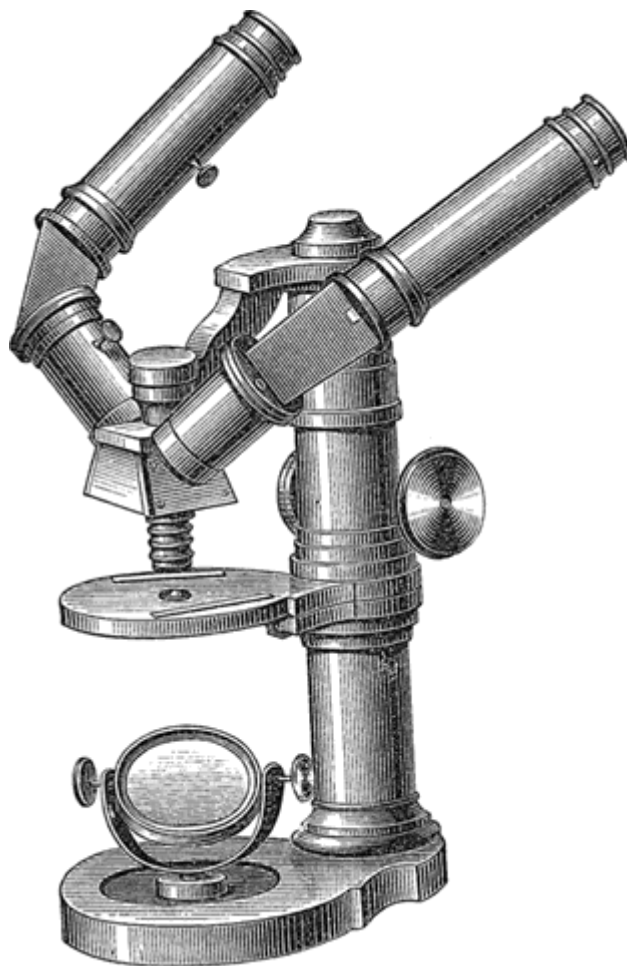


Весной 1815 года Леопольд вернулся в Гейдельберг уже на должность директора химического института, который в те времена ещё представлял собой подразделение медицинского факультета. Из-за того, что химический институт не являлся самостоятельным, его материально-техническая база не была идеальной для проведения химических исследований. Несмотря на это, в 1817 году Леопольд Гмелин отказался от предложения Берлинского университета занять профессорскую должность, освободившуюся после смерти Мартина Генриха Клапрота. Узнав о такой верности Гейдельбергу, администрация университета вскоре повысила Леопольда до полного профессора (одновременно химии и медицины) и выделила ассигнование на оборудование новой химической лаборатории. Однако вряд ли Леопольд рассчитывал, что отказ Берлину подстегнёт его карьеру в Гейдельберге, скорее всего желание остаться было связано с личными причинами.

В 1816 году Леопольд Гмелин женился на Луизе Морер, дочери местного священника. Желание Луизы быть ближе к семье, возможно, и повлияло на решение Гмелина остаться в Гейдельберге – несмотря на то, что предложение Берлинского университета было не единственным за его долгую научную карьеру, он отказался от всех (порою весьма выгодных предложений), и оставался работать в Гейдельберге до своей отставки в 1851 году. Гмелина высоко ценили и как преподавателя, и как удачливого исследователя. Ставший под его руководством самостоятельным подразделением химический факультет Гейдельбергского университета процветал, а на закате своей карьеры Леопольд Гмелин позаботился и о будущем факультета, передав пост декана факультета Роберту Бунзену. Умер Леопольд Гмелин после нескольких сердечных приступов в 1853 году.

Научные работы Леопольда Гмелина были посвящены многим областям естествознания – от изучения химии переваривания пищи до анализа редких минералов. Работая над законами постоянства состава и эквивалентов вещества, Гмелин предложил эквивалентные веса элементов, его учение об эквивалентах показалось современникам более логичным, чем представления Джона Дальтона об атомных весах. Среди представительного списка соединений, открытых Гмелиным, можно отметить таурин ($C_2H_7NO_3S$) и гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (он

назвал это соединение «красной кровяной солью», какое-то время это вещество называли «солью Гмелина»). Гмелин является автором некоторых привычных нам терминов, наиболее известными из которых являются «кетон» и «сложный эфир». Все эти открытия, бесспорно, важны, но ни одно из открытий Гмелина не вызвало столь значительного изменения сознания химиков, как его «Руководство...».



Первое издание epochального труда Гмелина растянулось на период с 1817 по 1819 годы, оно получило название «Руководство по теоретической химии» (*Handbuch der theoretischen Chemie*), впоследствии справочник стал называться «Руководство по неорганической химии». Два тома первого издания были посвящены неорганической химии, а в третьем томе рассматривались материалы из тогда ещё молодой органической химии. В третьем издании справочника (1827-1829) быстрое развитие органической химии привело к тому, что изначальное соотношение неорганика: органика 2:1 превратились в 1:2. Леопольд Гмелин участвовал в пересмотре и изменении содержания своего справочника до самой смерти.

За время профессиональной деятельности Гмелина в теоретических представлениях химии произошло несколько существенных изменений, ведущие учёные того времени часто критиковали идеи друг друга, очень часто отношение к идеям конкурента переносилось на самого конкурента. Язык и тон этих дискуссий, что устных, что письменных, сейчас скорее бы напомнил нам обсуждение какого-либо вопроса в социальных сетях, но не научную дискуссию на конференции или страницах научных журналов. Самым интересным оказалось то, что все химики девятнадцатого века, независимо от того, чью химическую теорию они в определённый момент поддерживали, восприняли справочник Гмелина как авторитетное руководство, равно полезное и для изучающих химию, и для уже сложившихся исследователей. Ключом к успеху «Руководства...» послужило несколько факторов.

Во-первых, «Руководство...» было всеобъемлющим для своего времени. В нём была предпринята попытка описать все известные на тот момент элементы и соединения, а также их наиболее важные свойства хотя бы в той степени, насколько это было возможно в ситуации, при которой скорость выхода из печати новых книг гораздо уступала скорости появления новых открытий. Во-вторых, Гмелин делал всё возможное, чтобы не оказаться втянутым в те самые нездоровые баталии, которыми были заняты его современники. В некрологе, уже упоминавшемся выше, говорится о том, что «...ему удалось смотреть на всё в высшей степени объективно, и, хотя, естественно, по существу каждого спора он обладал своим собственным мнением, но никогда его не выпячивал, в первую очередь – при составлении «Руководства...»». Возможно, что умение не усугублять ситуацию и не участвовать в слишком эмоциональных научных дискуссиях, решая вопросы не эмоциями, а логикой, пришло к Гмелину после истории с дуэлью, из-за которой он должен был на некоторое время покинуть Геттинген, ну а может быть на его характер повлияла женитьба, точнее семья жены – все же его тесть был пастором.

Третьим фактором, способствовавшим успеху «Руководства...» Гмелина, было то, что его труд был тщательно систематизирован, организация содержания была продумана на высшем уровне, и, самое главное, все факты и данные сопровождались ссылками на оригинальные источники. Основой для создания и модернизации «Руководства...» была постоянно пополнявшаяся Гмелиным картотека – отдалённый предшественник современной электронной базы данных *Gmelin database*. Применение картотеки для систематизации уже встречалось в естествознании: тот же Карл Линней, составляя основы классификации растений и животных, использовал карточки, но Гмелин не только первым применил этот подход в химии, но и сделал его максимально эффективным. По отзывам современников, Гмелину особо нравилось удалять из картотеки неправильные или дублирующиеся данные. Так, услышав в 1829 году о том, что два соединения, считавшиеся разными, оказались одним и тем же веществом, Фридрих Вёлер пошутил, что когда это дойдёт до Гмелина, тот, вероятно, воскликнет: «*Gott sie Danke, dass es eine Säure weniger gibt*» (Хвала Господу, ещё одной кислотой меньше!).

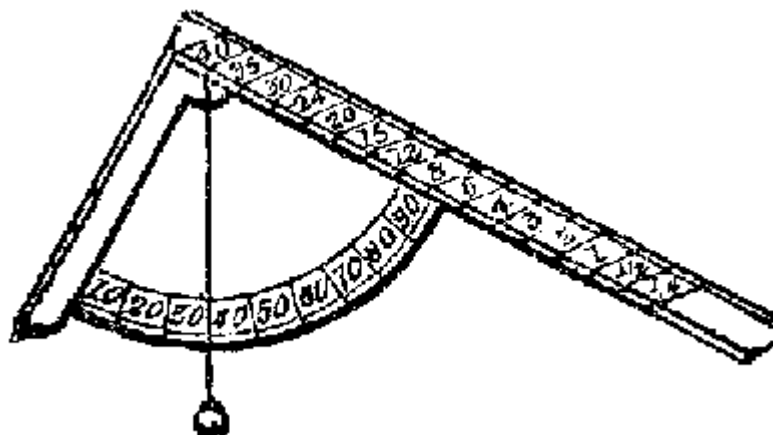
Первый том четвёртого издания книги Гмелина, которая называлась уже просто «Руководство по химии» (*Handbuch der Chemie*), вышел в 1843 году. Гмелин руководил созданием первых четырёх томов, но пошатнувшееся здоровье не позволило ему полноценно работать над пятым томом (напечатан в 1852 году), и четвёртое издание было закончено помощниками Леопольда Гмелина – Карлом Листом и Карлом Краутом, которые ориентировались на рукописные записки патрона. До конца 1870-х годов Краут добавил несколько дополнительных томов к четвертому изданию «Руководства...», попутно готовя к печати пятое издание (которое также успел запланировать Гмелин незадолго до своей смерти).

Пятое и последующие издания «Руководства...» обобщали материал только по неорганической и металлоорганической химии (стоит отметить, что термин «металлоорганическая химия» появился не в 50-х годах XX века, как полагают многие, а на столетие раньше: он был введён в обращение в 1850-е годы синтезировавшим цинк-, ртуть- и оловоорганические соединения Эдуардом Франкландом). Нишу по систематизации органических соединений заполнил справочник, который начал создавать в 1881 году русский химик Фридрих Конрад (Фёдор Фёдорович) Бейльштейн (1838-1906). Дополненные и пересмотренные издания справочника Бейльштейна, также как и «Руководство...» Гмелина, переиздавались и после его смерти.

В 1920-е годы задача постоянного пополнения и корректировки справочников Гмелина и Бейльштейна отошла институтам Гмелина и Бейльштейна соответственно. Оба эти института являлись подразделениями основанного в 1911 году Института развития науки Кайзера Вильгельма. В 1925 году в редакции «Руководства...» Гмелина начал работать немецкий химик Эрих Пич, в 1936 году он стал главным редактором и оставался ответственным за обновление «Руководства...» до расформирования Института Кайзера Вильгельма в 1946 году, после чего Институт Гмелина стал подразделением образовавшегося в те времена Института имени Макса Планка.

В 1950-е годы стараниями Пича и его коллег «Руководство...» вошло в новую эру – эру обработки данных с помощью механической сортировки перфокарт и передачи данных по телетайпу, но уже тогда было понятно, что рано или поздно такие операции станут проводиться электроникой и компьютерами. В начале 1970-х Марго Беке-Геринг (бывший профессор

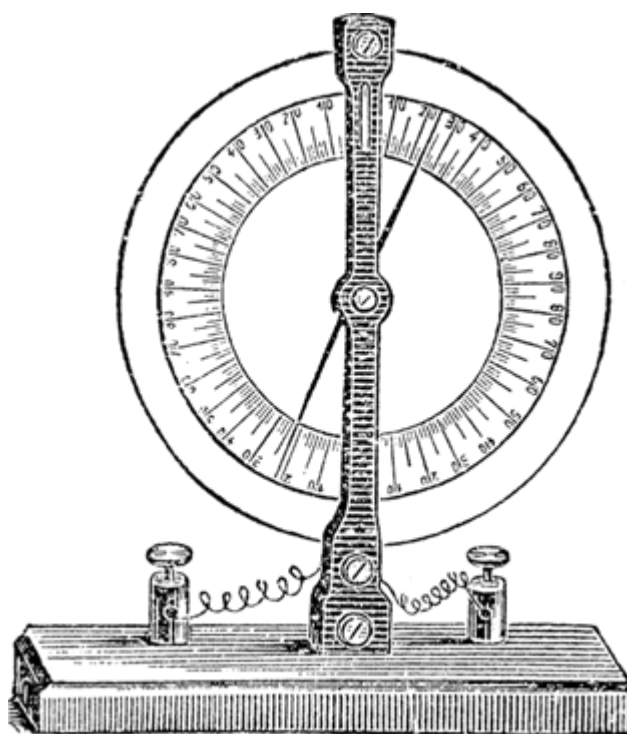
Университета Гейдельберга, ставшая директором Института Гмелина в 1969 году) подписала соглашение между Институтом и издательской корпорацией Springer-Verlag, и позднее издательство действительно позволило вступить «Руководству...» в век цифровых технологий.



Во второй половине XX века значительные изменения произошли и с печатными изданиями «Руководства...», которое с каждым изданием становилось все больше и всё полнее. С 1958 года содержание «Руководства...» и заголовки разделов стали печатать и на немецком, и на английском, с начала 1980-х годов основным языком «Руководства...» стал английский. С 1997 стала коммерчески доступна электронная версия «Руководства...» – база банных Gmelin, а с 2009 года эта база данных (вместе с электронной базой данных Beilstein и некоторых других) была интегрирована в химическую информационную систему Reaxys издательской корпорации Elsevier. Доступные в сети версии базы данных Gmelin не содержат ряда материалов (в первую очередь диаграмм и таблиц), которые были включены в издания «Руководства...», напечатанные до 1975 года, поэтому в библиотеках многих университетов продолжают хранить сотни томов «Руководства...», к которым до сих пор обращаются для прояснения деталей, о которых не получается узнать в сети. Так что, когда вы в очередной раз запустите на своем компьютере Reaxys, чтобы найти температуру плавления хлорида алюминия или спланировать синтез, будем надеяться, что вы вспомните о Леопольде Гмелине, потомке династии химиков и фармацевтов, который сделал очень много для того, чтобы облегчить жизнь нам – химикам XXI века.

1823. Огниво Дёберейнера

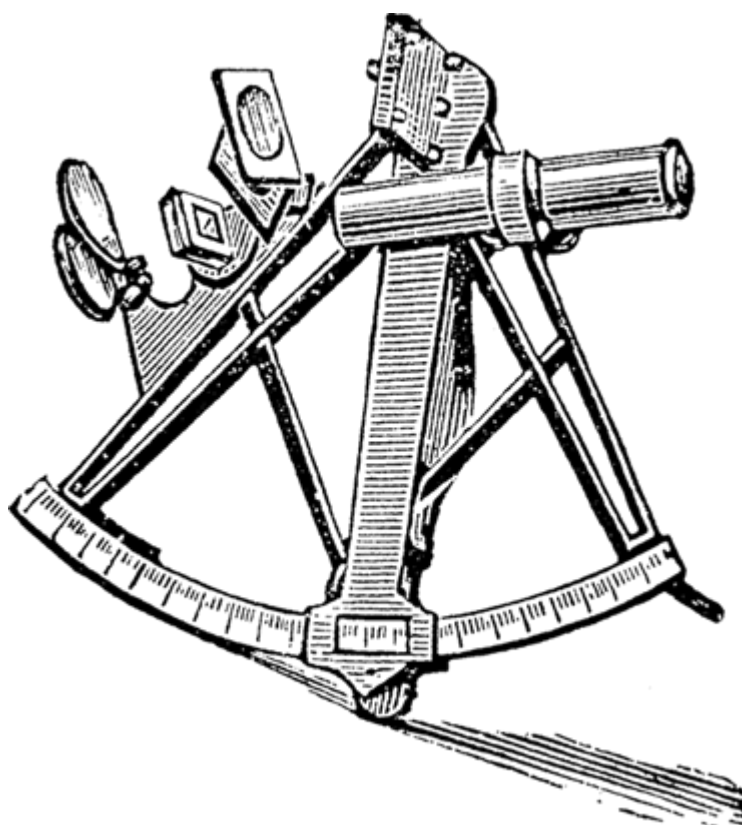
Прежде всего (а возможно и исключительно) мы вспоминаем Иоганна Дёберейнера как одного из предшественников Дмитрия Ивановича Менделеева, сгруппировавшего химические элементы в триады по принципу сходства химических и физических свойств. Другие аспекты его жизни и научной деятельности – то, что его полноправно можно считать изобретателем зажигалки и то, что, возможно, он был масоном, – известны гораздо меньше.



В наши дни, говоря о вольных каменщиках – масонах, мы представляем тайные ложи, конспирологические теории и странные ритуалы. Однако в конце XVIII – начале XIX века масоны представляли интеллектуальную элиту европейского общества века Просвещения, мечтавшую о мире, построенном по принципу абсолютного правосудия, разума и честности.

В основе идей масонов века Просвещения были идеи Пифагора и пифагорейцев о том, что в основе этого мира лежат числа, а рациональные идеи математики могут создать фундамент для превращения Природы в мастерскую. Что же касается пифагорейской нумерологии – число «три» в ней являлось одним из ключевых чисел, символизировало рациональное мужское начало и, следовательно, считалось опорным и самым гармоничным числом для естественных наук и техники.

Химики века Просвещения, воодушевленные трудами создателя рационального научного метода в химии – Антуана Лорана Лавуазье – также старались привносить рационализм математики в химию, объясняя свои открытия языком чисел и геометрических фигур.



Но попасть в этот мир рационализма и покорения природы не для всех было одинаково просто. Так, для молодого Йоганна Дёберейнера (1780–1847), сына приказчика артели извозчиков в баварском городе Хоф, шансы получить образование были весьма призрачны. Однако его родители настояли на том, чтобы он учился, и в четырнадцатилетнем возрасте Дёберейнер стал помощником аптекаря, с чего началось его девятилетнее путешествие по Европе: он работал в разных аптеках, в качестве вольнослушателя посещал лекции по химии и аптекарскому делу, принимал участие в собраниях научных обществ.

В 1803 году Йоганн Дёберейнер возвратился в родительский дом, но, в отличие от ожидания отца и матери, занялся не аптекарским делом, а попытался организовать производство и продажу химических веществ, попутно описывая результаты своих химических экспериментов в журнале, который издавал химик Адольф Гелен. Вероятно, науке Дёберейнер уделял больше внимания, чем торговле, поскольку его предприятие прогорело, и он остался без гроша в кармане. Все бы ничего, но к этому времени у Дёберейнера было уже восемь детей, и едва ли будущее представлялось ему радужным.

Но тут произошло чудо. На кафедре химии в Университете Йены освободилось профессорское место, и попечители университета – курфюрст Саксонии Йоганн Август и поэт Йоганн Гёте – объявили конкурс на замещение вакансии. Гелен предложил кандидатуру Дёберейнера, который при поддержке Йоганна Гёте стал профессором, организовал лабораторию и начал читать лекции. Манера его преподавания и подход к обучению студентов были настолько блестящи, что его способ преподавания химии вскоре был взят за основу Юстасом Либихом в Гиссенском университете.

Параллельно с современником, Йенсом Якобом Берцелиусом, Дёберейнер методично проводил эксперименты по определению «комбинированных весов» элементов. Он обнаружил, что эквивалентный вес оксида стронция близок к среднему арифметическому от эквивалентных весов оксида кальция и бария. Затем на основании атомных весов он нашел такие соотношения для соединений лития, натрия и калия; хлора, брома и йода; серы, селена и теллура, отметив помимо числовых закономерностей близость химических и физических свойств элементов, относящихся к одной тройке. Эти наблюдения и составленные из элементов триады-тройки были

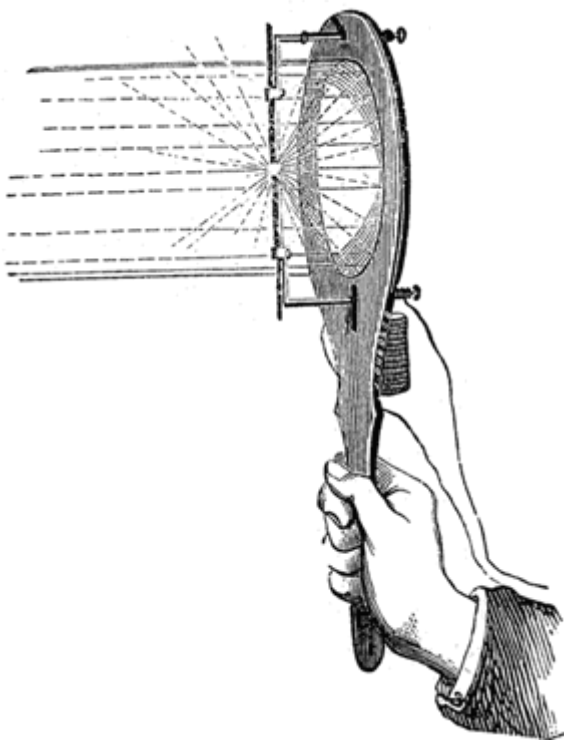
первым шагом на пути к определяющему для химии принципу периодической изменчивости свойств химических элементов и его формулировке Дмитрием Ивановичем Менделеевым.

Помимо составления триад Дёберейнер занимался и другим проектами. Прочитав статью, в которой младший брат Хэмфри Дэви описал эффект самовозгорания паров спирта при контакте с воздухом в присутствии мелкоизмельчённой платины, в 1823 году Дёберейнер воспроизвел этот эксперимент с водородом, наблюдая не только самовозгорание водорода, но и обнаружив, что в ходе этого процесса платина не расходуется и не видоизменяется. Спустя двенадцать лет, в 1835 году, Берцелиус предложил для веществ, ускоряющих химическую реакцию, но не расходующихся в них, термин «катализатор».

Наблюдение Дёберейнера позволило ему разработать устройство для получения огня, состоявшее из двух отделений. В первом отделении происходила реакция цинка с серной кислотой, образующийся в результате реакции водород проходил через сопло с губкой из платины и самовоспламенялся. Перекрытие потока водорода, идущего через сопло, приводило к тому, что водород вытеснял кислоту из резервуара с цинком, цинк прекращал контактировать с кислотой, и реакция прекращалась. Изобретение – огниво Дёберейнера, которое можно считать прототипом современных зажигалок, – было впервые продемонстрировано в 1823 году и вызвало фурор в салонах Европы. К 1850-му году были произведены и проданы тысячи и десятки тысяч огнив Дёберейнера, однако во второй половине девятнадцатого века огниво Дёберейнера было вытеснено с рынка приспособлений по добыче огня появившимися в 1848 году фосфорными спичками, изобретателем которых по странной иронии судьбы оказался ученик Дёберейнера Рудольф Бёттгер (Rudolf Böttger).

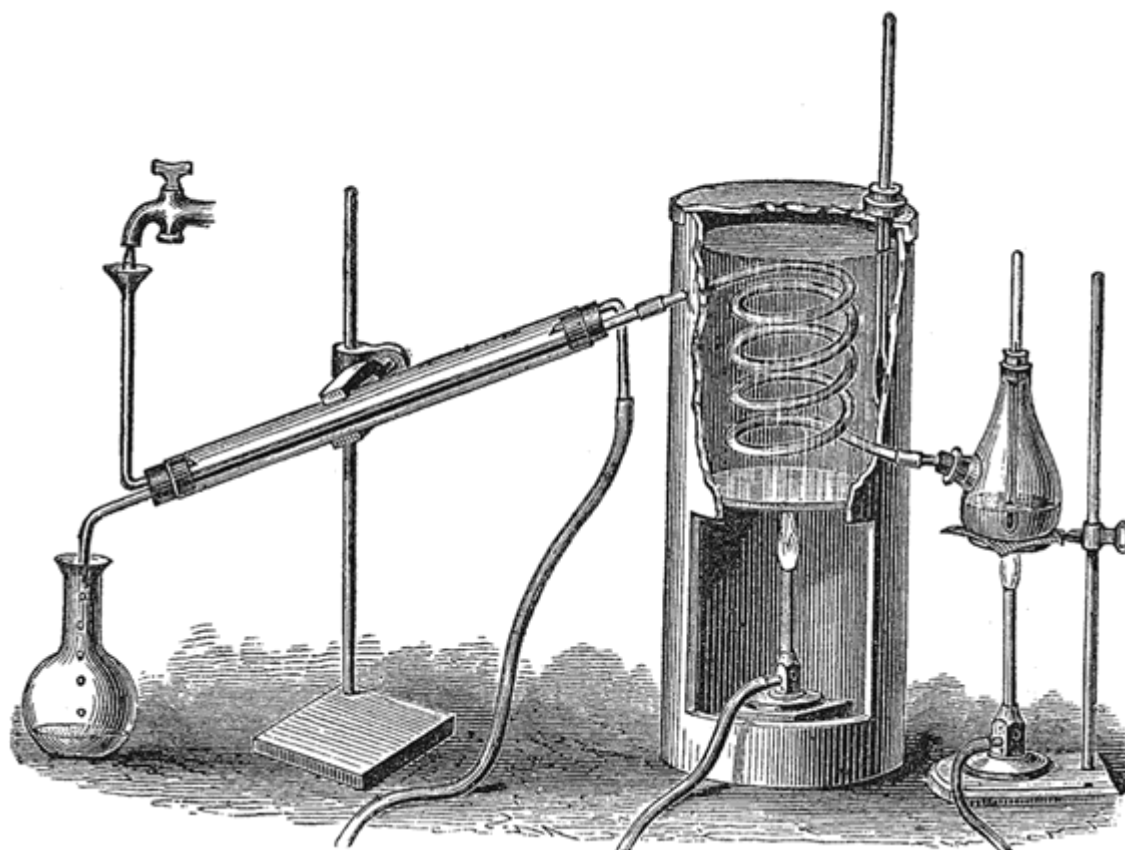
Продажа огнив, равно как и других его изобретений, не сделала Дёберейнера богатым, однако, вероятно, он и не стремился к этому. Сам он как-то писал:

«Я люблю науку больше денег, и уже само знание того, что я смог быть полезен мастерам, создающим механические шедевры, переполняет меня счастьем».



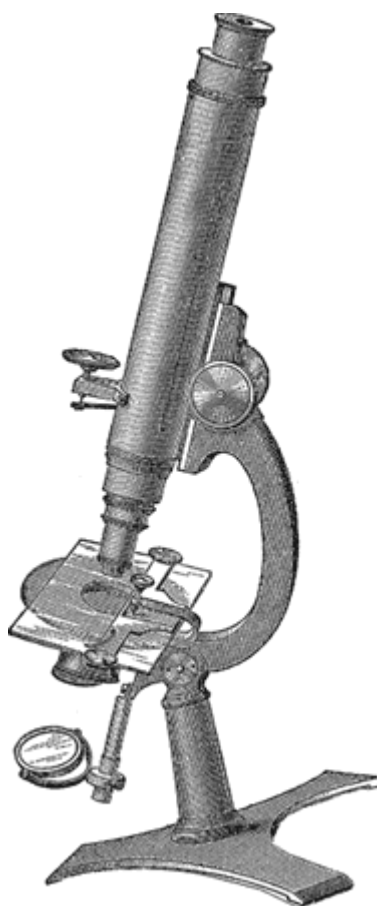
В соответствии с завещанием Дёберейнера похоронили без гроба, а на его могиле посадили две яблони.

В научной биографии Дёберейнера остается открытым один вопрос – является ли простым совпадением то, что он распределил элементы по триадам? Не исключено и то, что Иоганн Вольфганг Дёберейнер, как и его друг Иоганн Гёте, и покровитель Иоганн Август, был масоном и триады элементов – дань пифагорейской нумерологии и рациональной математике. Ответа на этот вопрос мы, наверное, не узнаем, причем, скорее всего к счастью: ведь мы не хотим, чтобы о выросшей из триад Дёберейнера Периодической системе конспирологи стали говорить как о «масонском изобретении» или «масонском заговоре».



1828. Соль Цейзе

В наши дни тонкий органический синтез сложно представить без применения каталитических реакций, в которых в качестве интермедиата участвуют активные π -комплексы металлов платиновой группы. Вот лишь небольшой перечень веществ, для синтеза которых применяется один из таких каталитических процессов – реакция Хека: гербицид просульфурон, солнцезащитное средство 2-этилгексил-п-метоксициннамат, противовоспалительный препарат напроксен.



Сама реакция Хека была открыта в 1968 году, в 2010-м Ричард Хек стал лауреатом Нобелевской премии по химии. Но история металлоорганических соединений переходных металлов гораздо древнее и уходит корнями в начало XIX века, в то время, когда не существовало не только металлоорганической химии, но и сколько-нибудь систематизированных знаний по химии органической.

Знакомые с предметом обычно бывают в курсе, что первое металлоорганическое соединение – моногидрат трихлоро(этилен)платината(II) калия $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)] \cdot H_2O$. Однако подлинная история получения этого вещества – соли Цейзе, как и жизненный путь его открывателя, Вильгельма Кристофа Цейзе, известны уже в гораздо меньшей степени. Я не раз слышал из уст коллеги по кафедре, преподающего студентам элементоорганическую химию: «Датский фармацевт Цейзе, пропуская этилен через раствор тетрахлорплатината калия, получил желтую соль...». Подобные же версии открытия соли Цейзе встречались мне и в презентациях людей, работающих в других университетах России и мира (и даже в статье Британской энциклопедии, посвященной соли Цейзе). Строго говоря, безусловно правильным в этой цитате можно считать то, что Цейзе экспериментировал с тетрахлорплатинатом калия, и то, что полученное им вещество было желтого цвета. Остальное, увы, не имеет отношения к истории химии.

Во-первых, у Цейзе не было возможности экспериментировать с этиленом, так как химикам начала XIX века был доступен только «светильный газ» – смесь этана и этилена, и даже само слово «этилен» появилось позднее. Во-вторых, хотя Цейзе и посвятил часть своей жизни фармацевтике, называть его фармацевтом или аптекарем настолько же оправданно, как Менделеева – «чемоданных дел мастером», а Бутлерова «специалистом по бабочкам Поволжья и Урала». Но обо всем по порядку.

Вильгельм Кристофер Цейзе родился 15 октября 1789 года в семье аптекаря небольшого датского города Слагельсе. Его отец, Фредерик Цейзе, был другом аптекаря из другого датского городка Рудкёбинге, отца физика Ганса Кристиана Эрстеда, и эта дружба во многом определила судьбу самого Вильгельма Кристофа.



Цейзе окончил латинскую школу в Слагельсе, в 1805 году отправился в столицу и стал учеником фармацевта Королевской аптеки Копенгагена. Его первый наставник в естественных науках, Готфрид Беккер, был опытным химиком, он занимал должность экстраординарного профессора химии в Копенгагенском университете. Тем не менее с первого раза покорить столицу датского королевства не получилось, Цейзе не чувствовал удовлетворения от работы у Беккера и, сославшись на плохое самочувствие, через несколько месяцев вернулся из Копенгагена в Слагельсе, в аптеку своего отца. Дома его интерес к естественным наукам проявился с новой силой. Цейзе запоем читал труды по фармации, химии, овладевая новой для тех времен концепцией кислородного горения Лавуазье, и физике – он интересовался трудами Эрстеда, экспериментировал с самостоятельно изготовленным вольтовым столбом. В 17 лет, следуя новым веяниям в аптечном деле, убедил отца изменить фармакопейное описание и систематизацию препаратов в семейной аптеке, в частности выделить противовоспалительные препараты в отдельный список лекарственных средств.

Примерно в это же время Цейзе упомянул в дневнике, что

«...его дух пробудился для чего-то более высокого, чем продажа лекарств, для научного творчества в целом, в основном – в области химии...».

Он заявил, что хотел бы вернуться в Копенгаген, но уже не для того, чтобы работать провизором, а для более эффективной и более свободной работы, для занятий химией.

С этим настроением Цейзе в 1806 году второй раз покинул родной город и отправился в Копенгаген, в дом знакомого с детства Ганса Кристиана Эрстеда, который хоть и был всего на два года старше, уже успел стать экстраординарным профессором физики и химии Копенгагенского университета. Неизвестно, легко ли далось Цейзе это решение: по отзывам современников, он очень не любил навязчивых людей и сам не любил навязываться, но как бы то ни было, Эрстед устроил Цейзе на должность лекционного ассистента. Обоим ученым удалось пережить и бомбардировку Копенгагена 1807 года английской артиллерией, во время которой была разрушена большая часть зданий Копенгагенского университета, и англо-датскую войну 1807-1814 годов.

Цейзе продолжал учиться химии и фармации. В 1815 году он становится магистром фармацевтики, а 21 октября 1817 года защищает докторскую диссертацию по химии на тему «Действие щелочей на органические соединения». Экспериментальную работу для диссертации Цейзе выполнял в собственноручно организованной лаборатории в Слагельсе, под которую приспособил одно из помещений отцовской аптеки.

В Копенгагенском университете не нашлось вакансии для молодого доктора наук, и Цейзе решил пройти учебу и накопить опыта вне пределов датского королевства. В 1818 году он прибыл в Геттинген, где проработал четыре месяца в лаборатории Фридриха Штромейера, занимаясь главным образом аналитической химией. Затем Цейзе год провел в Париже, где познакомился с Лапласом и Бертолле. Пожалуй, самая значимая встреча парижского периода Цейзе произошла в августе 1818 года – с гостившим в Париже Йёнсом Якобом Берцелиусом. Берцелиус очень тепло отозвался о диссертации Цейзе, и эта встреча стала первым эпизодом в долгой дружбе шведского и датского химиков, которой не мешала разница в возрасте и общественном положении (Берцелиус был старше Цейзе на десять лет и к тому моменту уже восемь лет возглавлял Шведскую академию наук).



В 1819 году Цейзе возвращается в Данию, и, хотя вероятно, что в тот момент он был наиболее подготовленным химиком королевства, его проекты не признали достаточно убедительными для присуждения ему должности университетского преподавателя. И снова Цейзе удалось найти работу благодаря другу детства Эрстеду. Копенгагенский университет арендовал помещение, в котором нашлось место и Цейзе: в небольшой комнате была создана физическая и химическая

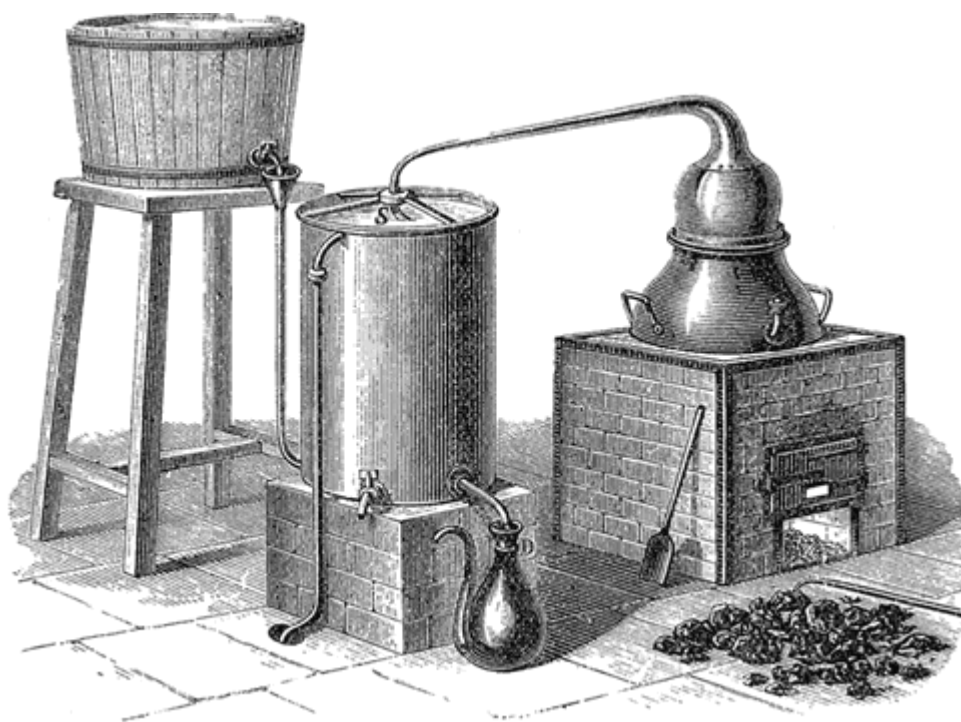
лаборатория, где он мог преподавать химию десяти студентам-первокурсникам. В 1822 году Цейзе становится экстраординарным профессором химии Копенгагенского университета, а в 1824 году, когда Эрстед организовал учебное заведение, впоследствии ставшее Датским политехническим институтом, лаборатория Цейзе расширилась и получила дополнительное оборудование. Будучи университетским профессором, Цейзе требовал от студентов аккуратности, порядка, точности и внимательности – всех тех качеств, которыми обладал он сам. Правда, современники отмечают, что в лаборатории он чувствовал себя гораздо увереннее, чем за кафедрой.

Даже если не брать соль собственного имени, вклад Цейзе в химию уже был слишком велик для того, чтобы считать его «просто фармацевтом». Работая в области органической химии, он стоял у истоков качественного анализа органических соединений, создал метод определения серы в органических соединениях, первым получил ксантогенат, тиобарбитуровую кислоту, первый тиоспирт, установив при этом аналогию между меркаптанами и спиртами. Цейзе первому удалось правильно определить соотношение углерода и водорода в каротине (однако он предложил неверную формулу). Всех этих заслуг уже хватило бы, чтобы оставить след в химии и получить заслуженное признание у современников – по рекомендации того же Эрстеда Цейзе стал членом Датской академии наук, а в 1836 году стал кавалером ордена Даннеброг, второго по значимости ордена Дании.

Уже с 1830-х годов здоровье Цейзе стало ухудшаться, возможно, из-за работы с органическими веществами в тесных помещениях с плохой вентиляцией, он начал жаловаться на приступы ипохондрии, которой страдали и все его предки по мужской линии. Двенадцатого ноября 1847 года Цейзе скончался в Копенгагене, оставив небольшое наследство жене и пятилетней дочери.

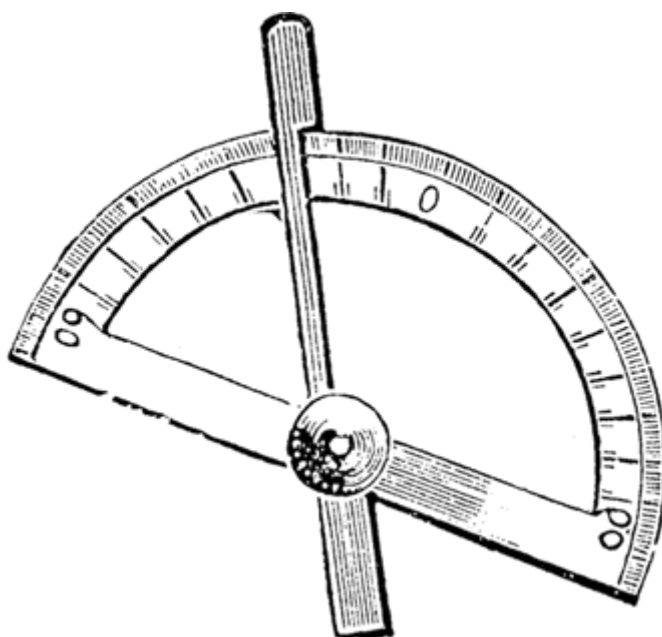
Для нас, живущих в XXI веке, Цейзе в первую очередь известен не упомянутыми выше работами и не своей, безусловно, значимой ролью в становлении датской химической школы, а солью, которая носит его имя. Соль Цейзе, как уже было сказано, – первое металлоорганическое соединение переходного металла. Да и вообще, солей, носящих имена их открывателей, до настоящего времени осталось не так много: автору этих строк навскидку вспоминаются еще разве что соль Мора, соль Чугаева и бертолетова соль.

Первый свой эксперимент с производными платины Цейзе провел в 1825 году – о нем он сообщил в Королевской академии наук Дании. Суть эксперимента заключалась в изучении взаимодействия между гидроксидом калия и хлоридом четырехвалентной платины в спиртовом растворе. Цейзе сообщил об образовании желтого вещества, в состав которого входили платина, кислород и углерод. Сам Цейзе назвал продукт своего эксперимента «негорючая форма хлорида платины» (*chloridum platinae inflammabile*) (W.C. Zeise *Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs forhandling*, 1825-6, P. 45–46). До Цейзе в 1820 году Эдмунд Дэви (младший кузен Хэмфри Дэви) и в 1822 году Иоганн Вольфганг Дёберайнер экспериментировали с солями платины, но им удалось получить только то, что мы сейчас называем платиновой чернью, – осадок металлической платины. В 1827 году работа Цейзе была опубликована на немецком языке (W.C. Zeise *Annalen der Physik* (Ponnendorf), 1827, 23. – P. 632) и в 1828 году попала в годовой химический обзор, составленный Берцелиусом (J. J. Berzelius, *Jahresbericht*, 1828, 7, 131), но годом позже Юстус Либих написал, что

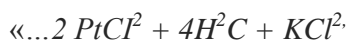


«...все три соединения, полученные господами Дэви, Цейзе и Доберайнером, не что иное, как исключительно мелко раздробленная металлическая платина...» (J. Liebig, *Annales de chimie et de physique*, 1829, 42, 316-330).

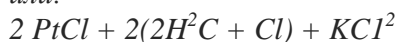
С этого и началась продолжавшаяся два десятка лет (фактически до смерти Цейзе) дискуссия между двумя учеными. В 1830 году Цейзе опубликовал в Копенгагенском университете статью «*De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis*» («Реакции между хлоридом платины и винным спиртом и вещества, образующиеся при этом»), которая быстро была перепечатана изданием *Annalen der Physik und Chemie* (W.C. Zeise, *Annalen der Physik* (Ponnendorf), 1831, 21, 497–541).



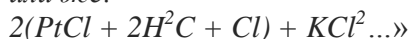
В этой статье на 64 страницах латинского текста Цейзе доказывал и Либиху, и всем сомневающимся, что полученный им продукт не является металлической платиной. В статье приводятся условия эксперимента, рассуждения и детальные описания аналитических методов, применявшихся при установлении формулы продукта, основанные на использовании одобренной Берцелиусом в 1826 году таблицы значений атомных весов (кислороду в ней приписывалась масса, равная 100). В завершении статьи Цейзе делает вывод, что на основании всех анализов продукту можно приписать одну из трех формул:



или:



или же:



Тем самым Цейзе подтверждает свой первоначальный вывод о том, что полученное им вещество – не металлическая платина, и помимо благородного металла в его состав входят хлор, углерод, водород и калий.

Шестьдесят четыре страницы привлекли внимание ученых-современников, и, похоже, убедили Либиха в том, что Цейзе получил не металлическую платину, а ее производное. Тем не менее, такого количества страниц все равно было мало, чтобы убедить Либиха в составе соли Цейзе, предложенном самим Цейзе: Либих долго и искренне считал, что в состав соли (а точнее, ее органического радикала) обязан входить и кислород. Либиха не заставили изменить мнение ни очередные анализы, которые, пытаясь убедить своего именитого коллегу, провел Цейзе, ни эксперименты Иоганна Петера Грисса (Johann Peter Griess) и Карла Александра Мартиуса (Carl Alexander Martius), сделанные спустя три с небольшим десятилетия после первого синтеза соли Цейзе. В 1861 году Грисс и Мартиус опубликовали работу, в которой не только подтвердили определенный Цейзе в 1830 году количественный состав соли, но и показали, что при ее термическом разложении выделяется этилен. Основной вывод их работы –

«...полученные результаты полностью противоречат взглядам Либиха, полагающего, что в состав этого соединения входит кислород в составе радикала $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$...» (J. P. Griess, C. A., Martius, *Compt rendus.*, 1861, 53, 922-925; *Annalen der Chemie* (Liebig), 1861, 120, 324-327).

Либих упорно стоял на своем: результаты экспериментов Цейзе и Грисса с Мартиусом любопытны, но неубедительны, ибо не может быть такого, чтобы в соединении, которое получено с использованием спирта, в соединении, которое называется «солью», отсутствовал кислород. Дело дошло до того, что дискуссия Цейзе и Либиха переключалась на страницы учебников, и в разных книгах XIX века, предназначенных для обучения студентов, приводились различные формулы соли Цейзе. Так, в малоизвестном учебнике по органической химии, который Вильгельм Кристофер Цейзе написал для студентов датских университетов в последний год своей жизни, и в более известном труде Берцелиуса «*Lehrbuch der Chemie*» соль раздора приводилась без кислорода, а вот Либих в своих трудах «*Annalen der chemie und pharmacie*» упорно приписывал ей кислород.

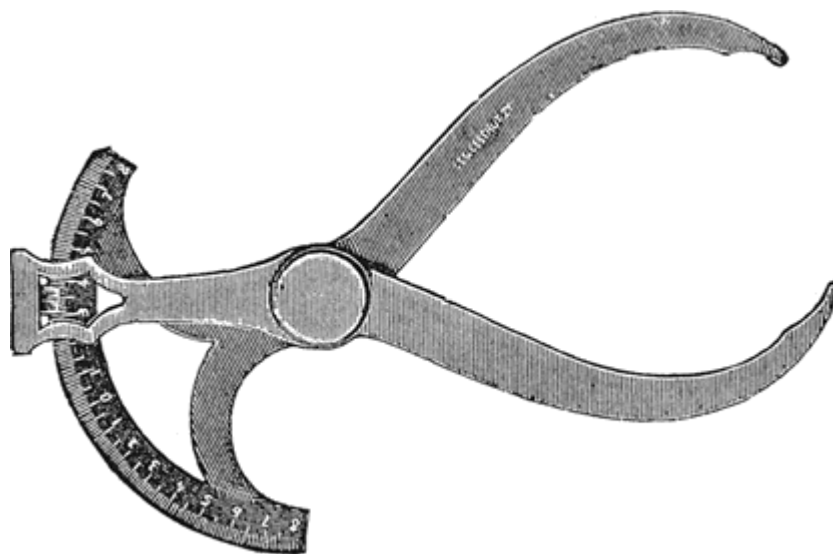


Точку в вековом споре о составе и строении соли Цейзе поставили только в XX веке. В 1930-е годы анализы, проведенные на основании уточненных атомных масс и с помощью оборудования, более совершенного, чем инструменты для анализа, доступные Цейзе и его современникам, установили качественный состав соли Цейзе – $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{H}_2\text{O}$. Все же стоит признать, что Либих был прав насчет кислорода, но этот кислород входит не в состав органического фрагмента, а принадлежит кристаллизационной воде.

Строение же соли Цейзе, равно как и других комплексов переходных металлов, было предложено только в 1950-е годы, когда вышла статья Майкла Дьюара «О теории строения π -комплексов» (*Bulletin de la Société Chimique de France*, 1951, 18, С. 79), в которой он, а затем и подключившиеся к разработке модели нового типа (по тем временам) химической связи Джозеф Чатт и Ли Дункансон разработали синергетическую модель связывания непредельных соединений с переходными металлами, известную в наши дни как модель Дьюара-Чатта-Дункансона, или «модель ДЧД».

В наши дни сад химии π -комплексов переходных металлов бурно растет и обильно плодоносит. Среди его плодов – каталитическое получение органических веществ, катализ

некоторых типов полимеризации и многое другое. Тем не менее, глядя на многообразие устойчивых и короткоживущих металлоорганических соединений π -типа, мы должны вспоминать, что первое семечко бросил в землю, пусть и случайно, член Датской академии наук, кавалер ордена Даннеброг Вильгельм Кристофер Цейзе.



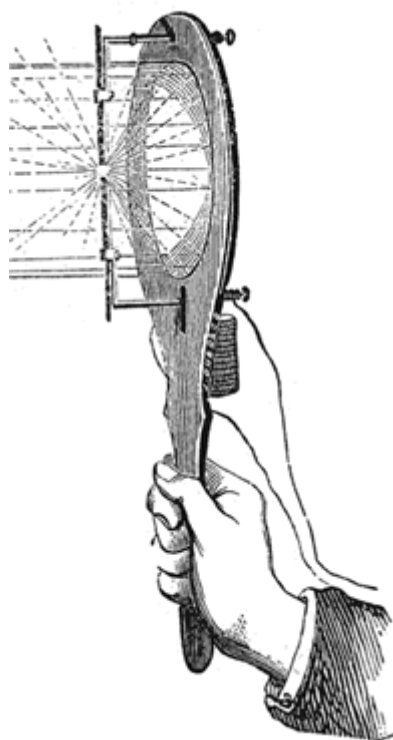
1844. Аппарат Киппа

Первым работающим химическим агрегатом, который я увидел в своей жизни, был аппарат Киппа. Конечно же, поскольку и мама и папа имели отношение к химии, временами дома появлялись всякие пробирки и колбы, но чаще всего транзитом – из университета в помощь школе. Но всё же то, как идёт химический эксперимент по получению газов, был впервые продемонстрирован мне на примере получения углекислого газа путём растворения мраморного лома в кислоте.

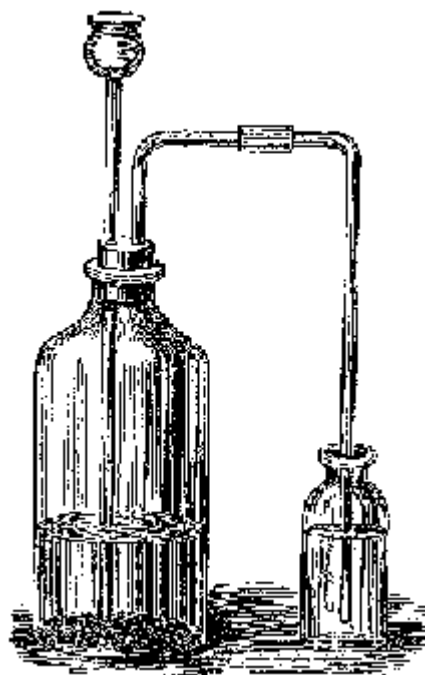
Думаю, что аппарат Киппа видели все читатели, возможно, некоторым посчастливилось видеть, как и мне, в работе, может быть, есть и тот, кто работал на нём. Думаю, что именно коническая колба и аппарат Киппа – чем-то похожее на кальян устройство, состоящее из трёх стеклянных сфер или полусфер, чаще всего ассоциируются с химической посудой у далёкого от химии человека. Так как же появилось в лабораториях это, безусловно, замечательное устройство?

В XIX веке скорость накопления химических знаний, разработки новых методов стала возрастать. Двигателями, которые способствовали ускорению прогресса в химии, была не только промышленность, которой требовались новые материалы, но и необходимость создания новых методов анализа для выявления фальсифицированных материалов и продуктов питания: медленно, но неуклонно эра пневматической химии заканчивалась, уступая эре аналитической химии. К 1840-м годам уже были разработаны основные принципы анализа неорганических соединений, в частности – разделение металлов на аналитические группы в соответствии с их поведением в реакциях со стандартными реагентами. В те времена была принята сероводородная классификация металлов, их распределяли по аналитическим группам, основываясь на том, дают (или не дают) они осадки с сероводородом в кислой среде. Баллонов для хранения газа в лабораторных условиях тогда еще не изобрели, а значит, что перед каждым анализом сероводород нужно было получать. То есть требовался надёжный способ получения этого газа, в ходе которого, помимо прочего, желательно было бы обратимо останавливать и запускать образование H_2S . Аналитики всей Европы пытались решать проблему доступности сероводорода, разрабатывали установки для его получения, описывая в своих трудах или учебниках. Один из самых простых аппаратов того времени разработал немецкий химик-аналитик Карл Ремигий Фрезениус – создатель сероводородной классификации. Однако и

для этого самого «простого» прибора описание составных элементов занимало несколько страниц, и работать на нём было крайне непросто.



Эlegantное решение вопроса получения сероводорода (как и многих других газов) было найдено в 1844 году. В этом году голландский фармацевт Петер Якоб Кипп из города Делфт составил чертежи простого аппарата для получения сероводорода, водорода и других газов. Сам Кипп, определяя содержание мышьяка во внутренних органах подопытных животных, сталкивался с необходимостью проведения «реакции мышьякового зеркала» – восстановления производных мышьяка водородом, – но существующие устройства для получения водорода в лаборатории его не устраивали опять же из-за сложности в работе и громоздкого дизайна. По одной из версий появления изобретения, Киппа вдохновила конструкция огнива Дёберейнера. Кипп попросил известного немецкого стеклодува Генриха Вильгельма Гейслера (который первым изобрёл и начал использовать на практике стеклодувную горелку, в которую воздух подавался под давлением) изготовить аппарат по чертежам. Первый блин оказался комом, устройство оказалось слишком хрупкое и неудобное в использовании, однако второй прототип, который был создан в результате совместного мозгового штурма Киппа, имевшего практический опыт работы в лаборатории, и прекрасно разбиравшегося в стеклянных приборах Гейслера, в том или ином варианте мы можем видеть в лабораториях и сейчас. Воодушевлённый успехом, Кипп организовал маленькую фирму по производству аппаратов, ну а далее они начали своё триумфальное шествие по лабораториям. Самый древний из аппаратов Киппа, изготовленный в период где-то между 1845 и 1875 годами, в настоящий момент находится в Музее Бургаве, Голландия, город Лейден.



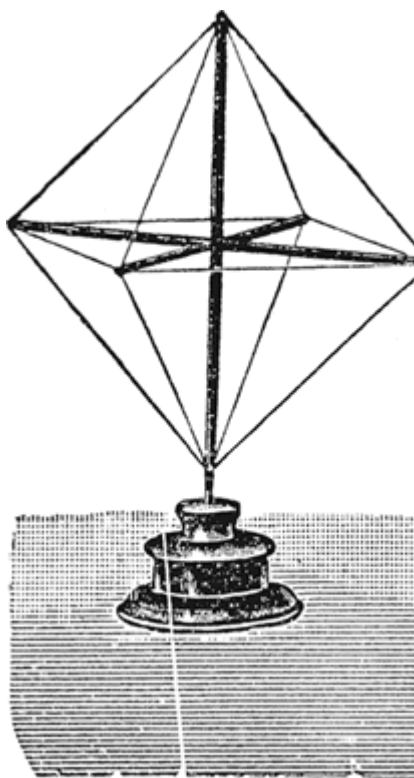
Аппарат Киппа состоит из колбы-реактора с резервуаром; сферической воронки с длинной трубкой; газоотводной трубки и ловушки для улавливания паров кислоты (например, соляной). Колба-реактор имеет верхнюю шарообразную часть с отверстием, в которое вставляется газоотводная трубка, снабженная краном или зажимом, и нижний резервуар в виде полусферы. Нижний резервуар и колба-реактор разделены прокладкой с отверстием, через которое в нижний резервуар проходит длинная трубка воронки, доходящая почти до дна. Раствор в нижнем резервуаре прибора служит затвором, препятствующим выделению газа обратно через воронку во время опыта. Нижний резервуар обычно имеет отверстие, закрытое притёртой пробкой: через это отверстие после использования прибора сливают отработанную жидкость.

Газовый аппарат Киппа очень прост в использовании. В его среднюю емкость помещаются твёрдые реагенты (металл для получения водорода, пирит или другие сульфиды для получения сероводорода, мрамор для получения углекислого газа и т. д.). Затем при открытом кране или зажиме в верхнюю воронку заливается раствор реагента. Когда уровень жидкости достигает вещества на прокладке, начинается химическая реакция с выделением газа. При закрывании крана давление выделяющегося газа выдавливает жидкость из реактора в верхнюю часть воронки. Реакция прекращается. Открывание крана приводит к возобновлению реакции. Таким образом, аппарат Киппа относится к аппаратам автоматического действия. Получать газы с его помощью очень просто, поэтому сотни и тысячи аппаратов Киппа до сих пор продаются по всему миру.

Сероводородная классификация катионов в аналитической химии просуществовала долго: ещё мои родители, закончившие химический факультет Казанского университета в 1970-м году, на занятиях по аналитической химии изучали именно сероводородную классификацию катионов. Тем не менее, неприятный запах сероводорода и его токсичность заставили поменяться даже такую крайне инертную область химии, как химия аналитическая, и в 1987-92 годах меня и однокурсников учили уже кислотно-основной классификации катионов металлов по группам, классификации, которой учат и современное поколение студентов.

1850. Пипетка Пастера

Мы редко считаем отвагу неотъемлемым признаком учёных, в особенности – химиков. Конечно же, есть химики, предмет исследования которых представляет высокоэнергетические вещества различного типа (проще говоря, взрывчатые вещества), есть те, которые не обращают внимания на взрывы в собственной лаборатории.



Есть студенты-химики, которые регулярно игнорируют лекции своих научных руководителей (хотя последние проходят по разряду «слабоумие и отвага»). Однако, если не принимать в расчёт такие экстремальные проявления отваги, которые видно невооружённым глазом, всё же по большей части отвага учёных преимущественно ограничивается отстаиванием идей, противоречащих изложенному в учебниках и ставших при жизни классическими статей «отцов-основателей» (заметим, что и в наше время порой для этого требуется смелость не меньшая, чем для работы с взрывчатыми веществами). Тем не менее, если бы меня попросили назвать учёного, отвагу которого можно было бы привести в качестве примера для подражания, скорее всего я бы назвал Луи Пастера, работы которого изменили не только химию, но и медицину.

Луи Пастер родился в 1822 году на второй день после Рождества в семье кожевников в городе Доль в Бургундии. Учась в школе, он проявлял мало интереса к наукам, предпочитая часами рыбачить и рисовать. Однако когда в школьном расписании Пастера появились первые уроки по естественным наукам, Пастеру показалось, что наука интереснее живописи и рыбной ловли. Он окончил школу, получил учёную степень в Университете Безансона, после чего был принят в Высшую нормальную школу в Париже, где его учителями были открывший бром миру и открытый для мира бромом Антуан Жером Балар, химик-органик Жан-Батист Дюма и энциклопедист Жан-Батист Био, который первым описал вращение плоскополяризованного света жидкостями.

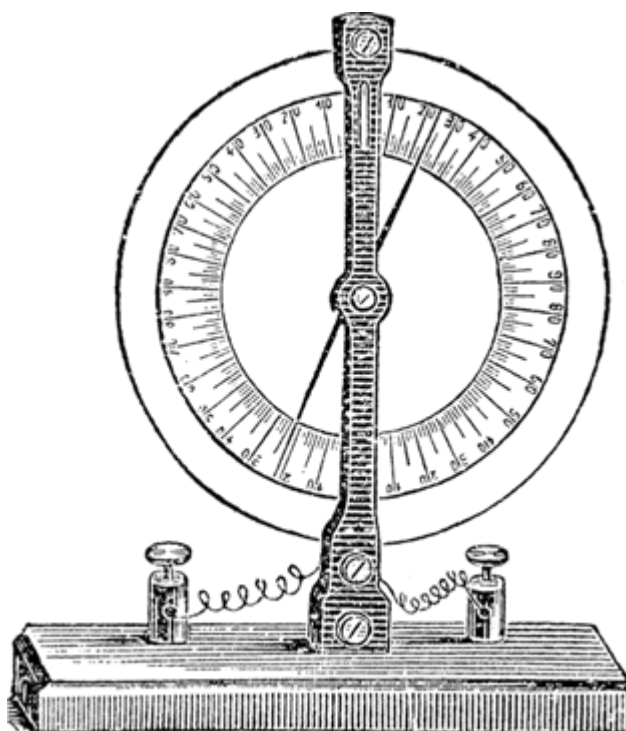


Окончив Высшую нормальную школу в 1848 году, Пастер нашёл работу учителя физики в Дижоне, но для амбициозного молодого человека, конечно же, это не было пределом мечтаний. Поработав в школе три года, Пастер успел не только сменить школьный кабинет на должность ассистента профессора в Страсбургском университете, но и познакомиться с Мари Лорен, дочерью ректора этого университета. В течение года Луи и Лорен поженились. Забегая вперед, можно сказать, что они стали родителями пяти детей, лишь двое из которых дожили до совершеннолетия (трое умерли от брюшного тифа, что, возможно, также оказало своё влияние на попытки Пастера понять суть болезней и разработать способы борьбы с ними).

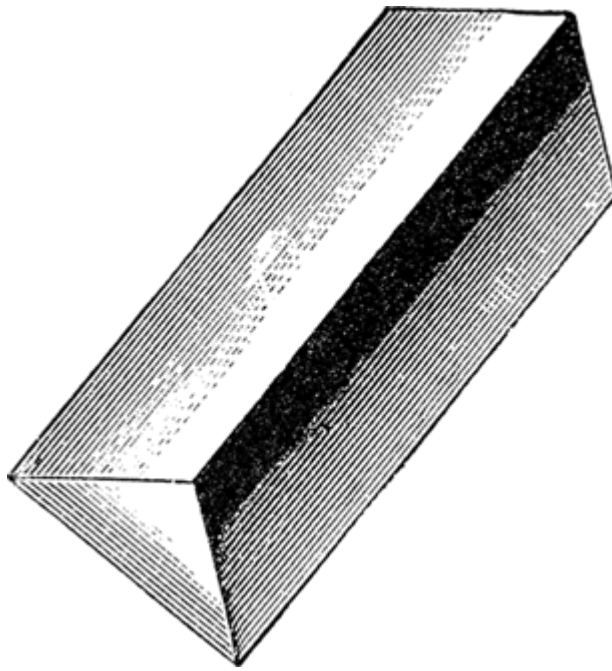
В начале своей работы в Страсбурге Пастер работал над исследовательской задачей, которая не давала покоя его учителю, Био. Био обнаружил, что винная кислота, кристаллическое соединение, которое можно было обнаружить в винном осадке, вращало плоскость поляризации света только в том случае, если для эксперимента брали вещество именно из винного камня. Другими словами, винная кислота природного происхождения вращала плоскость поляризации света, а синтетические образцы той же винной кислоты, имевшие тот же состав, ту же температуру плавления и те же химические свойства, что и, говоря современными псевдотерминами «натуральная», «органическая» кислота, на плоскость света влияния не оказывали. Чтобы понять, в чём дело, Пастер многократно перекристаллизовывал синтезированные образцы винной кислоты, пока, в конце концов, не обнаружил, что полученные кристаллы образуются в виде двух форм, представляющих зеркальное отражение друг друга. Разделив эти кристаллы, Пастер установил, что раствор, приготовленный из каждой индивидуальной формы кристаллов, вращает плоскость поляризованного света, причем отличавшиеся друг от друга кристаллы вращали свет в противоположном направлении. До сих пор такой ручной или автоматизированный способ разделения кристаллов, различающихся по форме, называется «методом Пастера».

Пастер быстро пришёл к выводу о том, что синтетическая винная кислота содержит равные количества двух зеркальных форм (сейчас мы называем это «рацемат»), каждая из этих форм компенсирует влияние другой, и в итоге вращения не наблюдается. В конечном итоге наблюдения позволили Пастеру предположить, что молекулы, образующие кристаллы, также

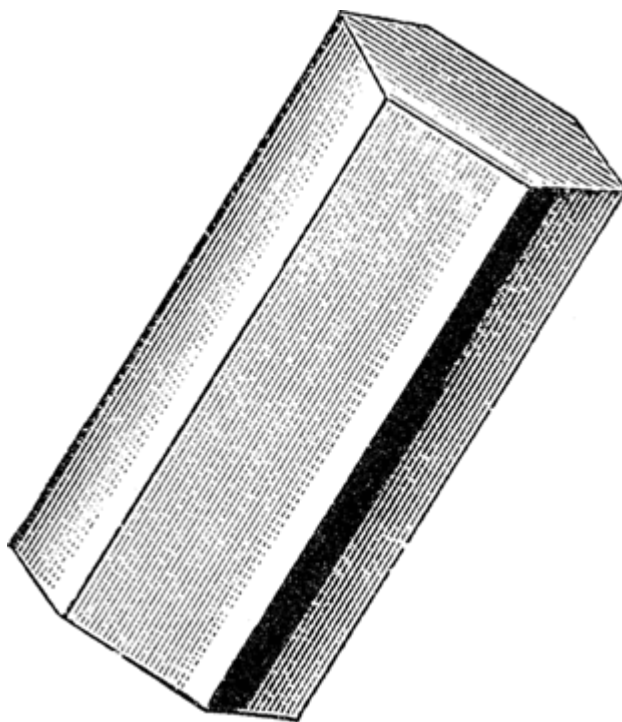
представляют собой зеркальное отражение друг друга: можно сказать, что именно с этого вывода началось осознание того, что окружающий нас мир трёхмерен не только в макропроявлениях, но и на микроуровне, и это безусловно оказало влияние на создание теории строения химических веществ.



В последующие три года после удачных экспериментов по разделению кристаллов Пастер успел стать полным профессором и вскоре вернулся в *alma mater* – Высшую нормальную школу – уже в качестве её директора по учебной работе. За открытие гемидермизма кристаллов Королевское научное общество в 1856 году наградило его медалью Румфорда – наградой, которую Королевское общество по чётным годам присуждает за «выдающееся по важности недавнее открытие в области тепловых или оптических свойств вещества, сделанное учёным, работающим в Европе». Однако в момент получения награды Пастер уже оставил научные изыскания, связанные с изучением хиральности, занявшись изучением причин заболеваний людей и животных. Первые работы Пастера были посвящены родильной горячке – раневым болезням родильниц, тем заболеваниям, которые обуславливаются проникновением микроорганизмов в вызванные родами раны. Родильная горячка, она же послеродовой сепсис, в те времена в Европе носила характер эпидемии. Пастер обнаружил микроорганизм, являвшийся возбудителем этого заболевания. С помощью микроскопа он увидел, что микроорганизм похож на гроздь винограда, назвал его «стафилококком» (*Staphylococcus*, от *σταφυλή* – «виноград» и *κόκκος* – «зерно»). Увы, но и сейчас стафилококк, в особенности его штаммы, выработавшие устойчивость к действию антибиотиков, является причиной «внутрибольничных инфекций» – болезней, которые, как и во времена Пастера, появляются в результате инфицирования послеоперационных ран.



После обнаружения стафилококка Пастер продолжил эксперименты с выделением и идентификацией патогенных микроорганизмов. Новообнаруженные бактерии прививались животным, чтобы посмотреть, появится ли у них иммунитет. В какой-то момент работа Пастера чуть было не остановилась из-за, казалось бы, мелочи – нехватки инструментов для дозирования проб с микроорганизмами. В те времена пробы отбирались шприцами, которые работали медленно, их штоки были изготовлены из кожи, которая не обеспечивала герметичность, и после каждого применения шприца с таким штоком его нужно было заново переоснащать, что замедляло и делало более дорогим отбор проб. Не менее важной проблемой, чем скорость и цена эксплуатации шприца, было то, что при многократном использовании от шприцов редко удавалось добиться стерильности. В конечном итоге Пастера посетила простая и тем более гениальная идея: он попросил одного из помощников, своего племянника Андриана Луара нарезать стеклянные трубочки и вытянуть их с одного конца. Именно так появились пипетки – до идеи Пастера этот несложный стеклянный прибор, без которого сейчас мы уже не можем представить работу в лаборатории, не применялся ни в биологии, ни в химии. Современникам идея понравилась, и пипетки сначала начали использоваться для отбора проб в микробиологии и иммунологии, а затем привычку отбирать свои растворы с помощью пипеток переняли и химики.



Эксперименты Пастера по иммунологии позволили ему разработать ряд вакцин, в том числе от сибирской язвы и птичьей холеры (получается, что 19-й век был не чета нашему в плане опасности – даже птицы в нём болели не гриппом, а холерой, так что не стоит переживать о том, что промышленные революции сделали мир более опасным). Сам же Пастер поставил перед собой цель разобраться с Врагом № 1 – бешенством или водобоязнью. Нельзя сказать, что даже в те времена смертность от водобоязни была высока, бешенства боялись из-за того, что независимо от возраста и социального положения заболевший бешенством терял рассудок, а это пугало людей во все времена. Здесь уместно вспомнить Александра Сергеевича, из стихов которого, вероятно, можно подобрать цитату практически по любому поводу:

Не дай мне бог сойти с ума.

Нет, легче посох и сума;

....

....сойди с ума,

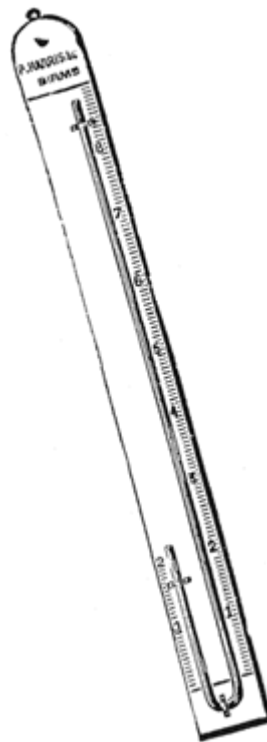
И страшен будешь как чума,

Как раз тебя запрут,

Посадят на цепь дурака,

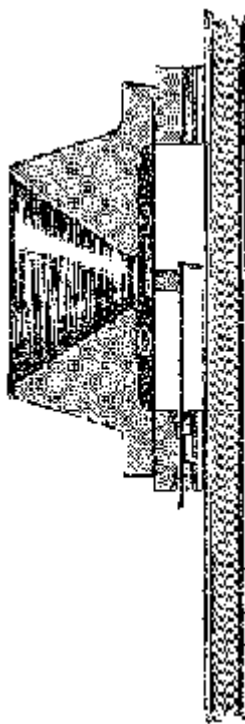
И сквозь решетку как зверка

Дразнить тебя придут.



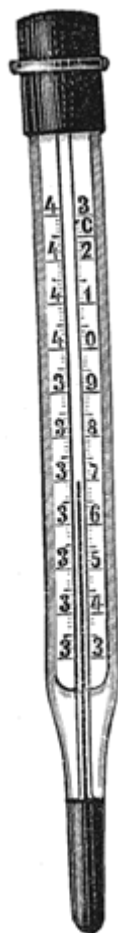
Пастер решил разобраться с бешенством, смело атаковав его, фактически, с открытым забралом. Он голыми руками бесстрашно отбирал образцы слюны у бешеных собак, которых держали не столь бесстрашные ассистенты в плотных рукавицах. Немаловажно и то, что в тот момент Пастер относился к людям, которых мы сейчас называем «людьми с ограниченными возможностями»: после инсульта, который учёный перенес в 1868 году, левые рука и нога Пастера практически бездействовали, даже после длительных попыток восстановления и лечебных упражнений.

Бесстрашие помогло – первая прививка от бешенства была сделана 6 июля 1885 года девятилетнему мальчику по просьбе его матери. Мальчик выжил, более того – лечение закончилось успешно, симптомы бешенства не проявились. Признание значимости работ Пастера (включая предложенное им обеззараживание продуктов питания с помощью нагревания, которое мы сейчас называем «пастеризацией») привели к тому, что после его смерти в 1895 году организацию похорон взяло на себя государство. В честь учёного назвали открытый при его участии в 1888 году частный институт микробиологии, директором которого Пастер успел поработать в последние годы жизни. Луи Пастер, член французской академии наук, кавалер 200 орденов, жалованных ему практически всеми государствами, существовавшими в то время на политической карте мира, нашел последний приют в склепе на территории института своего имени. Человек удивительной судьбы, Пастер не рассматривал трудности или опасности как поводы, достаточные для отказа от проверки собственных идей, и поэтому хочется, чтобы мои коллеги-химики, беря в руки пипетку, вспоминали Луи Пастера и брали бы пример с его настойчивости и целеустремлённости. Конечно же, брать пример в нарушении норм охраны труда не стоит – с опасными препаратами, равно как и с бешеными собаками, всё же стоит работать, соблюдая соответствующие меры предосторожности.



1855. Бюретка Мора

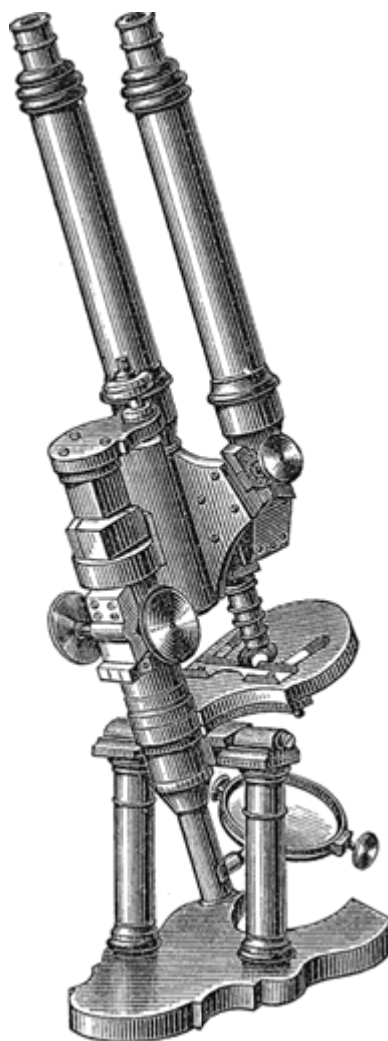
Титрование нельзя назвать увлекательной химической процедурой, скорее всего это одна из самых скучных химических операций, требующая помимо всего и постоянного внимания, и аккуратности. Не то, чтобы для других химических процедур аккуратность не нужна – неаккуратному химику лучше задуматься о перспективах смены профессии, – но все же сейчас многие операции в химии выполняют приборы, и, пока прибор делает свое дело, химик может отвлечься, почитать книгу или даже написать её, а во время титрования отвлекаться нельзя.



Симптоматично и то, что титрование считают скучным все химики – и те, которые, как я, освоив базовый курс аналитической химии на младших курсах, постарался выбрать специализацию, далекую от необходимости титровать (в моём случае – органика и элементоорганика), и те, кого титрование не напугало на младших курсах (ну или, по крайней мере, напугало не настолько, чтобы не выбрать аналитическую химию в качестве специализации). Тем не менее, все мы – и синтетики, и аналитики – едины в одном: каким бы ни было скучным титрование, это очень простой и удобный способ определения количественного анализа. Берём известный объём или массу образца, медленно и аккуратно добавляем к нему реагент, пока реакция не завершится (на завершение реакции обычно нам указывает цветовой переход индикатора) и вуаля – можно определить жёсткость воды, содержание лимонной кислоты в соке или газировке, или достаточно ли в фармакологической субстанции фармакологически активного вещества. Всё это кажется очень легким и простым, однако разработка метода титрования потребовала ряда изобретений.

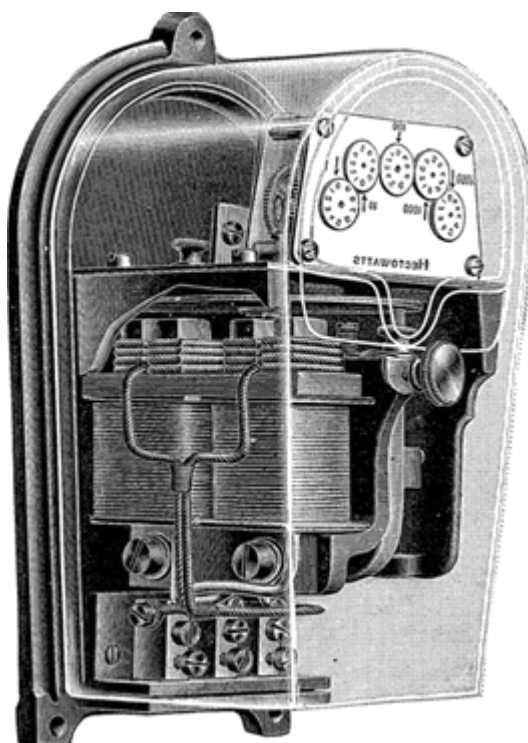
Химия стала количественной дисциплиной после того, как исследователи начали использовать для взвешивания исходных веществ и продуктов химических реакций высокочувствительные весы. Взвешивание измерений позволило прояснить законы химии – вскоре после начала точных взвешиваний Жозеф Луи Пруст научился сам и научил современников отличать оксиды от гидроксидов и открыл закон постоянства состава, который позволил Джону Дальтону объяснить атомную теорию уже на количественном уровне. Чуть позже Иеремия Вениамин Рихтер формулирует закон эквивалентов, который касается уже не просто состава веществ (статичное состояние химии), но и их реакций (динамическая составляющая химии). Оба закона – и закон постоянства состава, и закон эквивалентов – используются в химии и в нынешнее время. Повышение точности взвешивания и новые аналитические методы позволяли проводить более четкий анализ состава руд и минералов, что способствовало росту промышленности, а рост промышленности и появление новых товаров и

технологий, в свою очередь, диктовал необходимость разработки новых методов анализа для защиты потребителей от приобретения фальсифицированных товаров и даже товаров, содержащих токсичные вещества.



Основанные на взвешивании исходных веществ и продуктов реакции гравиметрические методы анализа отличались (как, впрочем, отличаются и сейчас) высокой точностью, но они страдают от нехватки другого свойства, крайне необходимого для аналитического метода – скорости (химики-аналитики называют это «экспрессность анализа»). Для проведения гравиметрического анализа нужно получить осадок, отделить его от раствора, промыть, прокалить до постоянной массы и только потом уже определить требуемый параметр. Чтобы знать, был ли образец прокален до постоянной массы, вплоть до конца XX века можно было потратить несколько суток – перед взвешиванием его нужно охладить до комнатной температуры, потом заново нагреть, заново охладить (сейчас проводят гравиметрический анализ намного проще благодаря термовесам, в которых можно совмещать нагрев и взвешивание). Стоит ли говорить о том, что, если в процессе взвешивания потеряется хоть пара крупинок весовой формы вещества, весь анализ придется начинать заново. Для ускорения анализов в конце 18 века химики стали разрабатывать волюмометрические методы анализа (от англ. volume – объем), основанные на измерении не масс, а объемов растворов. Так, например, анализ уксуса проводили следующим образом: к известному объему раствора уксуса добавляли заведомо избыточное количество раствора карбоната калия, закрывали колбу и измеряли объем газа, выделяющегося в результате взаимодействия, после чего рассчитывали содержание уксусной кислоты по этому объему. В 1806 году французский химик Франсуа Антуан

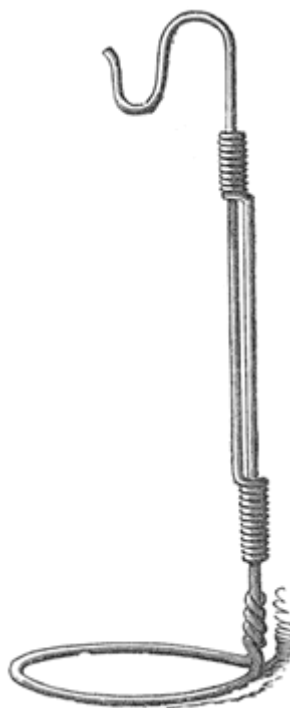
Декруазиль предложил метод алкалиметрии – в сужающуюся книзу трубку, градуированную сверху вниз, заливали раствор щелочи, который медленно, по порциям приливали к раствору анализируемой кислоты. Важной деталью этого устройства был палец исследователя – именно палец: дозировка раствора щёлочи осуществлялась с помощью пальца, которым химик затыкал или открывал отверстие в трубке. Чуть позже Жозеф Луи Гей-Люссак модифицировал трубку Декруазилья, назвав её «бюреткой» (от французского слова, означающего «графинчик для масла»). Гей-Люссак снабдил градуированную трубку узким изогнутым носиком, похожим на носик от тех самых столовых ёмкостей для масла или уксуса, но при этом не отказался от идеи применения пальца в качестве устройства, регулирующего ток жидкости. Химикам того времени было жалко свои пальцы, да они и представляли, что палец может исказить результаты анализа, поэтому волюмометрические методы анализа воспринимались скорее, как неведомая зверюшка – диковинная, но не мышонок, не лягушка, и что с ней делать – непонятно. Йёнс Якоб Берцелиус так вообще полагал, что «зверюшка волюмометрического анализа» не имеет никаких шансов конкурировать с благородной гравиметрией и *«...вряд ли будет когда-то применяться там, где уже имеются достаточно точные методы»*.



Тем не менее, с Берцелиусом согласились далеко не все, и в первую очередь – Карл Фридрих Мор. Мор родился в прусском Кобленце в 1806 году в семье зажиточного аптекаря. В двадцатилетнем возрасте Мор начал изучать химию в Гейдельберге, его первым учителем был Леопольд Гмелин. После пяти лет, проведённых в Гейдельберге, Берлине и Бонне, Мор вернулся в Кобленц со степенью доктора философии и присоединился к управлению отцовским бизнесом, который не заключался только в концепции «купи дешевле – продай дороже», но и в проведении исследований. Работая в лаборатории отца, Мор показал себя отличным экспериментатором, одна из его работ, опубликованная в 1837 году и посвященная превращениям энергии в химических и физических процессах, может расцениваться как одна из попыток обоснования закона сохранения энергии. В 1840 году отец Мора умер и Карл унаследовал его дело.

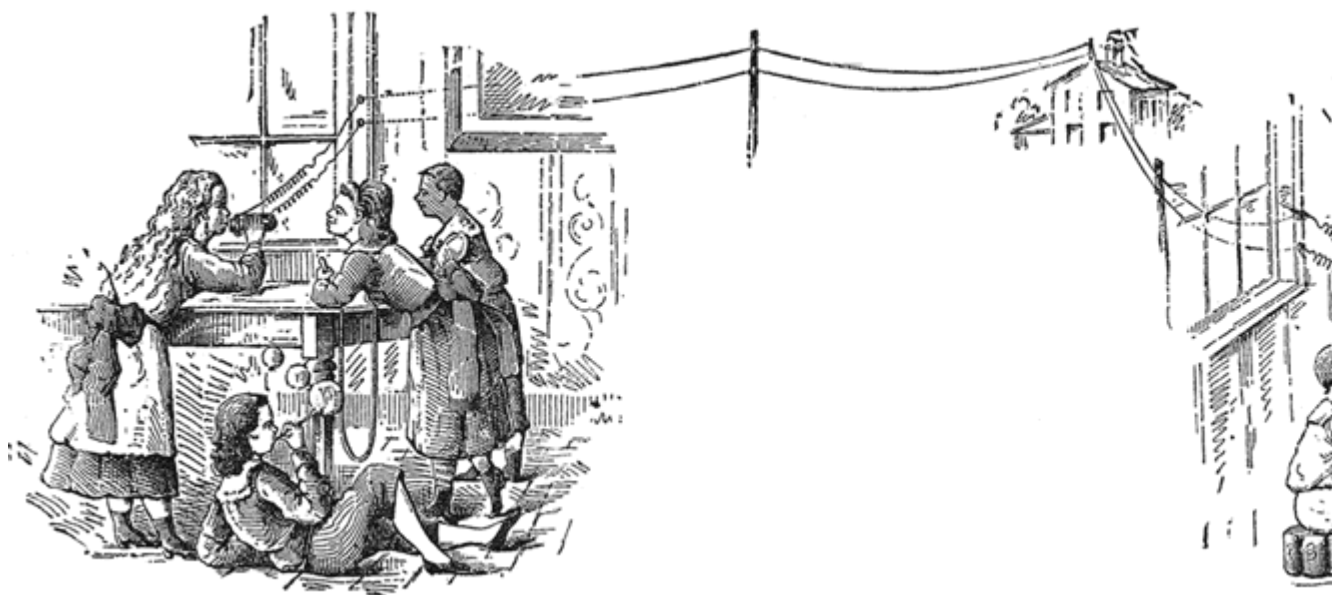
К счастью для нас, живущих в XXI веке, фамильное дело Моров работало исправно, и у Карла оставалось время на исследования. Пытаясь в еще большей степени увеличить качество анализа продаваемых в семейной аптеке снадобий, Мор внес немалый вклад в развитие аналитической химии. Так, Мор предложил использовать щавелевую кислоту и сульфат аммония-железа (II) (впоследствии соль Мора) в качестве первичных стандартов для

кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования соответственно. Мор разработал классические методы определения хлоридов и других соединений, изобрел сверло для пробок и нанёс градуированную шкалу на изобретение Пастера – пипетку.



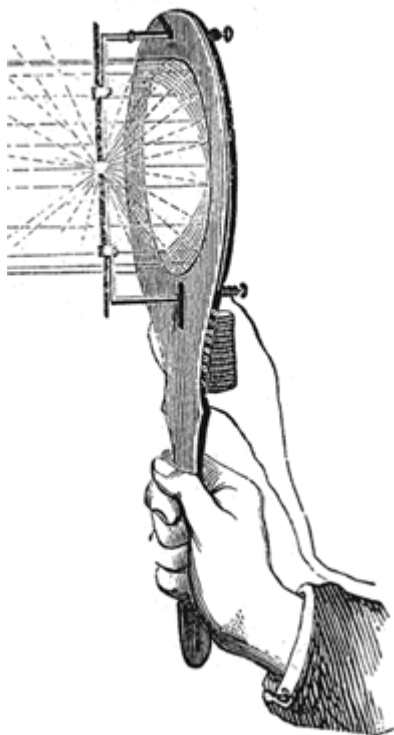
Однако самое значимое изобретение Мора в аналитике – модификация бюретки и придание этому стеклянному прибору практически современных очертаний. Взяв одну из своих градуированных пипеток, Мор закрепил на её носике небольшую резиновую трубку, которая пережималась бронзовым зажимом своего собственного изобретения. Давя на зажим, можно было добиться непрерывного течения жидкости из бюретки, меньшее давление позволяло добавлять реагент-титрант по каплям, изменение объёма титранта можно было считывать по шкале невооружённым глазом. Введённые модификации позволяли значительно ускорить анализ образцов. Появление схемы нового устройства в опубликованном в 1855 году учебнике Мора «*Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*» (Титриметрические методы в аналитической химии), впоследствии выдержавшем одиннадцать переизданий, можно считать датой рождения современной техники титрования. Через несколько лет после первого издания учебника бюретки Декруазиля и Гей-Люссака исчезли из аналитических лабораторий.

В 1857 году Мор продал фамильное предприятие и поселился в поместье, живя на банковские проценты и занимаясь экспериментальной химией в своё удовольствие. Однако через семь лет, в 1864 году, когда уксусный завод его зятя разорился, Морю пришлось снова искать источники активного дохода. Уже в почтенном возрасте в 1867 году Мор занял должность младшего лектора (приват-доцента) кафедры фармации в Университете в Бонне и, несмотря на заслуги, до самой смерти в 1879 году так и не был повышен до полного профессора.



1855. Горелка Бунзена

Когда исландский вулкан Гекла в 1845 году в очередной раз изверг из себя клубы вулканического пепла и дыма, он не мог нарушить воздушное сообщение, как при своем извержении 2000 года или извержении Эйфьятлаокутля в 2010 году – в XIX веке еще не было летающих повозок с крыльями и чартерных рейсов.



Однако, как и 2010 году, вулканический пепел достиг Европы, где он не мог не заинтересовать научную общественность. Дания, которой в те годы принадлежала Исландия, в 1846 году направила к вулкану научную экспедицию, одним из участников которой был немецкий химик Роберт Бунзен, навыки которого в анализе состава газов в домах и других печах с высокой температурой как нельзя лучше соответствовали целям экспедиции.

Бунзен не только собрал образцы в ещё горячем кратере вулкана, он измерял температуру образовавшихся у вулкана гейзеров, погружая термометры всё ниже и ниже, не боясь, что огненная гора захочет послать свой горячий привет человеку, решившему побольше узнать о её тайнах. Такая самоотверженность была типична для Бунзена – если впереди маячил интересный научный результат, никакая опасность не могла заставить Бунзена довести исследование до логического завершения. Судьба любит смелых: хотя большую часть своей жизни Бунзен работал, изучая токсичные и взрывоопасные вещества, он дожил почти до 90 лет.

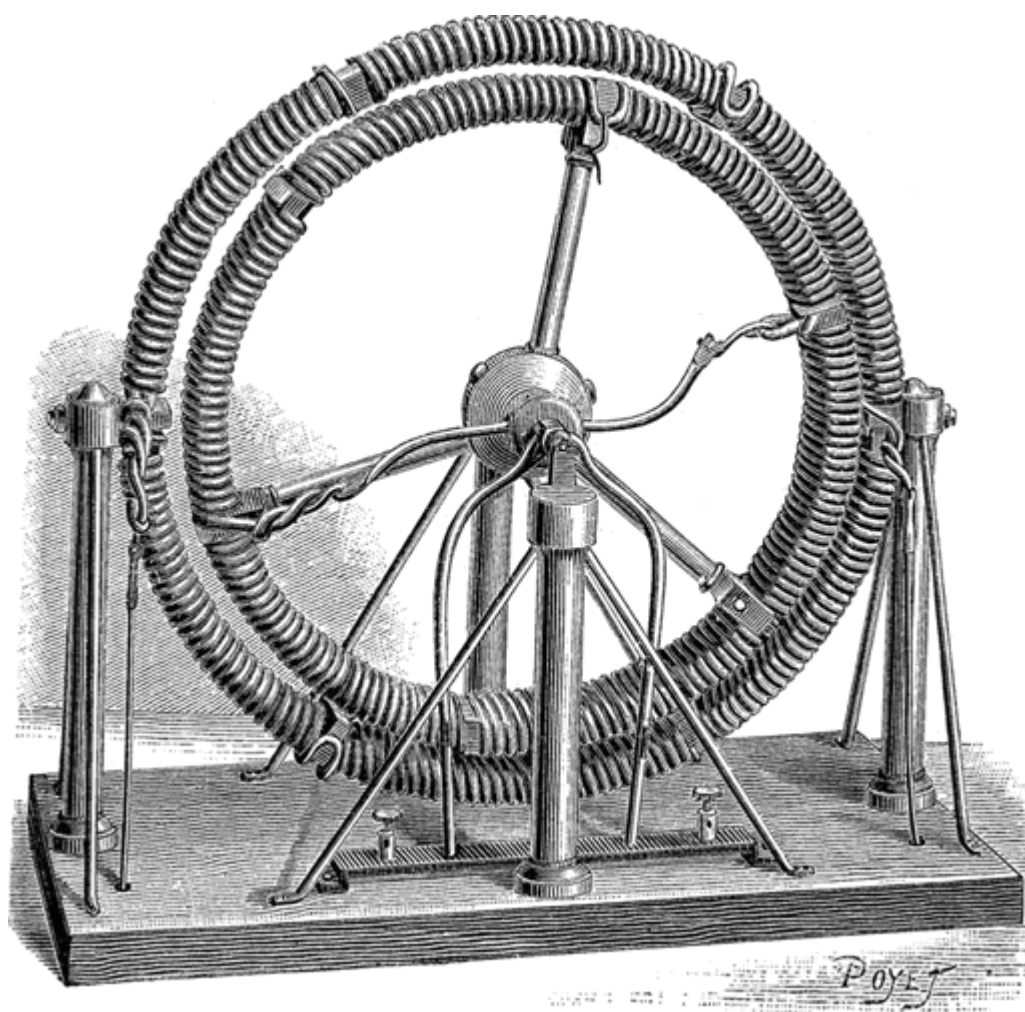
Бунзен родился 31 марта 1811 года в семье Кристиана Бунзена, профессора филологии Геттингенского университета, Роберт был четвёртым и младшим сыном Кристиана. Позже Роберт вспоминал, что его непоседливый характер весьма осложнял жизнь родителям и учителям – только любящей и любимой матери удавалось держать сорванца в узде. Тем не менее, характер не мешал осваивать науки, и в школе, и в университете Роберт продемонстрировал недюжинные способности к учебе и естествознанию, закончив работу над докторской диссертацией (степень, аналогичная нашей степени кандидата наук) в 22 года. После Геттингена Бунзен продолжил образование в университетах Парижа, Берлина и Вены, а в 1834 году в Геттингенском университете он получил должность приват-доцента (получившего лицензию преподавателя по рангу соответствующего доцента с одним различием – работающим «за идею», то есть без заработной платы в ожидании высвобождения ставки) от химии.

С 1836 года Бунзен преподаёт в политехнической школе в Касселе, а с 1838 года – в Университете Марбурга, в котором он получил должность полного профессора в 1842 году. В 1852 году Роберт Бунзен заменил Леопольда Гмелина на посту заведующего кафедрой химии в Гейдельбергском университете, на этом посту он и доработал до ухода в отставку в 1889 году. За полвека научной и учебной работы Бунзен успел и сам внести вклад во многие области химии, да и многие из его учеников могут похвастаться уже собственными научными достижениями.

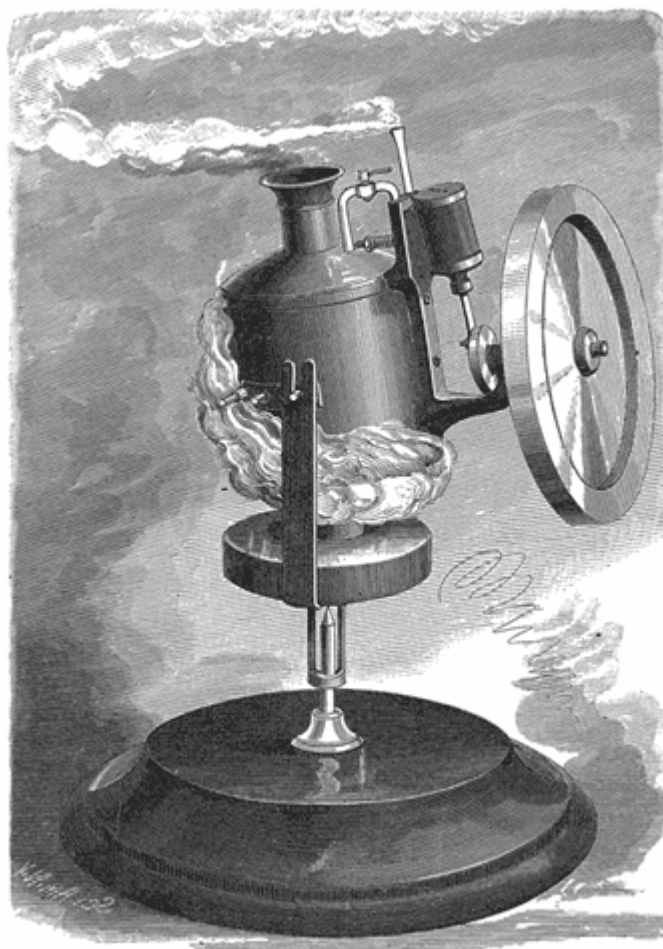
Первое значимое исследование Бунзена (опубликованное в 1843 году) было посвящено свойствам мышьяковистой кислоты. Он обнаружил, что свежесажённый гидроксид железа(III) является эффективным антидотом отравления мышьяком. В 1835-36 годах Бунзен выделил и изучил несколько до его работ неизвестных (и проявляющих высокую токсичность) цианидсодержащих соединений. В период между 1837 и 1843 годами он исследовал семейство мышьякорганических соединений, который одновременно были и токсичными, и огнеопасными. Это были производные какодила – вещества, получившего название благодаря греческому слову, означающему «вонь» – состав и строение этих соединений, впервые полученных в 1760 году Луи Клодом Каде де Гассикуром, до работ Бунзена было неизвестно. Работы Бунзена показали, что всё это «вонючее семейство» было производным одного соединения, которое сейчас нам известно как тетраметилдиарсин – $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$.

Бунзен описал свойства мышьякорганических соединений точно и ярко:

«Производные какодила оказывают специфическое действие на нервную систему. Следует особо отметить, что у человека, чувствующего запах одного из этих соединений, язык покрывается темным налётом, даже если не оказывается другое действие, наносящее вред здоровью».



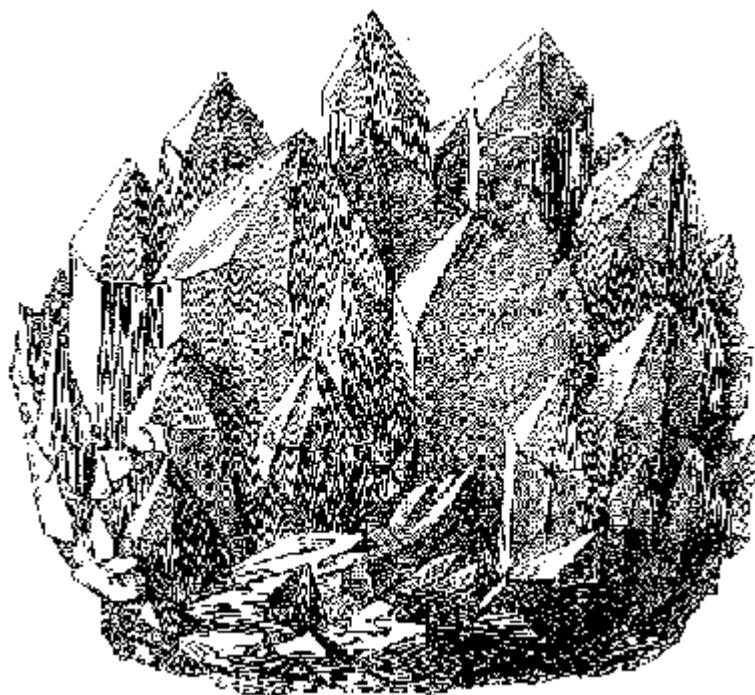
К сожалению, здоровью самого Бунзена вред был нанесён. В 1843 году в результате несчастного случая в лаборатории Бунзен подвергся воздействию цианида какодила, временно потерял зрение на правый глаз и отравился настолько сильно, что врачи даже сомневались — сможет ли он выкарабкаться. Несмотря на то, что жизнь Бунзена висела на волоске, он поправился и, более того, продолжил работу с веществами, чуть не угробившими его, доведя исследование до конца.



Исследовательский проект в области химической технологии, которым Бунзен занимался с 1838 по 1846 год, также заставил исследователя рисковать здоровьем. Анализируя топочные газы печей (а в состав этих топочных газов входили угарный газ и дициан $N=C-C=N$), Бунзен надышался ими, потерял сознание, но, к счастью, коллега оттащил Бунзена в безопасное место. Исследования Бунзена показали, что коэффициент полезного действия немецких литейных печей, работавших на каменном угле, составлял всего 50 %, остальное топливо либо вообще не сгорало, либо сгорало не полностью, только с образованием угарного газа. Справедливости ради, как показали более поздние исследования Бунзена, проведённые в Британии совместно с местным учёным и политиком Лайоном Плейфайром, в ряде случаев эффективность британских печей по сжиганию кокса составляла всего 20 %. Первоначально хозяева литейных производств с изрядным скептицизмом отнеслись к предложению Бунзена использовать выходящие из топки газы, содержащие горючий угарный газ, в качестве дополнительного топлива, однако со временем они оценили преимущество предложенного подхода.

Продолжая исследования в области газов, выделяющихся из печей, Бунзен значительно усовершенствовал существовавшие в то время методики анализа газов, что и сделало его идеальным кандидатом в участники направленной в 1846 году к Гекле экспедиции. В письмах матери из Исландии он ярко описывает свои приключения:

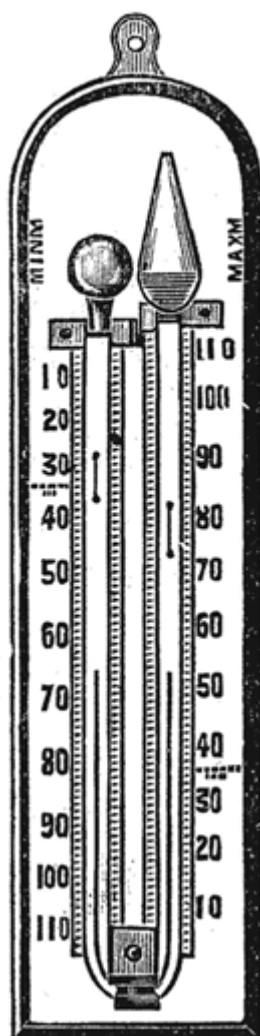
«Хотя здесь на крайнем севере пейзажи пустынные, но они изумительно прекрасны, и я никогда не пожалею о том, что я увидел их, хотя это и стоило невероятных лишений и усилий и мне, и всем, кто находится здесь со мной».



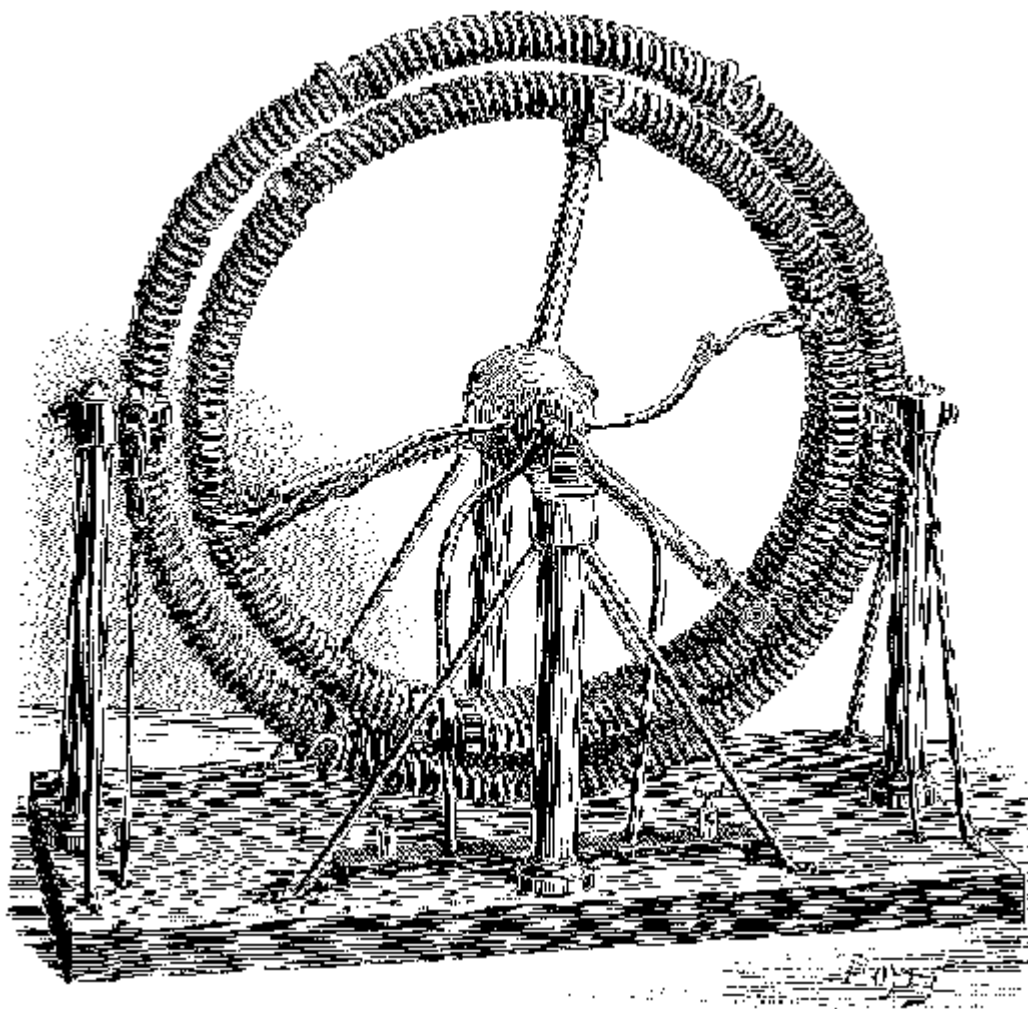
Пробив себе дорогу через клубы дыма и пепла в кратер Геклы, вулкана, который ещё за три месяца до прибытия экспедиции активно извергался, Бунзен собрал сотни образцов для анализа. Погружение термометров вглубь гейзера позволило Бунзену прийти к выводу, что при высоком давлении вода остаётся в жидком агрегатном состоянии при температуре более высокой, чем её температура кипения при нормальном атмосферном давлении.

Ещё одна область, в которой Бунзену удалось внести существенные усовершенствования – создание источников электрического тока. В 1841 году он заменил платиновый катод в электрохимической ячейке Грова более дешёвым угольным электродом, а затем продемонстрировал, что батарея из 44 таких ячеек может использоваться для получения дугового разряда. Для измерения интенсивности свечения дугового разряда Бунзен изобрел простой, но при этом эффективный прибор – фотометр с масляным пятном (фотометр Бунзена), который применялся ещё долгое время. Начиная с 1852 года, Бунзен с помощью этой батареи проводил электролиз расплавов солей реакционноспособных металлов и получал чистые образцы стронция, бария, алюминия и некоторых редкоземельных металлов. Выделив эти металлы в чистом виде, он измерил их удельную теплоёмкость с помощью самостоятельно разработанного калориметра, который фиксировал изменение объёмов смеси льда и воды, выдерживаемой при постоянной температуре в 0°C .

Получив воспроизводимые значения теплоёмкости, которые Бунзен посчитал надёжными, он решил определить атомные массы полученных металлов, используя закон, разработанный в 1816 году французскими химиками Пьером Дюлонгом и Алексисом Пти (молярная теплоёмкость твёрдых тел при комнатной температуре одинакова и близка к $3R$, где R – универсальная газовая постоянная 8.314 Дж). Уточнённые значения атомных масс впоследствии позволили ученикам Бунзена Лотару Мейеру и в первую очередь Дмитрию Ивановичу Менделееву начать классификацию химических элементов: и Лотар, и Менделеев в отличие от Деберейнера первоначально группировали элементы не триадами с близкими химическими свойствами, а в порядке увеличения атомных масс.



Бунзен был первым учёным, разработавшим технологию получения металлического магния в мультиграммовых и килограммовых количествах, и в 1859 году рекомендовал использовать горящий магниевый порошок в качестве источника света при фотографии. Фотографы, делавшие индивидуальные и групповые фотопортреты в собственных студиях, быстро воспользовались советом Бунзена, и магний с лёгкой руки Бунзена стал применяться в фотоискусстве. Заметим, что интересы Бунзена в области фотохимических процессов не ограничивались исключительно фотосъёмкой. Совместно с одним из своих учеников, британским химиком Генри Энфилдом Роско, Бунзен изучал фотоактивируемую реакцию водорода с хлором. Бунзен и Роско установили, что скорость образования хлороводорода пропорциональна интенсивности излучения, но только после небольшого начального периода реакции (индукционный период). Исследователям не удалось объяснить феномен существования индукционного периода, более поздние работы показали, что его появление связано с реакцией хлора с примесями, находящимися в следовых количествах в водороде или хлоре.



То самое устройство, благодаря которому мы регулярно вспоминаем Бунзена (справедливости ради, лавры за изобретение этого устройства принадлежат не только Бунзену), появилось в 1855 году, когда в его новую лабораторию для освещения и обогрева стали подавать светильный газ (смесь 50 % водорода, 34 % метана, 8 % угарного газа и других горючих газов, получаемая при пиролизе каменного угля по технологии, разработанной немецким инженером Германном Блау). Желая разработать источник тепла, более мощный по сравнению со спиртовкой и более управляемый по сравнению с угольной жаровней, Бунзен совместно с техником-лаборантом своей кафедры Петером Десага разработал новый тип газовой горелки. В разные времена газовые горелки пытались конструировать и другие исследователи, например, Франсуа Пьер Ами Аргант (1750–1803) и Майкл Фарадей (1791–1867), однако горелка Бунзена-Десага быстро показала свое преимущество и стала использоваться в качестве стандартной модели газовой горелки в химической лаборатории. Применяется эта модель горелки в лабораторной практике и сейчас, в наше время мы называем её просто «горелкой Бунзена», подчас вспоминая Бунзена только в связи с горелкой. Хотя сам он и не считал её изобретение наиболее выдающимся из своих трудов, но, вероятно, миллионы химиков, применяющих горелку Бунзена по всему земному шару, ошибаться не могут.

Новая газовая горелка, которую, регулируя расход горючего газа и воздуха, можно было заставить гореть практически бесцветным пламенем, оказалась полезной для идентификации неорганических веществ по окраске пламени горелки их солями (карминово-красные, малиново-красные и кирпично-красные оттенки, которые должны знать и участники школьных химических олимпиад, и те, кто их к этим олимпиадам готовит). В 1859 году друг Бунзена, физик Густав Кирхгофф посоветовал ему модифицировать новый аналитический подход, применяя призму для разложения излучения горелки в спектр. Опять же, как это было и с горелкой,

попытки создать спектроскоп делались и до судьбоносного разговора Бунзена с Кирхгофом. Попытки использовать спектральный анализ в химии предпринимали Уильям Волластон (1766–1828), Йозеф Фраунгофер (1787–1826) и сын открывшего планету Уран астронома Уильяма Гершеля – химик и физик Джон Гершель (1792–1871). Однако первыми, кто стал использовать спектральный анализ и спектрометры систематически, стали именно Бунзен и Кирхгофф, попутно разрекламировав потенциал спектрального анализа, открыв с помощью спектроскопа два новых элемента – рубидий и цезий, оба из которых были названы в честь преобладающих в их спектре линий. С рубидием моим современникам, надеюсь, понятно, его основная спектральная линия – рубиново-красная. Цезий же получил своё название за наличие в спектре двух ярких синих линий (от лат. *caesius* – небесно-голубой).

Во времена, когда Кирхгофф и Бунзен работали над конструкцией своего спектрометра, многие учёные (например, «ставшие единицами измерения» Георг Стокс и Андерс Ангстрем) теоретически рассуждали о том, что спектр элемента может содержать информацию о строении атома этого элемента. Другие учёные умы им возражали, в том числе утверждая, что атомы и элемента являются хорошей абстракцией для представлений о веществе, но вряд ли существуют в реальном мире. Надежды тех, кто полагал существование связи между спектром элемента и строением его атома, были верными, но преждевременными: лишь спустя полвека теория Нильса Бора позволила объяснить причины появления спектральных линий. Любопытно, что ни Бунзен, ни Кирхгофф в этих теоретических дискуссиях не участвовали, но при этом сделали для становления спектроскопии гораздо больше других. Как так получилось? Если говорить о Бунзене, то он считал теоретизирование чем-то отвлекающим его от приключений в лаборатории или за её стенами, каковыми он точно считал эксперименты. По отзывам современников, Бунзен радовался как дитя хорошим экспериментальным результатам, оставляя разработки гипотез и теорий мыслителям-теоретикам и сторонникам «чистого разума в науке».

Одной из последних тем исследований Бунзена снова стала работа с опасными веществами, включая дымный и бездымный пороха. Он изучал ряд реакций, протекающих со взрывом, пытаясь отследить их развитие с помощью стробоскопа, но при этом достиг лишь умеренного успеха. В 1868 году с металлами платиновой группы он чудом выжил во время еще одного взрыва. Российский императорский монетный двор в Санкт Петербурге использовал разработанную российскими учёными методику выделения чистой платины из руды, однако палладий, иридий, рутений и осмий оставались в отходах производства. Бунзен искал методы экстракции этих металлов, разработав при этом более эффективную систему фильтрования осадков, которую вскоре стали использовать и другие химики (фильтрование под вакуумом с воронкой Бюхнера и колбой Бунзена). Однажды, когда Бунзен выделил смесь иридия и родия в виде мелко размолотого порошка, этот порошок самопроизвольно воспламенился со взрывом. В письме Энфилду Роско Бунзен писал:

«Я защитил левой рукой глаза, но моё лицо было обожжено пламенем, который прошёл сквозь пальцы. К счастью, мои глаза не повреждены, и, если не считать того, что я лишился бровей и ресниц, в целом взрыв не оставил серьезных следов».

Взрыв не смог повлиять на решение Бунзена довести исследование до конца, и он разработал способ выделения всех платиновых металлов в чистом виде, продолжая при этом и другие химические исследования (но уже без взрывов и опасности для себя и окружающих). Бунзен завершил работу преподавателя и исследователя, уйдя в отставку в 1889 году, но до самой смерти в 1899 году он продолжал интересоваться новыми веяниями в химии.

Несмотря на интенсивную исследовательскую работу, Бунзен никогда не пренебрегал занятиями со студентами. Кафедра химии в Гейдельберге оказала огромное влияние на развитие не только немецкой химии, но и химии мировой, в частности – Российской. Среди тех, кто учился и работал у Бунзена, были Д. И. Менделеев, К. А. Тимирязев, Д. А. Лачинов, А. Г. Столетов, Ф. Ф. Бейльштейн и многие другие российские учёные. Один из учеников Бунзена вспоминал в мемуарах:



«Как исследователь он был велик, еще в большей степени его величие проявлялось в наставничестве, но, прежде всего, он был величайшим человеком и другом».

Благодарны Бунзену были не только те его ученики, которым удалось вписать свои собственные имена в историю химии, но и те, кого сейчас мы могли бы назвать раздолбаями. Во времена Бунзена в конце каждого семестра лектора в Университете Гейдельберга должны были подписывать студентам документ, подтверждающий посещение студентами лекций. Когда один из студентов, постоянно отсутствовавший на лекциях Бунзена, протянул профессору на подпись свой документ, Бунзен заметил, что не видел студента на своих лекциях. Находчивый студент ответил, что он обычно сидел за колонной и был незаметен с трибуны, на что Бунзен ответил что-то типа: «Знаю я эту колонну, такая тонкая, но за ней может сидеть пара десятков человек», — но свидетельство о посещении лекций всё же подписал.

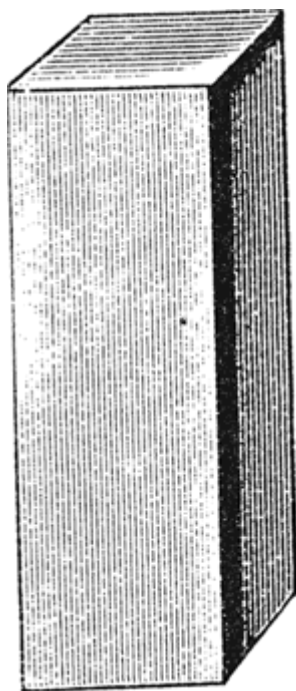
Личная жизнь Бунзена не была такой разнообразной, как его научная и преподавательская карьеры, точнее говоря, скорее всего личной жизни у Бунзена просто не было. Он вставал с постели до рассвета, работал часами и скромно ужинал в расположенном поблизости кафедры трактире. Единственным развлечением, которое он себе позволял, были пешие прогулки по сельской местности. Бунзен не был женат. На вопрос, почему он не обзавёлся семьёй, он обычно отвечал, что проводит слишком много времени в лаборатории. Возможно, что остаться холостяком «помог» Бунзену и частый контакт с веществами, которые, отнюдь, не благоухали

розами. Так, после встречи с Бунзеном Агнес Фишер (жена немецкого химика Эмиля Фишера, которая, теоретически, должна была бы привыкнуть к «запаху лаборатории», вспоминала:

«Сначала я бы хотела отмыть Бунзена, а потом поцеловать этого очаровательного человека».

1855. Аппарат Гофмана

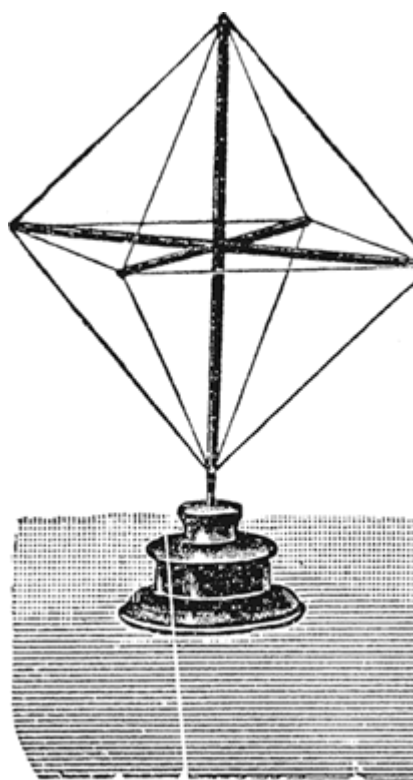
Современных химиков не пугают массовые и молярные доли, не пугают простые целочисленные соотношения. Да что там химиков, уже с восьмого-девятого класса, школьник, планирующий сдавать ЕГЭ по химии и участвовать в олимпиадах, быстро обучается рассчитывать простейшую формулу вещества на основании информации о соотношении элементов в этом веществе. В научных статьях, описывающих синтез новых соединений, обязательно необходимо приводить элементный анализ в формате «найденно-вычислено». Сейчас расчёты, основанные на законе кратных соотношений, да и сам закон кажутся чем-то само собой разумеющимся, однако так было не всегда.



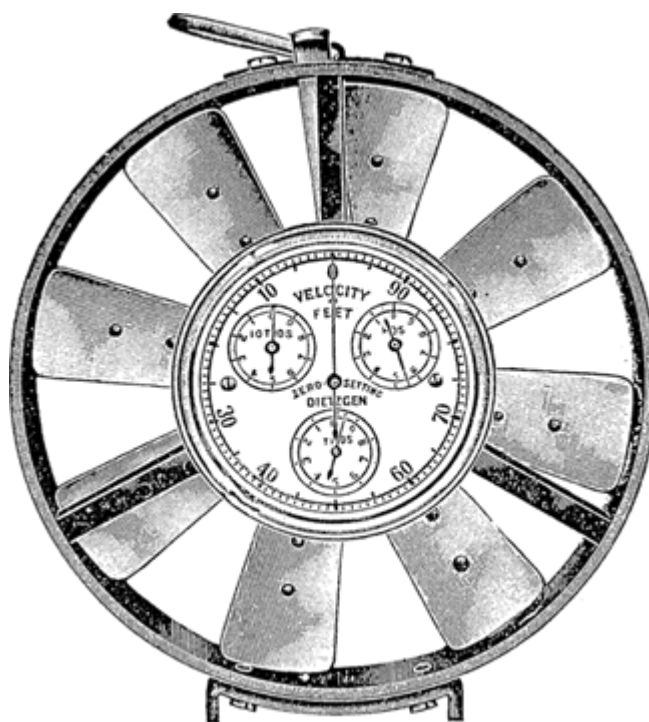
Когда химия делала свои первые шаги, выбравшись из колыбели алхимии, зачастую у учёных не было никакого представления о составе веществ. Ситуация стала меняться, когда французский химик Жозеф Луи Пруст провёл серию тщательных экспериментов с неорганическими веществами. Наиболее значимым результатом его трудов было обнаружение того, что образцы карбоната меди разного происхождения имеют одинаковое содержание меди, углерода и кислорода. Аналогичным образом состав оксида и сульфида железа не зависел от того, как были получены эти соединения, для каждого из веществ он оставался постоянным и не менялся ни при каких условиях. Результаты своих измерений Пруст в 1794 году изложил в письме в Парижскую академию наук, сформулировав мораль из своих экспериментов как «Закон постоянства состава веществ».

Если мы попытаемся найти в интернете самую базовую информацию о законе постоянства состава, в большинстве источников мы увидим, что датой его создания является не 1794, а 1811 год (в крайнем случае, интервал 1808-1811). Почему так, почему между официальной датой создания закона и первой его представленной на суд общественности формулировкой прошло как минимум полтора десятка лет? Дело в том, что члены Парижской академии скептически отнеслись к письму Пруста, и уважаемый и именитый Клод Луи Бертолле совместно с не менее известным и именитым Лавуазье (в прямом смысле потерявшим голову в мае того же года), приводя свои теоретические доводы о том, что состав вещества не должен быть постоянным,

отказали Прусту в публикации его письма в вестнике Парижской академии наук. Не утратив присутствия духа из-за отказа именитых коллег, Пруст продолжил изучать состав веществ и пытаться опубликовать формулировку предложенного закона и аргументы в пользу этой формулировки в других научных изданиях. Сложно сказать, к счастью или к несчастью в те времена научных изданий было меньше, чем сейчас, много меньше. Точно к счастью, что не было изданий, готовых опубликовать научную работу человека, заплатившего им определенную сумму (сейчас, увы, таких много, каждый день приходится вычищать электронный почтовый ящик от предложений «плати и публикуйся», причем суммы разнятся от тысячи рублей за страницу до двух тысяч евро за статью). К несчастью, большинство живших в то время экспертов-рецензентов разделяли позиции Бертолле и Лавуазье, и Прусту отказывали в публикации своего закона во всех научных альманахах Европы. Упорство и правота Пруста были вознаграждены только в 1811 году, когда Берцелиус после ряда своих экспериментов, направленных на определение и уточнение атомных масс элементов, независимо от Пруста провёл проверку его результатов и доказал состоятельность прустовского закона постоянства состава вещества.

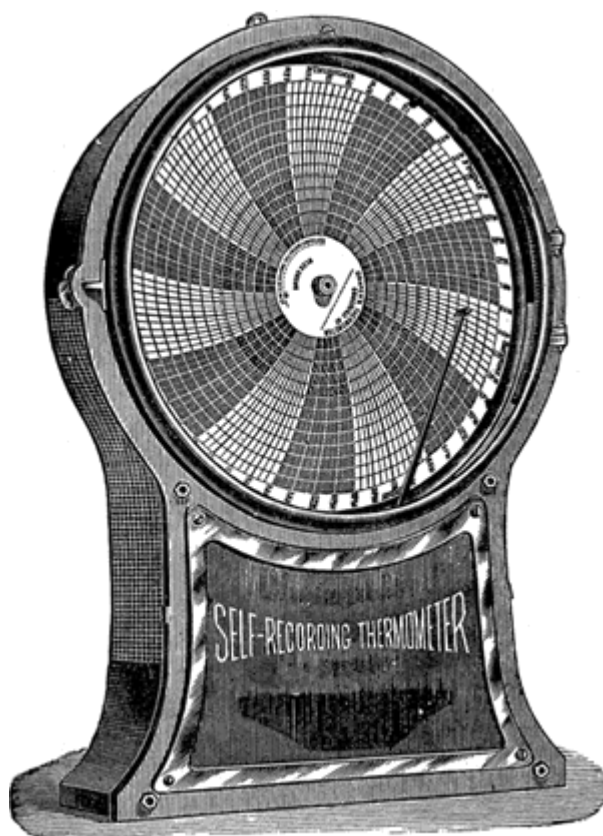


Идея Пруста стала одним из краеугольных камней химии. Закон постоянства состава позволял предполагать, что вещество дискретно, он лег в основу атомной теории Джона Дальтона, говорившей о том, что вещества – это не что иное, как определённые комбинации атомов. Теоретически всё это было замечательно, так что человеку XXI века не нужно это доказывать и демонстрировать. Но как эту идею можно было донести до коллег по цеху и до учеников в XIX веке? Электронных одночашечных весов не было, и техника взвешивания была сложной, да и для подтверждения закона кратных соотношений одного взвешивания было мало, нужно было вести расчеты, что опять же два века назад приходилось делать пером на бумаге, и поэтому было непростой задачей. Химики того времени понимали, что для подтверждения верности и всесильности теории Пруста-Дальтона нужен хороший демонстрационный эксперимент, который был бы наглядным для каждого.



В молодости Август Вильгельм Гофман не подавал надежд. Он разрывался между самыми различными интересами – архитектурой, юриспруденцией, естественными науками, историей и искусством. В какой-то момент его отец, архитектор Гиссен, уже начал отчаиваться от того, что наследник никак не может определиться с тем, как строить будущее. К счастью, Гофмана-старшего нанял для строительства новой лаборатории Юстас Либих, и архитектор решил посоветоваться с химиком. Либих ответил Гофману-старшему, что с удовольствием попробует поработать с молодым человеком и посмотреть, что из него можно сделать. Вскоре Гофман-младший стал учеником Либиха и доказал свои незаурядные способности, быстро подготовив и защитив диссертацию.

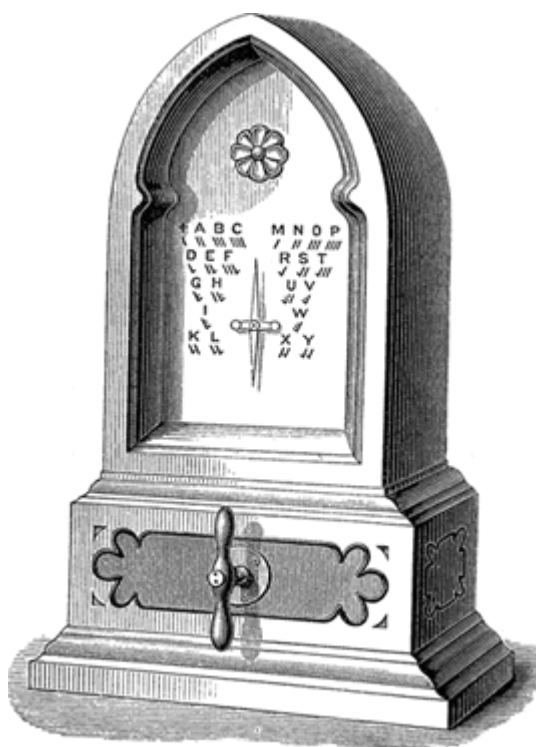
В 1844 году, когда Либих отправился в Лондон обсудить деловые связи с тамошними химиками, Гофман, у которого к тому времени уже состоялась помолвка с племянницей Либиха, оставил Гиссен и, не предупреждая патрона и родственника, занял должность приват-доцента Боннского университета. Либиху изменение места работы будущего родственника не понравилось, да и оно просто не входило в его планы – на должность в Бонн Либих планировал отправить Фридриха Мора, а Гофмана хотел послать в Лондон в качестве директора основанного в 1844 году Королевского химического колледжа. Либиху не составило труда реализовать свои планы, провести в Бонне рокировку Гофмана на Мора и отправить Гофмана в Лондон. В столице Британии Гофман проработал директором химического колледжа около двадцати лет.



Наверное, за эти два десятка лет Гофман не раз мысленно благодарил своего знаменитого дважды двоюродного тестя (Гофман был женат четыре раза, он был отцом одиннадцати детей, а его первая и третья жёны были племянницами Либиха) за вмешательство в карьерные дела. Жалование директора химического колледжа было щедрым (напоминаю, что приват-доценты вообще не получали заработной платы, ожидая появления вакансий на кафедре), новые лаборатории в Лондоне, вероятно, были оснащены лучше лабораторий Бонна, а студентам можно было поручать проверку самых смелых идей. Будучи человеком с неиссякаемым запасом энергии, Гофман иногда мог пригласить студентов для обсуждения научных проблем на два часа ночи, он успешно занимался, говоря современным языком, интеграцией высшей школы и бизнеса, принимал участие в организации Великой выставки промышленных работ всех народов, организованной в Лондоне в 1851 году. В течение своего лондонского периода Гофман выделил из каменноугольного дёгтя бензол; обработкой смесью серной и азотной кислот перевёл его в нитробензол, восстановил нитробензол водородом и получил анилин, усовершенствовав открытую в 1842 году реакцию Зинина, разработал способы получения аминов.

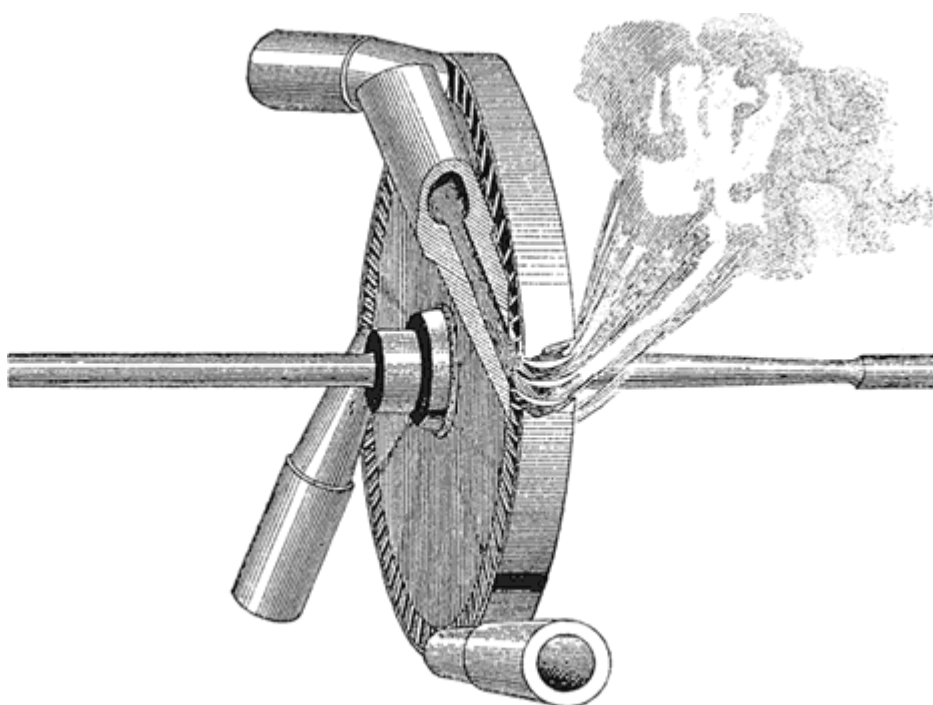


Достижения Гофмана в органической химии спустя некоторое время оценили потомки, а для современников, в особенности студентов, он запомнился как отличный преподаватель, проводящий лекции, как сейчас можно было бы сказать, с полным погружением в дополненную интерактивную среду. Он регулярно демонстрировал эксперименты, подтверждающие теоретические воззрения, о которых рассказывал, причем для ряда таких демонстрационных экспериментов лично разрабатывал аппаратуру. Одним из таких собственноручно разработанных и изготовленных устройств был аппарат (который впоследствии стал называться аппаратом Гофмана), представлявший собой две перевёрнутые бюретки с электродами, в которых можно было собирать и измерять объёмы газов, выделяющихся при электролизе воды. Такая демонстрация была наглядной: разглядеть, что объёмы водорода и кислорода относятся как 2:1, можно было без проблем, так что увидеть проявление закона кратных соотношений можно было вполне наглядно. Энтузиазм Гофмана в чтении лекций привлекал многих студентов, которые затем и сами достигли в химии немалых высот, среди которых были Перкин (синтез и патент первого синтетического красителя), Абель (исследование алкалоидов и изобретение пороха-кордита), Мэнсфилд (изобретение фракционной перегонки) и Ньюландс (закон октав).



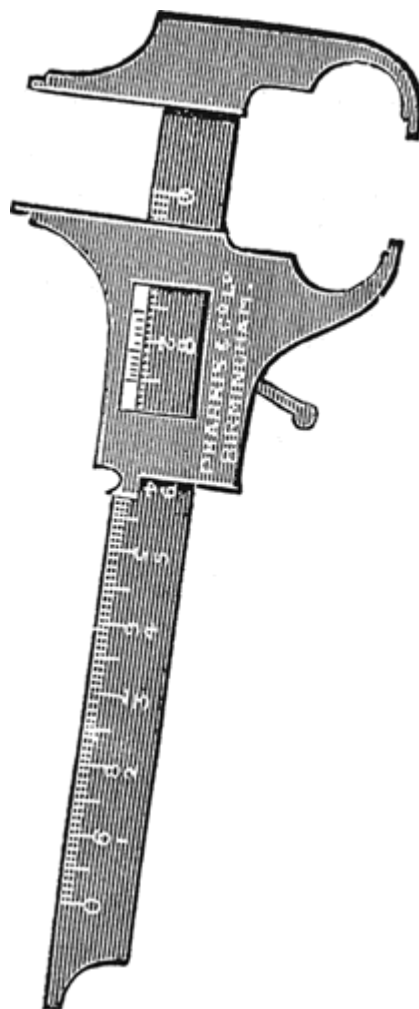
В 1860 году Гофман вернулся из Британии в Германию, где в скором времени получил должность полного профессора кафедры химии в Берлинском университете. Германское химическое общество поздравило Гофмана с шестидесятилетием памфлетом, написанным на грани фола в стиле одного из своих научных журналов – *Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft* – «Сообщения жаждущего химического общества».

За свою жизнь в науке и преподавании Гофман с соавторами опубликовал около восьми сотен научных работ. К его смерти в 1892 году и теоретическая, и прикладная химии уже сформировались в полноценные научные дисциплины, одним из краеугольных камней стал закон кратных соотношений. По иронии судьбы на рубеже девятнадцатого и двадцатого века старые идеи Луи Бертолле о том, что вещества могут обладать переменным составом, снова стали актуальными, появилась информация о веществах с переменным составом, которые стали называть «бертоллидами» (вещества, подчиняющиеся закону постоянного состава, в память Джона Дальтона получили название «дальтониды»). Сейчас бертоллиды находят все более широкое применение в химии и технике, и юным химикам-олимпиадникам нужно понимать, что простые расчёты – это только начало, а простые соотношения открывают двери в более сложные, но и более интересные области науки.



1856. Патент Перкина

Мовеиновый красно-фиолетовый Уильяма Перкина – первый синтетический краситель, случайно полученный при переработке каменноугольной смолы в 1856 году, – изменил химическую промышленность викторианской Великобритании, а потом и всего мира. Он же подарил Перкину мировую известность. Как показывают результаты Джона Плейтера из Абердинского университета, Перкин мог гораздо тщательнее контролировать химические процессы, лежащие в основе производства этих красителей, чем считалось раньше («Journal of Chemical Research», 2016, 40, 11, 648-651, doi: 10.3184/174751916X14725625519561). Он был не просто человеком, которому однажды повезло, а настоящим первопроходцем.



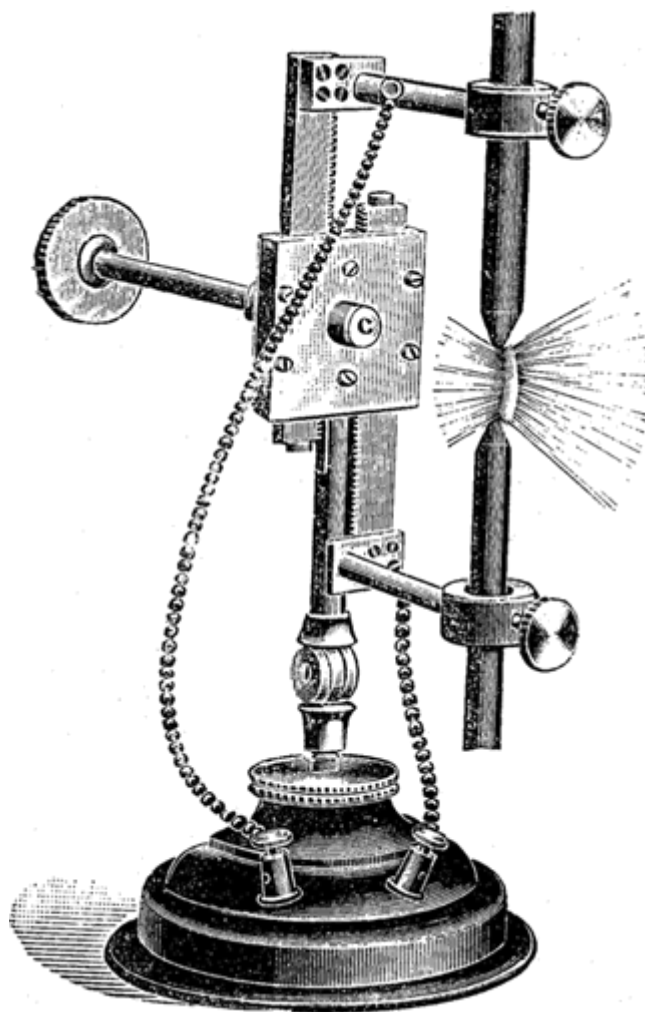
Мовеиновый краситель Перкина (см. *«Химию и жизнь»*, 2007, 2) был сложной по составу композицией, смесью хромофорных молекул. Дело в том, что и Перкин, и другие производители использовали в качестве исходного вещества анилин (полученный из каменноугольной смолы), в котором присутствовали изомеры толуидина. Их превращения также влияли на состав, а следовательно, и на цвет продукта.

Именно благодаря примесям в исходных веществах качественный и количественный состав красителя был индивидуальным, как отпечатки пальцев. Сегодня по составу красителя в различных образцах можно четко определить место, время и метод синтеза пигмента. Очевидно, что разные смеси имеют различные оттенки: сам Перкин говорил о красителе с синим оттенком и более привлекательном образце с красным оттенком.

Плейтер провел настоящее детективное расследование и расшифровал состав красящих композиций из различных источников. Объекты для анализа, в том числе хранящиеся в бутылке образцы красителей, а также окрашенные ими ткани предоставили различные музеи Великобритании и США, включая Лондонский и Манчестерский музеи естественной науки и музей Университета Колумбии в Нью-Йорке. Однако самым доступным объектом оказались марки викторианской эпохи – краситель Перкина использовали для печати сиренево-фиолетовых шестипенсовых марок во второй половине XIX века. Таких марок было напечатано огромное количество, многие из них дожили и до нашего времени. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии Плейтер определил состав мовеинового красителя в нескольких марках, а также в образце красителя из Манчестерского музея.

Анализ выявил интересные нюансы: все мовеиновые красители, сделанные на мануфактуре, которую Перкин организовал совместно с отцом и братом, практически не различались, а вот мовеиновые красители, изготовленные на других производствах по патенту, оформленному

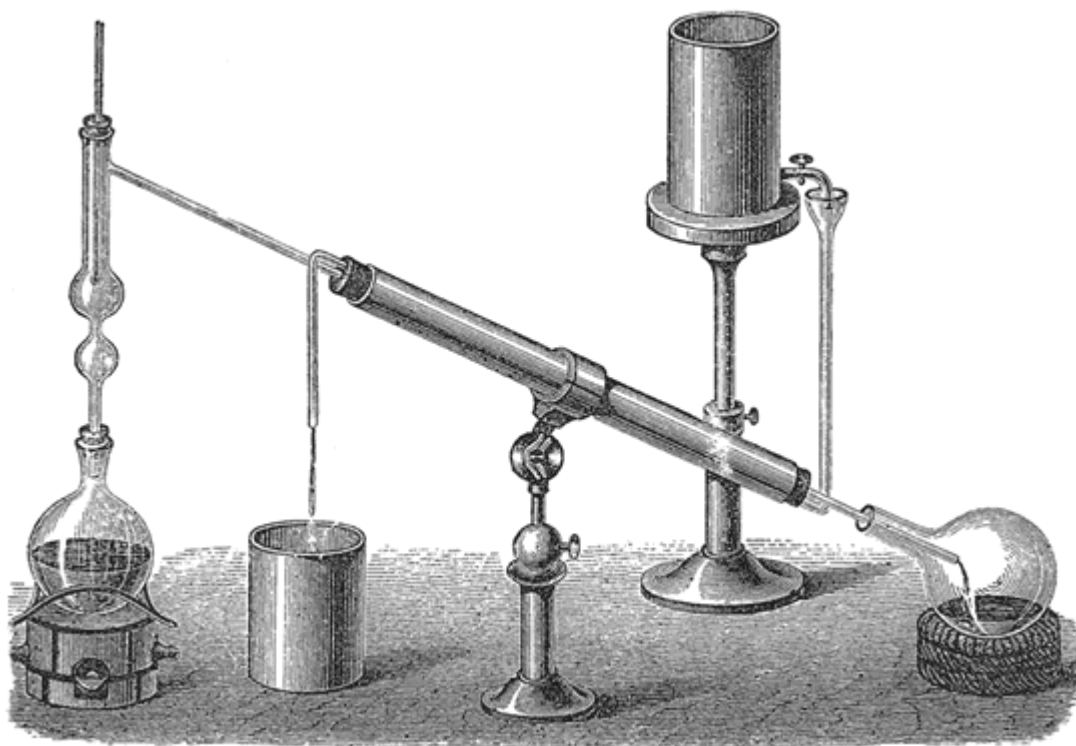
Перкином в 1856 году (*WH Perkin, Patent, AD 1856 № 1984*), зачастую серьезно отличались по составу и от продукции семейного предприятия Перкина, и друг от друга.



Сам Плейтер пытался много раз воспроизвести описанную в патенте Перкина методику, подбирая состав подвергавшихся окислению аминов, но ему так и не удалось добиться воспроизводимых результатов. В каждом эксперименте он получал смеси хромофоров, различавшиеся по количественному и качественному составу (*«Journal of Chemical Research», 2015, 39, 5, 251-259, doi: 10.3184/174751915X14303016711715*). По словам Плейтера, следование протоколу, описанному в патенте, давало смесь четырех типов мовеиновых хромофоров. Между тем красители, выделенные из почтовых марок (наряду с музейным образцом), содержали только два ключевых вещества, обладая при этом более желаемым «красным оттенком». Реконструировав химические процессы, протекавшие в ходе синтезов, и химические превращения, которые мог осуществлять Перкин, Плейтер предположил, что одним из исходных веществ, применявшихся на семейном предприятии Перкина наряду с анилином, было производное толуидина, которое увеличивало выход красящей композиции и позволяло получить более простой состав. Перкин наверняка знал об этой тонкости производства, скорее всего, он сам ее и разработал, но никогда не описывал.

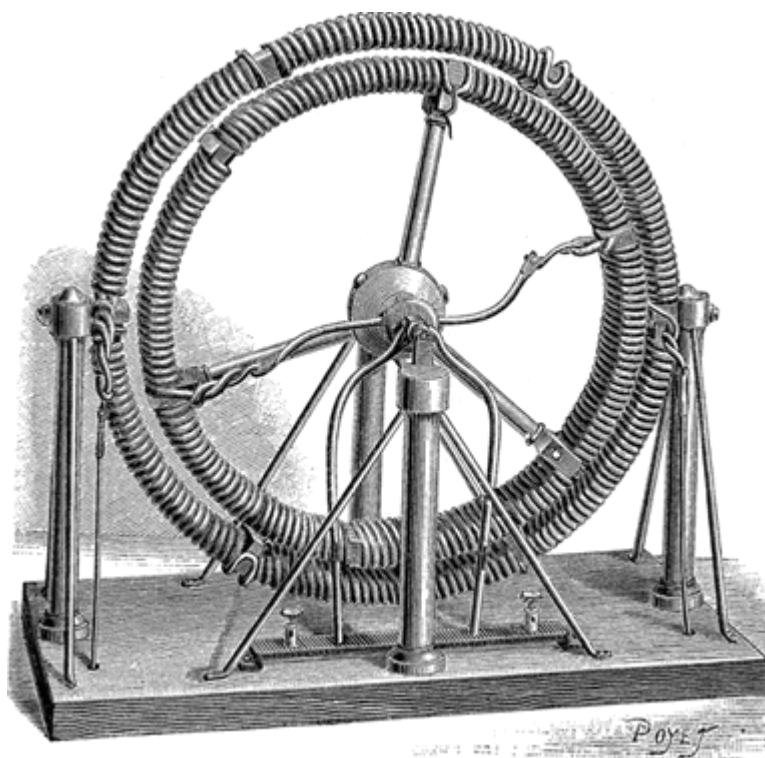
Как заявляет Генри Ржепа из Имперского колледжа Лондона, сотрудничавший с Плейтером в анализе мовеиновых красителей, описанный Перкином в патенте метод содержит только часть правды. Увы, это стало традиционной проблемой описаний методик в патентах и заявках на изобретения. В конкретном случае тайна исторического детектива о рецепте Перкина была раскрыта, однако многим химикам и химикам-технологам ежедневно приходится иметь дело с

методиками, которые не воспроизводятся. Это не так увлекательно, как работа Плейтера, и явно не сможет стать основой для публикаций в журналах с высоким рейтингом.



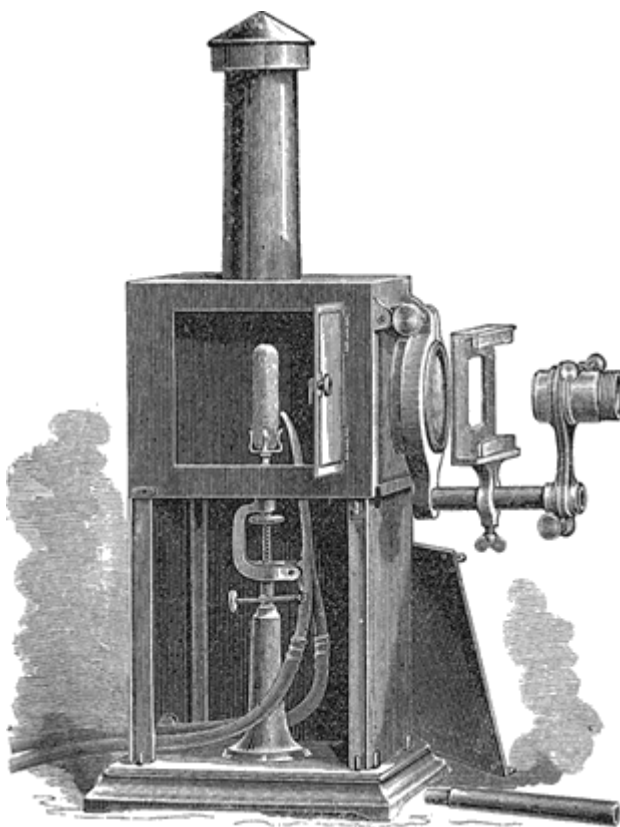
1861. Колба Эрленмейера

Колба Эрленмейера, бесспорно, в наше время является самым узнаваемым образцом стеклянной химической посуды, она встречается в научно-популярных иллюстрациях, её изображение с разной степенью детализации присутствует в логотипах и товарных знаках химических и околохимических компаний.

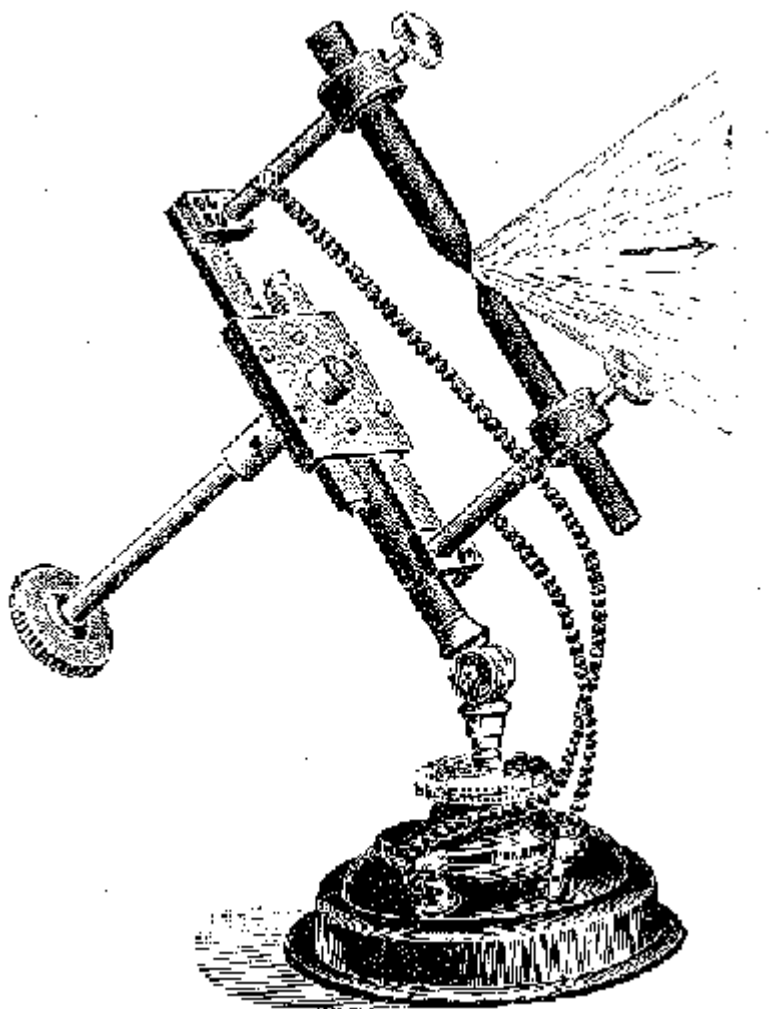


С ней любят устраивать фотосессии: всё просто, если ты насыплешь в колбу Эрленмейера синих кристаллов и будешь позировать в белоснежном отутюженном халате, то на фото ты можешь выглядеть гениальным учёным. Если на тебе будет желтый прорезиненный комбинезон (ну или в бюджетном варианте просто общевойсковой защитный комплект), то с той же колбой ты сможешь выглядеть тоже гениальным учёным, но пошедшим по дорожке несправедливого обогащения. Удивительно, но при всей узнаваемости колбы Эрленмейера практически никто не опознаёт её именно как «колбу Эрленмейера», даже мои коллеги-химики предпочитают использовать термин «коническая колба».

Ричард Август Карл Эмиль Эрленмейер родился в 1825 году в семье священника-евангелиста в деревушке неподалёку от Висбадена. Повзрослев, как и многие подростки в то (да и в наше) время, Эрленмейер захотел изучать медицину, но в отличие от многих его ровесников и в те, и в наши времена его желанию было суждено сбыться – он поступил на медицинский факультет Гиссенского университета. Во время обучения медицине Эрленмейеру довелось послушать лекции по химии Юстаса Либиха, которые так воодушевили молодого студента, что он решил бросить медицину и заняться химией. К несчастью для Эрленмейера, работать в лаборатории Либиха хотели почти все студенты-химики Гиссена, и Либих мог позволить комплектовать штат лаборатории с помощью конкурсного отбора, который Эрленмейеру пройти не удалось. В конечном итоге в студенчестве Эрленмейер сменил несколько исследовательских групп, ни одна из которых ему не пришлась по душе, а тем временем средства к существованию у Эрленмейера закончились. Отец прислал ему сумму только после того, как получил от сына обещание в конце концов получить «полезную» профессию, которой он считал профессию фармацевта, но не химика. То, что первое высшее образование Эрленмейер получил как фармацевт, преследовало его всю жизнь. Так, однажды едкий на язык и раздражительный Герман Кольбе в одной из дискуссий с Эрленмейером выдал: «Один раз фармацевт – фармацевт на всю жизнь».



После сдачи государственного экзамена по фармацевтике Эрленмейер в течение 5 лет заведовал аптекой, но в 1850 году вернулся в Гиссен, смог пройти отбор, попал в лабораторию Либиха и защитил под его руководством диссертацию. Уже остепенённым химиком Эрленмейер начал работать под руководством Роберта Бунзена над исследовательским проектом, связанным с химическими удобрениями. Казалось, жизнь начинает налаживаться, но у Бунзена, хотя он и был тем коллегой и научным руководителем, о котором можно было бы только мечтать, имелся один маленький пунктик – изобретатель горелки, спектрометра и многого не допускал до преподавания химии студентам никого из своих сотрудников, временных или постоянных. Эрленмейеру преподавать хотелось, и для того, чтобы все же стать преподавателем, тот разработал хитрую схему. По ипотеке (взносы по этому кредиту он покрывал из приданого супруги) Эрленмейер приобрел дом, который превратил в лабораторию, а в неё, будучи приват-доцентом, стал приглашать учеников (вероятно, в те времена выводить помещение из жилого фонда требовало меньшего числа согласований, чем в наше время в нашей стране). В тот же период Эрленмейер свёл знакомство с молодым и амбициозным Фридрихом Августом Кекуле, который начал преподавать вместе с Эрленмейером.



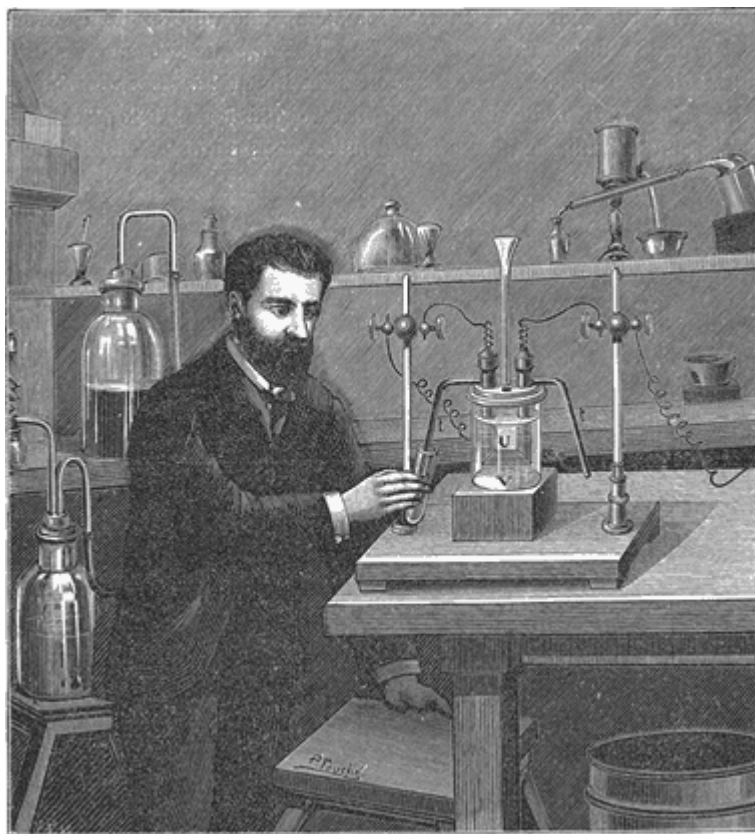
Когда Кекуле переехал из Гейдельберга в Гент, связь между учёными не разорвалась – Кекуле стал одним из редакторов организованного Эрленмейером научного журнала *Zeitschrift der Chemie*. Работа над журналом в итоге привела к тому, что Эрленмейер с коллегами вступил в одну из самых горячих научных дискуссий девятнадцатого века. Одной «партией» этого спора были Эрленмейер, Кекуле и Александр Михайлович Бутлеров, которым противостояли Кольбе и

Берцелиус. Суть дискуссии состояла в том, насколько важно для свойств химического вещества его строение или, как тогда говорили, «конституция». Как показало последующее развитие химии, поле боя осталось за Бутлеровым, Эрленмейером и Кекуле. Бутлеров первым из химиков заявил и доказал, что каждое органическое вещество обладает строго определенной химической структурой, а Эрленмейер был первым, кто высказал догадку о том, что атомы углерода в органических соединениях могут связываться друг с другом одинарными, двойными и тройными химическими связями. Эрленмейер оказал большое влияние на Казанскую химическую школу, к которой отношусь и я: помимо Бутлерова (имя которого сейчас носит химический институт, в котором я работаю) учеником и другом Эрленмейера был еще один казанский химик-органик – Владимир Васильевич Марковников (правило имени которого определяет строение продукта реакций присоединения, в которые вступают ненасыщенные соединения). Ещё одним известным русским учеником Эрленмейера был Александр Порфирьевич Бородин, которого, правда, большая часть моих соотечественников знает не как первооткрывателя реакции альдольной конденсации и одного из первооткрывателей реакции Бородина-Хунсдикера, а как композитора и автора оперы «Князь Игорь». К открытиям Эрленмейера можно отнести установление структуры нафталина и демонстрацию того, что виниловые спирты (спирты, в которых ОН-группа спирта связана с атомом углерода двойной связью) перегруппировываются в карбонильные соединения – альдегиды и кетоны. Помимо научной и преподавательской деятельности Эрленмейер пытался организовать, говоря современным языком, стартапы по производству синтетических красителей и удобрений для сельского хозяйства, с переменным коммерческим успехом.



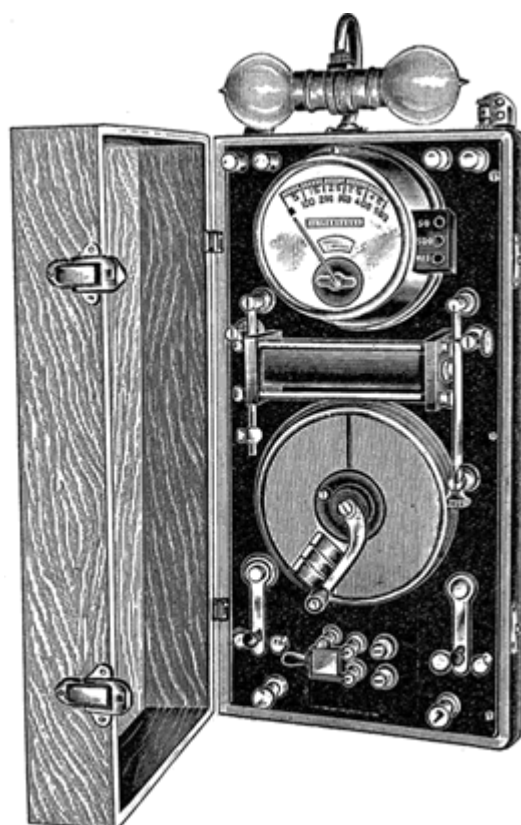
Несмотря на широкий круг интересов, Эрленмейер в глубине души оставался химиком-практиком. Он посвящал немало времени своим ученикам, в воспоминаниях которых можно прочесть, что он часто проводил эксперименты, не выпуская изо рта толстенную сигару и насвистывая мелодии из опер Вагнера. Эрленмейер изобрёл асбестовую сетку, которая в эпоху до появления огнестойкого стекла защищала лабораторную посуду от горячего пламени горелки Бунзена. Знаменитая колба Эрленмейера была изобретена в 1861 году. Широкое плоское дно конической колбы было идеальным для нагревания растворов, что облегчало процесс очистки твёрдых органических (и неорганических) веществ с помощью перекристаллизации. Оказалось

также, что идущие под уклон края колбы значительно облегчали перемешивание растворов в процессе титрования, да и форма колбы приводила к тому, что окрашенный раствор в колбе приобретал однородную окраску, что облегчало обнаружение точки эквивалентности при титровании. Пришедшаяся ко двору и химиков-органиков, и химиков-аналитиков коническая колба быстро стала самой популярной посудой среди химиков и самым узнаваемым стеклянным предметом из лаборатории среди тех, кто не имеет прямого или косвенного отношения к химии.



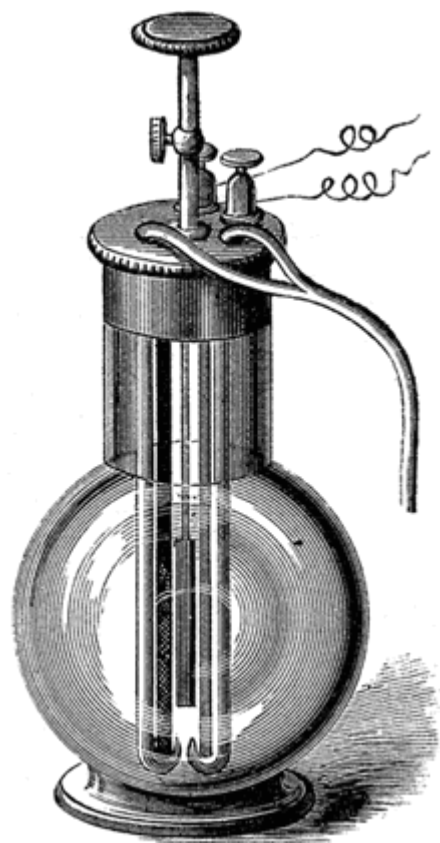
1873. Кран Винклера

У моих старших коллег есть безобидное развлечение – они любят выстраивать свое «научное генеалогическое древо», гордясь друг перед другом, какого из именитых химиков XX века они считают своим учителем. Правда обычно дальше первого-второго поколения это древо редко строится, да и понятно – всех нас, представителей органической и элементоорганической ветвей Казанской химической школы в конечном итоге через несколько поколений можно привести к единому научному предку – А. М. Бутлерову, а далее к Роберту Бунзену и Леопольду Гмелину.

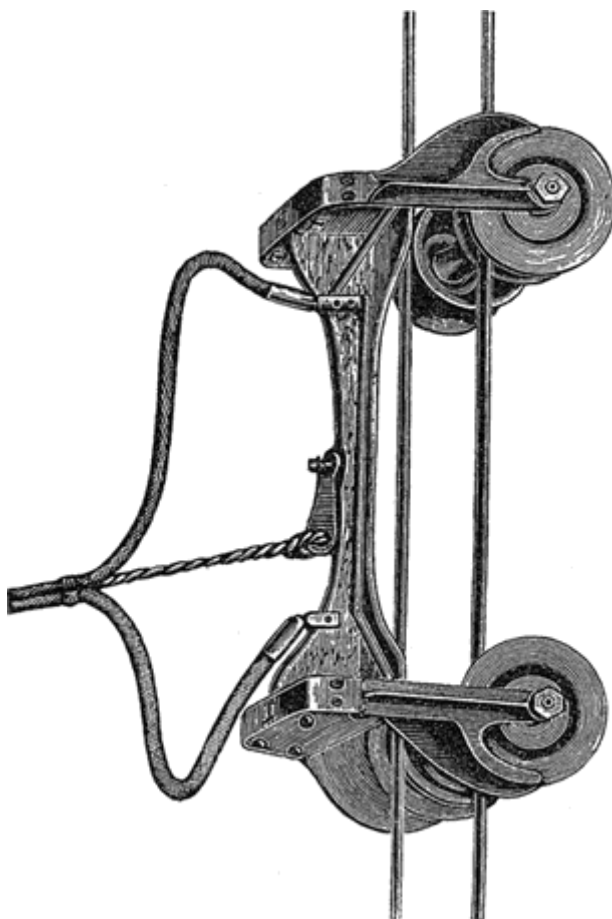


У устройств тоже есть своя генеалогия: бюретки, которыми мы пользуемся сейчас, отличаются от бюретки Гей-Люссака, и нам не приходится затыкать их пальцем, в большинстве учебных и научных лабораторий они отличаются и от бюреток Мора – бывший прогрессивным для своего времени зажим ныне заменили краны. Понятно, что краны, которыми оснащены бюретки и другая многочисленная химическая аппаратура из стекла, тоже появились не по мановению волшебной палочки, а были изобретены в свое время. Особенно же интересна история создания трехходового крана, применяющегося в системах для анализа газов, или крана Винклера.

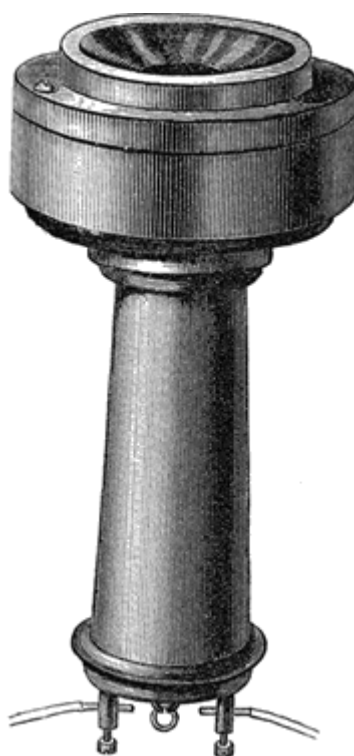
Химия текла через Клеменса Винклера, и он был един с химией. Три старших поколения семьи Винклеров владели заводом по производству неорганических пигментов, расположенным в богатых полезными ископаемыми горах Саксонии вблизи того места, где ныне Германия граничит с Чехией. Завод производил тенарову синь (кобальтовую синь, смешанный оксид алюминия-кобальта CoAl_2O_4), пигмент, применявшийся для окраски стекла и керамики по всей Европе.



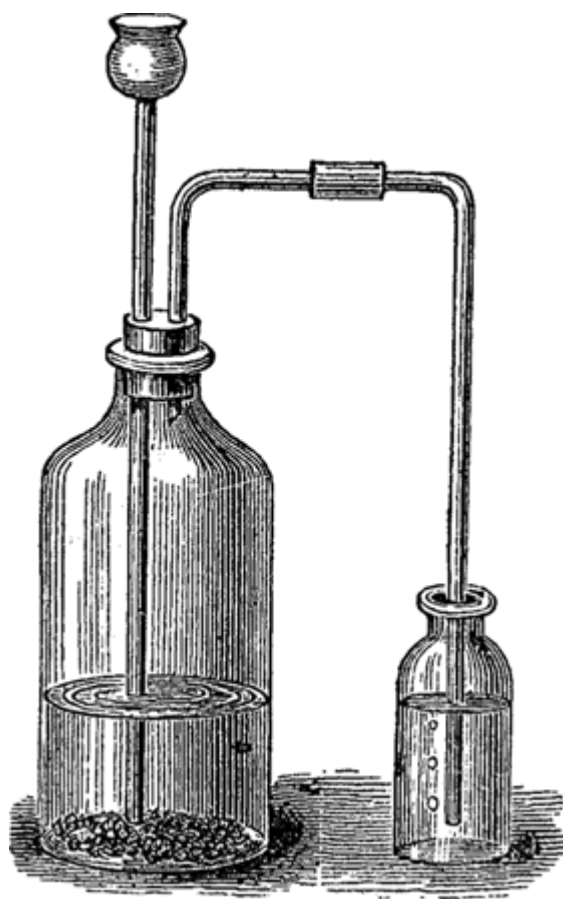
Клеменс Винклер выучился на химика в Лейпциге, там же защитил диссертацию, посвящённую химии кремния. Получив учёную степень, он стал работать в должности химика, оказывающего консультации и проводящего анализы сразу для нескольких районов, в которых велись горные разработки. Зарабатывая деньги анализом сульфидных руд, Винклер также исследовал ряд проблем, причиной появления которых была та самая промышленность, которую он консультировал. Переработка сульфидных руд в металлы приводила к выбросам диоксида серы, которые уничтожали местные леса, что не могло не беспокоить местных производителей металла – древесина использовалась в качестве топлива. Признайтесь, кто-то уже успел подумать про заботу об экологической обстановке и социальной ответственности деловых кругов Германии середины 19-го века, но, увы, мотивы людей были проще – бизнес и ничего ни личного, ни лишнего. Чтобы с химической промышленностью ничего не произошло и чтобы не остаться без средств к существованию, Винклер старался предпринимать меры. В 1872 году он опубликовал манифест, в котором подчёркивал важность химических исследований процессов металлургии и добычи металлов из шахт, главным образом – изучение возможности понижения выбросов сернистого газа.



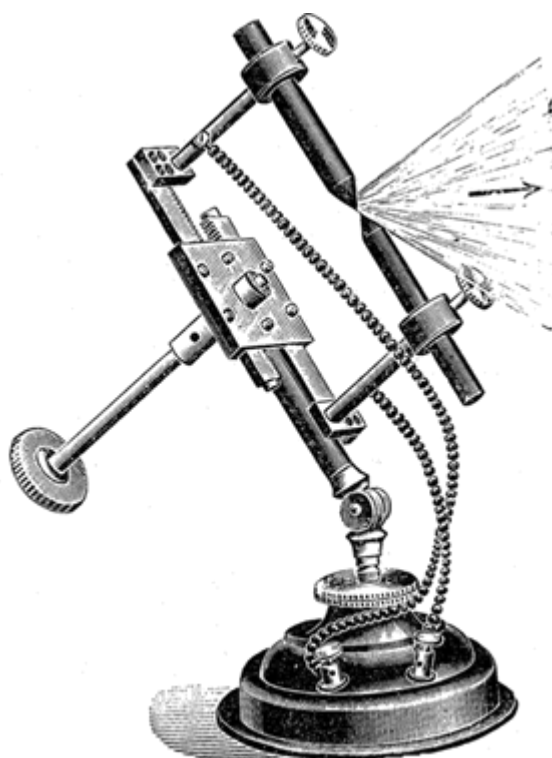
После первых результатов работы Винклеру пришлось признать, что доступные на тот момент методы анализа газов, основанные на их сжигании (зачастую со взрывом), не подходили для слежения за выбросами газов в режиме реального времени. Винклер решил использовать аналитические подходы, основанные на процессах абсорбции, но спроектировать и построить полноценные аналитические системы не представлялось простой задачей из-за того, что системы хранения газа и системы газовых коммуникаций в то время были довольно примитивны. Конечно для того, чтобы обеспечить движение газов по коммуникациям, существовали зажимы Мора и двухходовые краны, способные либо открывать, либо перекрывать трубку, по которой идёт газ, но Винклеру было мало этих возможностей – он хотел получить способность не только открывать/закрывать поток газа, но и дать ему возможность перемещаться по разным направлениям. Для этого нужно было использовать трехходовой кран, но, если металлические трехходовые шаровые краны были известны с конца семнадцатого века – с изобретения воздушного насоса Дени Папеном, – стеклянных трехходовых кранов не было, более того, никто точно не знал, как такое устройство выполнить «в стекле».



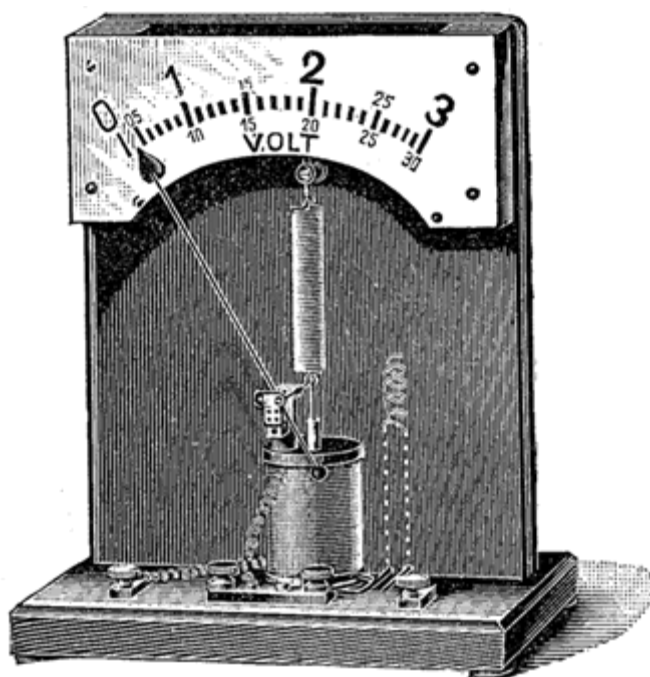
Винклер обратился к одному из лучших стеклодувов Лейпцига, Францу Хугершоффу с идеей изготовления крана по своим чертежам: полый конический предмет с отверстиями, расположенными таким образом, что при определённом положении эти отверстия могли соединять между собой одно положение трубок для газовой коммуникации, в другом – другую пару трубок, а также могли и просто запирать любое перемещение газа. Посмотрев на чертёж, Хугершофф отказал Винклеру, сказав, что исполнить такое устройство в стекле просто невозможно – слишком тонка была работа, слишком близко располагались каналы для движения газов в винклеровском проекте крана, так что отлить такую деталь из стекла того периода, отличавшегося достаточно большим коэффициентом термического расширения, казалось пустой тратой времени и материала (до изобретения другим немецким стеклодувом и химиком Отто Шоттом термостойкого стекла с меньшим коэффициентом расширения оставалось ещё около двух десятков лет). Винклер, едва скрывая досаду, ушёл, но на этом история не закончилась. Хугершофф всё же решил проверить своё экспериментальное мастерство и спустя несколько месяцев доставил первую партию трёхходовых кранов Винклеру. В 1873 году Винклер опубликовал большую статью, посвящённую анализу наиболее важных в то время газов с помощью газовой бюретки, снабжённой новой моделью трехходового крана. Не забыл Винклер и Хугершоффа: во всех своих статьях и выступлениях, касавшихся проблем анализа газов, он называл стеклодува единственным человеком, поставляющим краны нового типа Винклеру и единственным мастером, способным изготовить краны такой сложности.



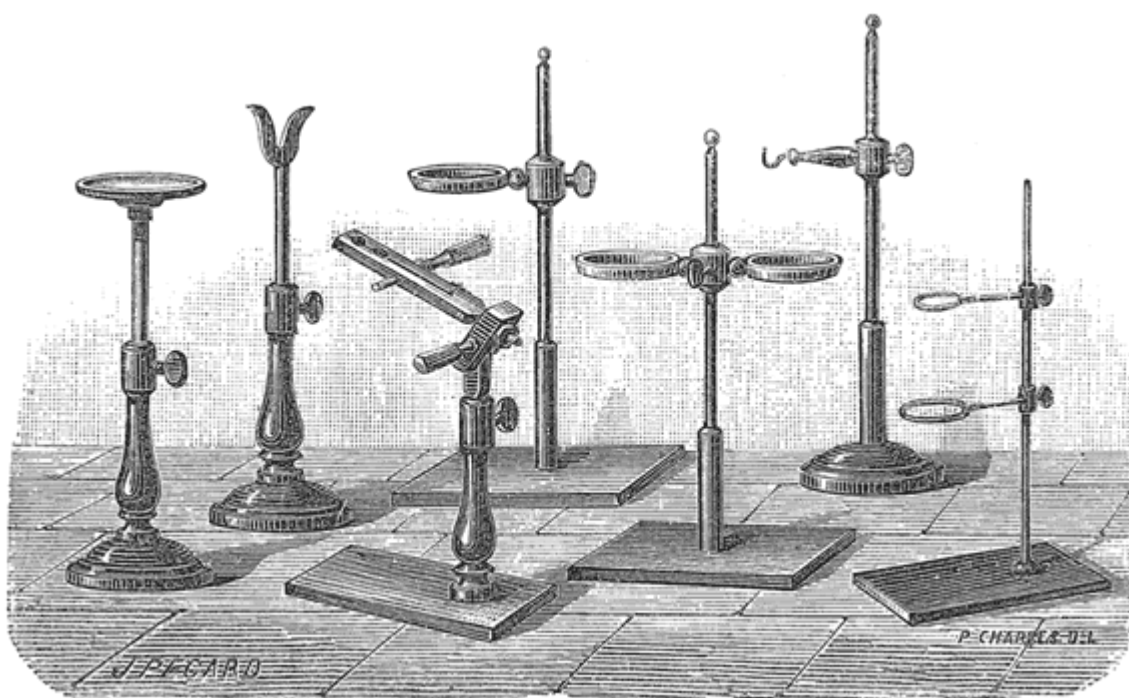
Успехи Винклера в аналитической химии промышленных производств привели к тому, что в 1873 году он стал профессором и самым ярким лектором в Горной школе Фрайберга (это высшее учебное заведение существует и по сей день, но теперь оно называется не «школой», а «академией»). В этой школе-академии Винклер и проработал до выхода в отставку уже в XX веке – в 1902 году, причем в период 1896–1899 возглавлял это учебное заведение. В 1873 году, спустя несколько недель после назначения его профессором, правительство Австро-Венгрии наняло учёного вести исследование того, каким образом лучше освоить обнаруженное около Кракова (территория нынешней Польши) месторождение серы. Работа по этому исследовательскому гранту окончательно закрепила интерес Винклера к химии серы. Понимая, что сернистый газ представляет собой главную опасность для окружающей среды (опять же здесь главным мотивом сохранения окружающей среды скорее было ресурсосбережение, а не создание благоприятной экологической обстановки), Винклер начал искать способы более эффективного получения серной кислоты. Учёный разработал катализатор окисления сернистого газа (платина, нанесённая на волокна асбеста) и оптимизировал соотношение сернистый газ-кислород, необходимое для эффективного окисления диоксида газа до серного ангидрида, в итоге заложив основы современного сернокислотного производства, конечным продуктом которого является олеум (дымящий раствор серного ангидрида SO_3 в серной кислоте H_2SO_4). Новый метод получения серной кислоты пришёлся как раз на тот момент, когда стараниями Перкина и последователей стало развиваться производство синтетических красителей, и производство серной кислоты, как и производство красителей, стало наращивать объёмы. Для того чтобы сернистый газ, который не удалось уловить для превращения в серную кислоту, не попадал в атмосферу, Винклер предложил пропускать топочные газы через поглощающую сернистый газ SO_2 известь. И технология производства серной кислоты, предложенная Винклером, и технология очистки газообразных промышленных выбросов работают и сегодня, правда, с незначительными изменениями.



Но в наших школьных учебниках и книгах для чтения по химии Винклер упоминается не как автор идеи трехходового крана и не как человек, разработавший актуальный до наших дней способ получения серной кислоты. Во Фрайбурге Винклер изучал химию индия, химического элемента, обнаруженного его коллегой и наставником по Горной школе, Вильгельмом Рейхом. Эти исследования привели к тому, что в 1886 году Винклер начал изучать новый минерал из рудника Химмельсфюрст расположенного вблизи Фрайберга. Минерал, названный аргиродитом, содержал серебро и серу. Когда Винклер проанализировал этот минерал, он обнаружил, что сера и серебро составляют примерно до 93-94 % от его общей массы, что привело его к подозрению, что здесь должен присутствовать что-то ещё, вероятно неизвестный элемент. После дополнительной химической очистки 6 февраля 1886 года Винклер выделил чистый элемент, экспериментально определённые свойства которого практически совпадали с теоретически предсказанными Дмитрием Ивановичем Менделеевым на основе Периодического закона свойствами эка-кремния, элемента, неизвестного на время создания первой версии Таблицы Менделеева. Винклер патристично назвал новый элемент германием, и в нашей литературе его чаще всего вспоминают как одного из химиков, подтвердивших верность идей Менделеева, хотя, как видно из рассказа выше, открытие нового элемента не единственное достижение Клеменса Винклера.

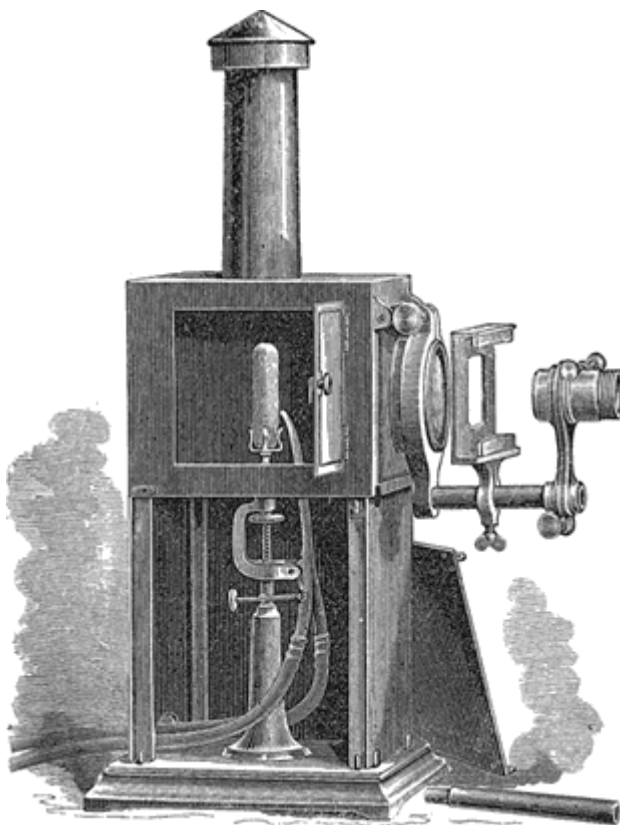


Правда, трёхходовые краны Винклера так и не стали основным рабочим инструментом в «массовой химии» — изготовление таких кранов было процессом сложным, с которым справлялись только мастера-стеклодувы уровня Хугершоффа, и серийное производство таких кранов так и не было налажено. Через десять лет после появления крана Винклера появились более простые модели трехходовых кранов из стекла, которые и применяются в стеклянных приборах сейчас. Тем не менее, поворачивая трехходовой кран в системе для анализа газов или другом стеклянном приборе, я иногда вспоминаю историю, связанную с изобретением таких кранов и их изобретателем.



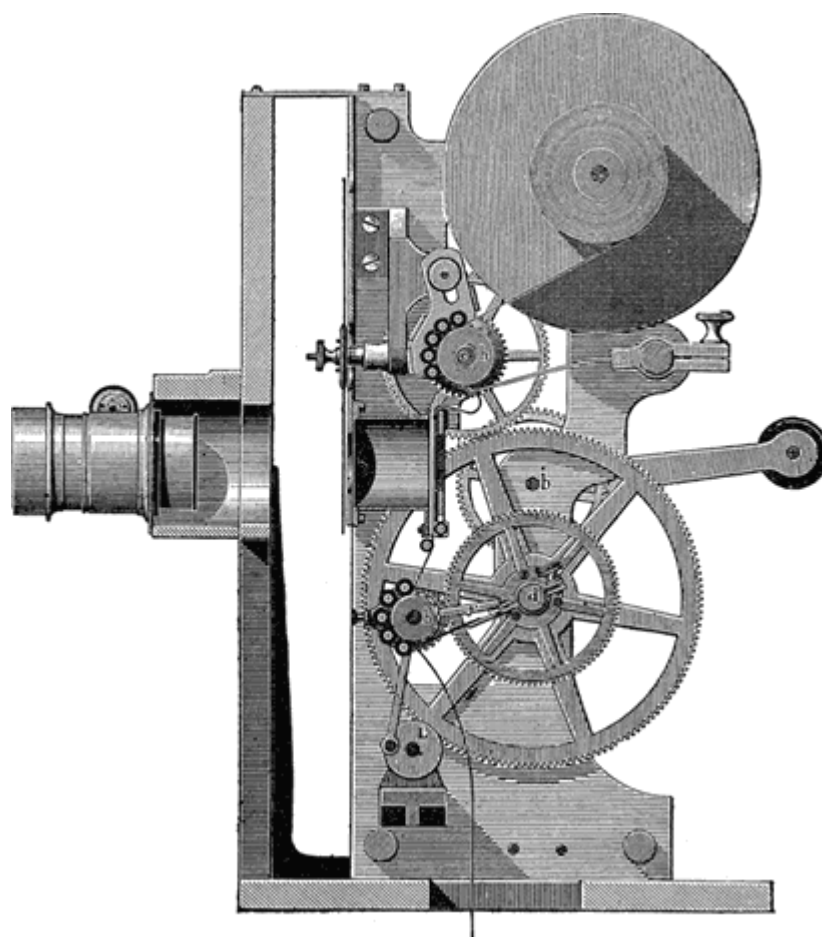
1874. Газовый анализатор Орса

Кафедра университета, на которой я работаю, помимо прочего отвечает за проведение занятий по химической технологии. Практические работы, которые мы предлагаем студентам, меняются – появляются новые, снимаются устаревшие. Но одно в лаборатории практикума постоянно: каждый сентябрь в ней ровными рядами выставляются несколько приборов для анализа газовых смесей – деревянные коробки с наполненными разноцветными жидкостями стеклянными сосудами и мерной бюреткой, соединенные друг с другом резиновыми шлангами и стеклянными кранами.



Я учу студентов работать на этих приборах, когда я был студентом химфака, меня учили работать на этих приборах, более того – когда мои родители учились на химфаке (а закончили химфак Казанского университета они в год моего рождения), их тоже учили работать на этих приборах. В описи материальных ценностей кафедры эти приборы обозначены как ГХП-3М (газоанализатор химический портативный, модель третья, модернизированная), но принципиальная конструкционная схема такого устройства, которая практически не модернизируется с момента его изобретения, называется «Газовый анализатор Орса́», и она была изобретена почти за столетие до моего рождения – в 1870-е годы.

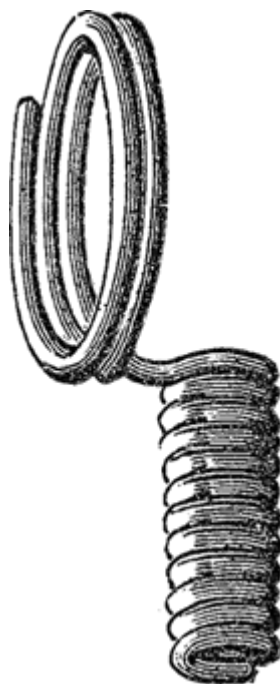
Изобретатель газового анализатора Луи Орса́ родился 14 августа 1837 года в Париже. Его отец был владельцем первой фабрики, производившей свинцовые белила (карбонат свинца), расположенной в предместье под названием Клиши. Свинцовые белила применялись в изготовлении красок и косметических средств, даже несмотря на свою сомнительную репутацию – работники фабрики страдали от сатурнизма (хронического отравления свинцом).



После обучения инженерному делу в престижных Политехнической и Горной школах Парижа Орса стал работать частным техническим консультантом в Париже, выполняя различного рода исследовательские и конструкторские заказы для фирм, консультируя их по вопросам применения топлива различных типов и его горения. Попутно Орса помогал отцу вести дела семейного предприятия в Клиши.

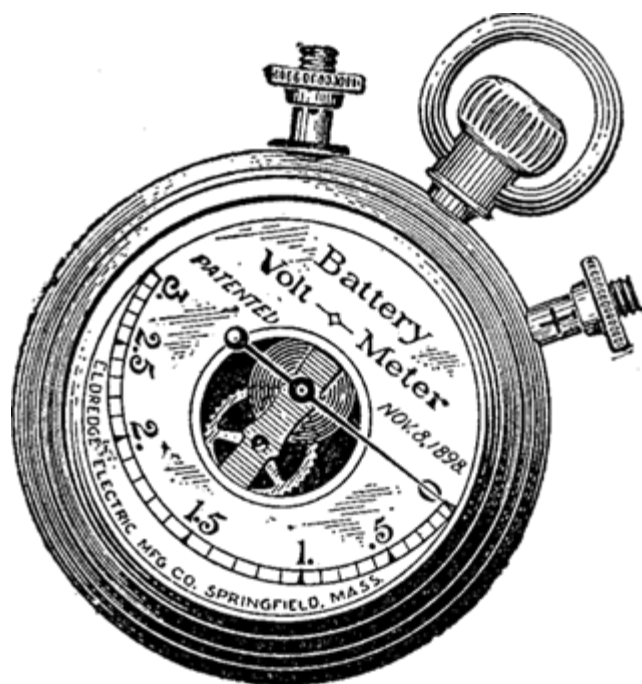
Во время франко-прусской войны Орса служил офицером артиллерии. Эта война практически полностью разрушила Францию, которая отказалась капитулировать даже после Седанской катастрофы, когда страна практически полностью лишилась армии. Орса оказался в осажденном прусскими войсками Париже, в котором из-за нехватки продовольствия некоторые рестораны стали подавать «изысканные» блюда, такие как, например, консоме из слона, вырезку из кенгуру (животные из зоопарков и цирков пошли под нож мясника) и даже «кошачье мясо с ломтиками крысиного». После капитуляции Парижа и Франции, потери Эльзаса и Лотарингии и наступления мирной жизни Орса был награжден орденом Почетного легиона, оставил военную службу и снова занялся изучением процессов сгорания.

Основная проблема, которую он пытался изучить – эффективность использования топлива. Так, например, для плавильных печей очень важно вести сжигание топлива, поддерживая оптимальное соотношение угарного газа CO и углекислого газа CO_2 . Однако, как отмечал в своих записках Орса, такой анализ, да еще и в режиме реального времени, мог провести лишь опытный химик, к тому же имевший доступ к соответствующему оборудованию эпохи – ртутным склянкам, термометрам, барометрам, катетометрам, гигрометрам и другим приборам.

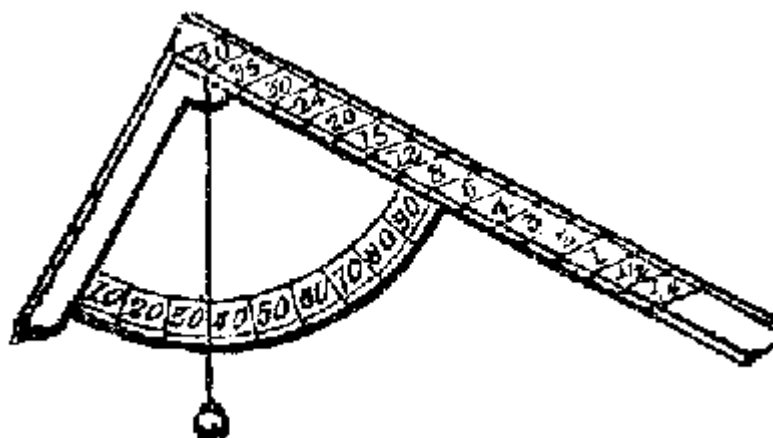


Итак, Орса поставил перед собой задачу упрощения метода анализа газов. Для начала он засел за литературу, в которой обнаружил, что еще в 1849 году Анри Рено и Жюль Рейзе опубликовали монументальный двухсотстраничный труд, в котором описали эксперименты по установлению точного весового баланса живого организма, вдыхающего воздух и выдыхающего газовую смесь, обогащенную углекислым газом. Помещая собак, кроликов, голубей и даже сурков в сосуд с газоотводной трубкой, исследователи для определения содержания углекислого газа поглощали его, а кислород определяли, взрывая его с избытком водорода.

Орса быстро адаптировал подход, связанный с поэтапным поглощением газов, поместив всю аппаратуру для измерения объемов газов в деревянный ящик. Созданный Орса аппарат состоял из трех поглотительных трубок с реагентами – одна содержала поташ, другая – щелочной раствор пирогаллола, а третья – аммиачный раствор хлорида меди(I). Газопоглотительные трубки были связаны с газовой бюреткой, заполнение и высвобождение которой газом осуществлялось за счет подъема или опускания уравнивательной склянки, заполненной жидкостью (в конструкции Орса это была вода, сейчас, по крайней мере на нашем лабораторном практикуме, уравнивательную склянку заполняют раствором серной кислоты средней концентрации). Со стороны, обратной от газовой бюретки, располагался патрубок для поглощения анализируемых газов, которые Орса фильтровал через небольшой клочок хлопка или шерсти.



Прибор работает следующим образом: с помощью уравнильной склянки из газовой бюретки вытесняют газ, доводя запирающую жидкость до нулевой отметки, затем отбирают порцию газовой смеси для анализа и изолируют систему от атмосферы. В первой поглотительной трубке поташом (в настоящее время в конструкции наших аппаратов – щелочью) поглощается углекислый газ, раствором пирогаллола поглощают кислород, а медноаммиачным раствором – угарный газ. После поглощения каждого газа проводятся измерения уменьшения объема, которое и равно содержанию каждого из газов в смеси. Газ, который не поглотился ни одной из поглотительных трубок – азот, то есть аппарат Орса позволял достаточно быстро по тем временам (на весь анализ уходит чуть более часа) определять состав смеси, содержащей кислород, азот, углекислый и угарный газы. Возможности своего метода Орса продемонстрировал (возможно – в первую очередь самому себе), построив несколько прототипов анализатора газов и три месяца катаясь с ними по железной дороге от Парижа до Тернье и обратно, в поездках анализируя состав отдувочных газов из паровозной топки.



После такой проверки Орса в 1874 году запатентовал конструкцию аппарата и описал ее в журналах *Chemical News* и *Dinglers Polytechnisches Journal*. Вскоре после публикации последователи Орса модифицировали его устройство, приспособив его для анализа практически

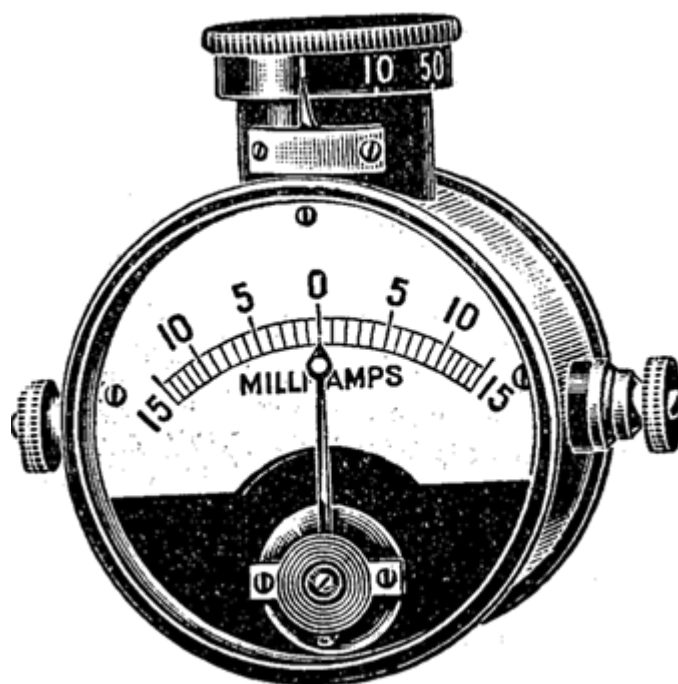
каждого газа. В каталоге химического оборудования, опубликованном Артуром Томасом в 1912 году, приводятся аппараты Орса в модификациях Лунге, Мюнке и Фишера. Надежность и простота этого аппарата в использовании привела к тому, что и сейчас, спустя почти 150 лет после изобретения, он применяется и для анализа газов, и для обучения студентов.

1874. Манометр МакЛеода

В 1163 году Римский Папа Александр III издаёт буллу о запрете изучения «физики или законов природы». Спустя столетие Папа Бонифаций VIII запрещает анатомирование трупов и алхимические опыты. В XX веке отношения католицизма и науки стали проще, но всё же вялотекущие попытки влияния на науку сохраняются. Программным документом католической церкви в вопросе об отношении к науке на настоящий момент является изданная папой Пием XII в 1950 году энциклика «*Humani generis*». В этом документе официальная католическая церковь признает право науки заниматься своим делом, но ставит это право в зависимость от того, согласны ли ученые в каждом отдельном случае подчиниться окончательному решению церкви по рассматриваемому вопросу.

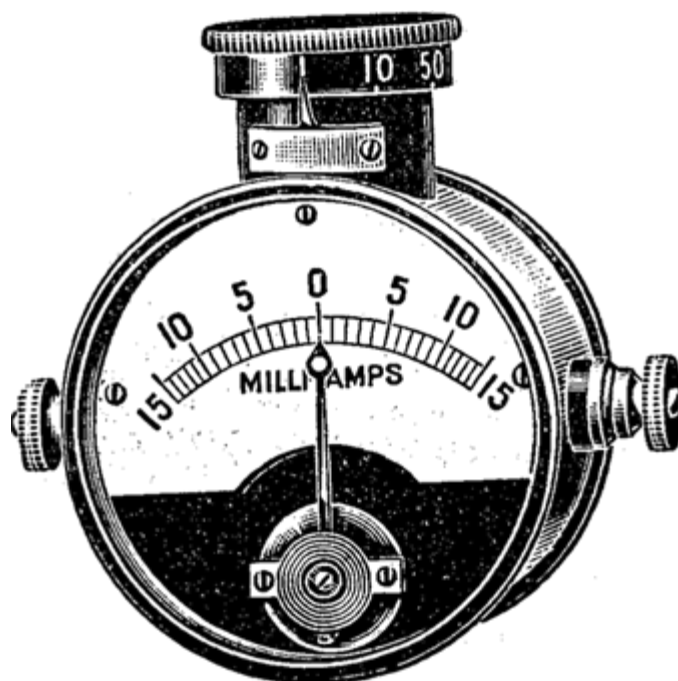


Если такой подход к научным знаниям сохраняется у клириков и сейчас, понятно, что в конце XIX века, несмотря на колоссальное повышение качества жизни людей того времени, вызванного результатами научных изысканий, он был актуальный и агрессивный. Судьба Чарльза Дарвина, опубликовавшего в 1859 году свой труд *«Происхождение видов путём естественного отбора, или Сохранение благоприятствуемых пород в борьбе за жизнь»* ничуть не менее драматичное, чем судьба Галилея. Да, в XIX веке аутодафе уже считалось анахронизмом, и людей сжигать было не принято, но прогресс предоставил людям, отрицающим этот прогресс, новые способы воздействия на неугодных – средства массовой информации.

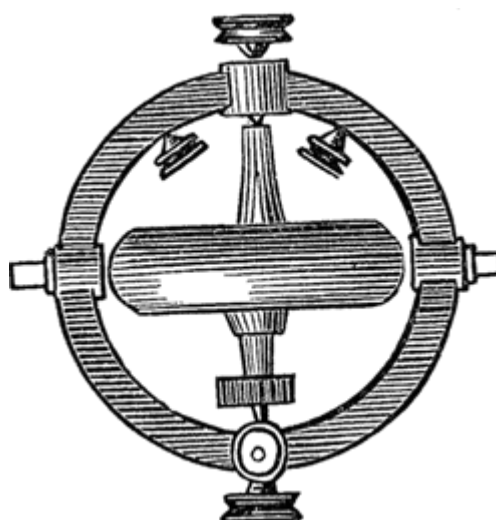


Научное и общественное обсуждение теории Дарвина быстро вышло из аудиторий и клубов по интересам «на улицу» – проводились марши «несогласных с происхождением от обезьян», все газеты Европы печатали карикатуры на Дарвина и учёных, оказавшихся на его стороне в дискуссии о происхождении видов. Хотя в основном недовольство церковных кругов в то время было направлено на биологов, физикам и химикам тоже доставалось, но при этом не нужно забывать, что и среди учёных противников Дарвина и его теории тоже было достаточно. Одним из наиболее известных химиков, активно не соглашавшихся с Дарвином, был Герберт МакЛеод.

МакЛеод родился в северном районе Лондона в семье пивовара, правда, школа, которую он окончил, вероятно, из-за дороговизны обучения, была не в Лондоне, а в маленьком городке Дил, расположенном в графстве Кент. Базовое химическое образование МакЛеод получил в Королевском Паноптиконе Наук и Искусства, институте, открывшемся в Лондоне после промышленной выставки 1851 года. В 1856 году, когда Паноптикон закрылся, МакЛеод отправился учиться в более престижный Королевский химический колледж, где его учителем стал Август Гофман. Через некоторое время МакЛеод стал лекционным ассистентом Гофмана, помогая ему организовывать те самые демонстрационные эксперименты, о которых уже рассказывалось. Когда Гофман вернулся из Лондона в Германию, МакЛеод последовал за ним, однако, когда Гофман в 1864 году очередной раз сменил место работы в Бонне на кафедру в Берлине, МакЛеод вернулся в Лондон, где стал работать с преемником Гофмана на посту главы Королевского химического колледжа Эдуардом Франклендом – автором термина «металлоорганическая химия».

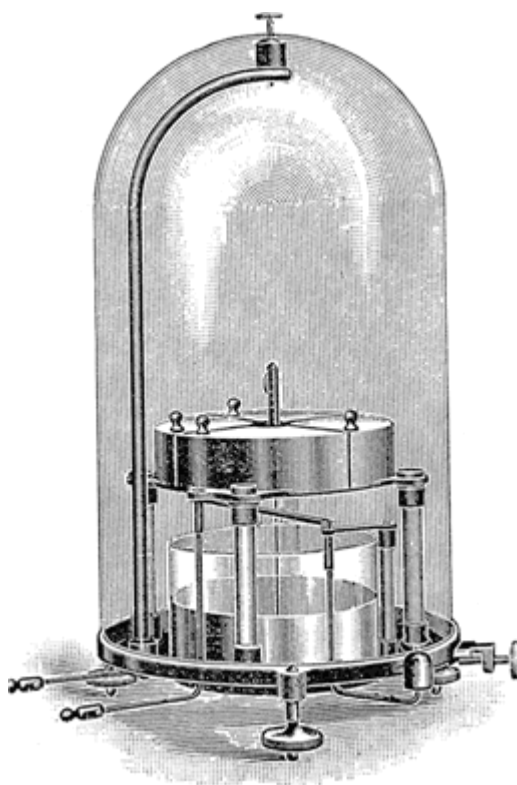


Что делал МакЛеод под началом Франкланда непонятно – в публикациях и патентах, опубликованных в этот период, его имя не значится, хотя есть отрывочные воспоминания современников о том, что он работал над синтезом красителей. Видимо, в органическом синтезе МакЛеоду реализоваться не удалось, а может он просто решил, что это не его. И вскоре учёный начал интересоваться свежими разработками в хранении и изучении газов. К тому времени благодаря изобретению целого ряда насосов, способных создавать высокое разрежение, изучение газов, находящихся при пониженном давлении, стало, фактически, мейнстримом. Тем не менее, в этих исследованиях оставалась одна проблема – вакуумные насосы были, а вот устройств, которые позволяли бы измерить разрежение, создаваемое этими насосами, не было – точность существовавших в то время манометров не была достаточной для измерений степени разрежения.



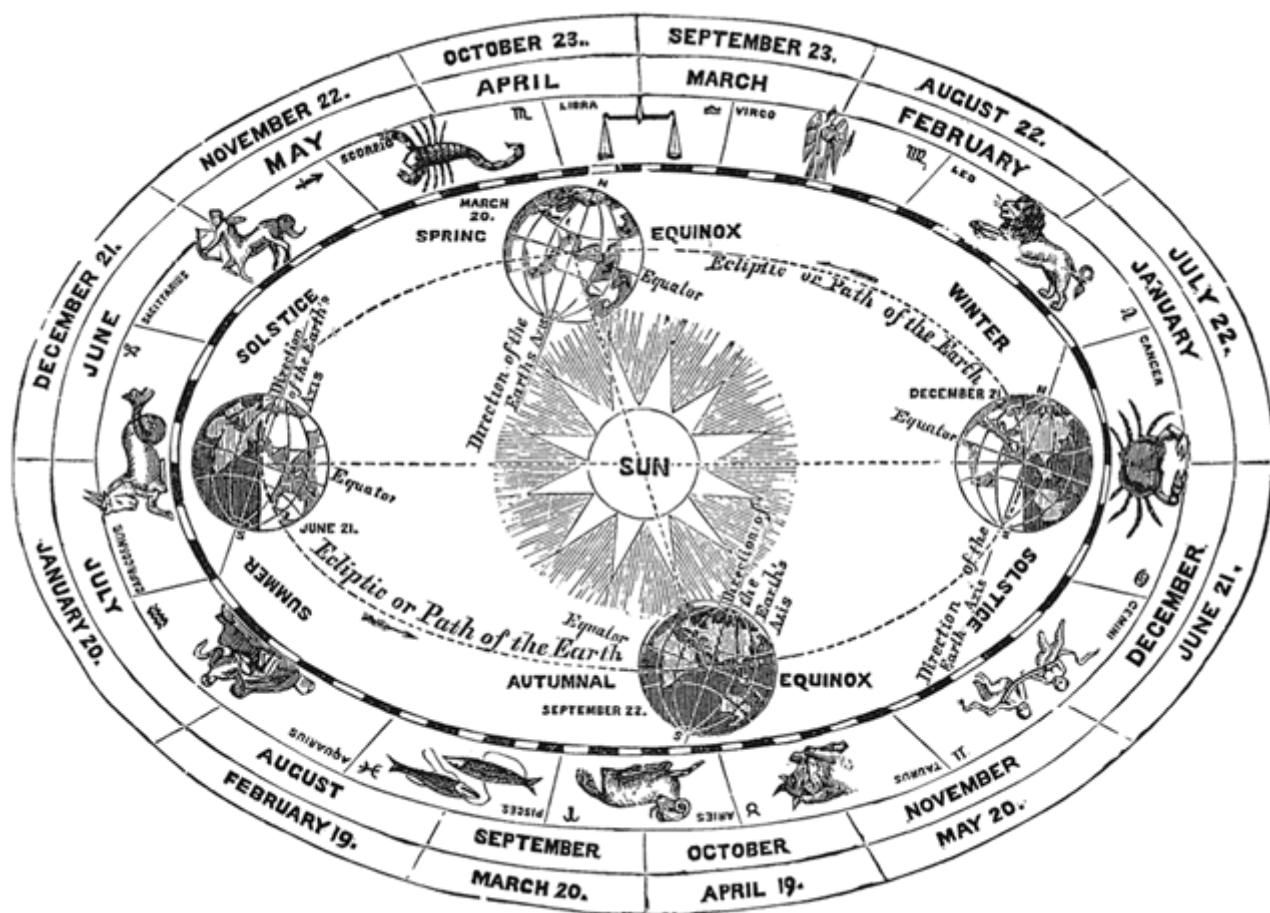
В 1874 году МакЛеод предложил своё решение проблемы задачи измерения сверхнизкого давления. С помощью столбика ртути он изолировал от вакуумной системы фиксированный объём газа, эта аликвота газа подавалась в откалиброванный капилляр, в котором отобранный

объём газа измерялся при атмосферном давлении. Затем по объёму, который газ занимал в вакуумированной системе, объёму, который он занимал при давлении окружающей среды, и значению давления окружающей среды вычислялось давление, создаваемое насосом. Предложенная МакЛеодом схема позволяла измерять давление вплоть до 10^{-6} мм рт. ст. и вскоре стала стандартным оснащением вакуумных линий. Тем не менее, у этого способа измерения были и свои недостатки. Резервуар с ртутью нужно было возвращать в холостое положение после каждого измерения, да и ртуть должна была отличаться исключительной чистотой. Кроме этого, метод МакЛеода нельзя было использовать для измерения давления газов, поведение которых значительно отклонялось от закона Бойля-Мариотта – в первую очередь легко сжижаемых газов. Тем не менее, несмотря на все недостатки, даже в наш век электронных измерительных приборов старый и добрый манометр МакЛеода не покидает лаборатории – часто он применяется как эталонный прибор при градуировке электронных и иных манометров и вакуумметров.



Тем не менее, изобрести измерительный прибор, который будет использоваться в течение полутора столетия после изобретения, ещё не означает «быть на светлой стороне Силы». В науке (как, впрочем, и в жизни), в отличие от известной Вселенной Джорджа Лукаса, вообще очень сложно определить – к джедаям ли относится учёный или же он стоит на тёмной стороне рядом с ситхами. В реальности в любом человеке и учёном тёмная и светлая стороны Силы присутствуют одновременно. Было такое и у МакЛеода. Будучи истово верующим прихожанином англиканской церкви, он совместно с группой коллег написал и подписал декларацию, выражающую несогласие и возмущение по поводу того, как «...так называемые учёные искажают научную истину, вызывая сомнение в величии Божественного замысла и верности Святого писания...». В 1864 году в Британии эту декларацию поддержало немало химиков, что, наверняка, воспринималось Чарлзом Дарвином и его последователями как кинжал в спину от учёных-коллег. Однако сейчас, когда мы уже не помним, какие баталии разгорались, в том числе и среди учёных-естественников, по поводу дарвиновского «*Происхождения видов...*», МакЛеод вспоминается не как автор ретроградной декларации, а как изобретатель вакуумметра.

В наши дни спор между религией и наукой продолжается, совершенно не теряя своей актуальности. Иронично то, что некоторые особо ретивые публицисты, абсолютно не вникая в суть научного метода, утверждают, что науку тоже можно считать разновидностью религии, тем самым поддерживая «славные» традиции иезуитско-схоластической риторики. Интересно, на чьей стороне в наши дни был бы МакЛеод и его коллеги, поставившие подписи в осуждающей Дарвина декларации?

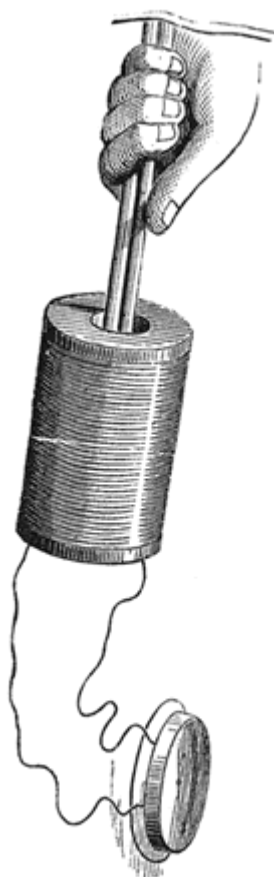


1878. Аппарат Виктора Мейера

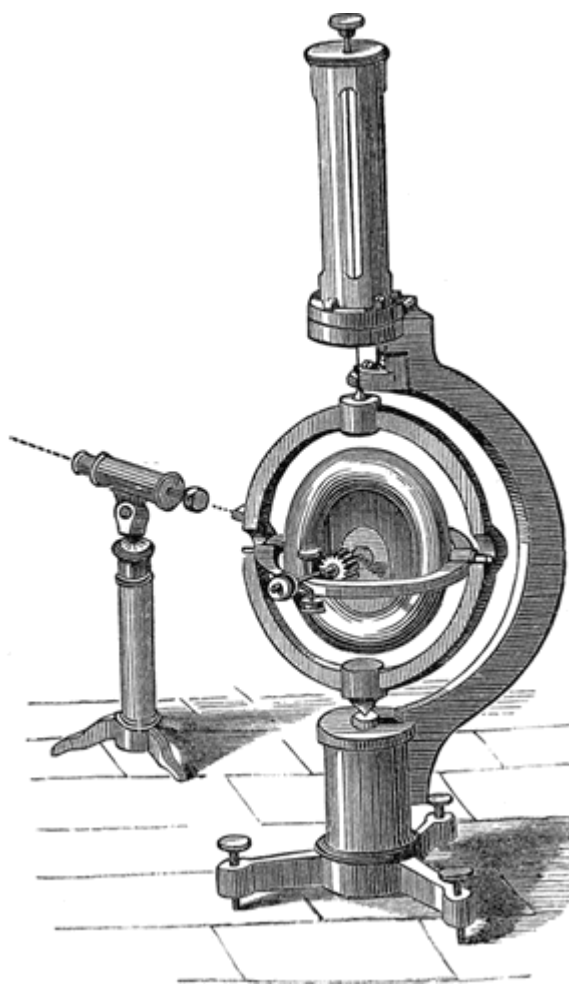
Разработка концепции атомных масс в химии начинается с работ Джона Дальтона. В конце XVIII века большинство химиков, если не считать Клода Бертолле и его последователей, приняло идею того, что «элементы» (это понятие предложил Антуан Лоран Лавуазье) входят в состав химических соединений в строго определенных соотношениях.



Сами соотношения исследователи выводили, опираясь на результаты двух классических для химии измерений – взвешивания и определения объёма. Джон Дальтон первым высказал предположение о том, что фундаментальными единицами химии являются атомы, которые отличаются друг от друга и весом, и химическими свойствами. Дальтон предложил первую таблицу атомных весов, в которой вес водорода был определён как единица. Однако, все остальные значения атомных весов в этой первой таблице в большинстве своем были ошибочны, что в скором времени и раскритиковал специалист по химическому анализу и автор известного газового закона Жозеф Гей-Люссак. Тем не менее, следует отметить, что определение соотношения вес/объём не было простым занятием. Для определения этого соотношения Гей-Люссак помещал взвешенный образец жидкости в запаянный стеклянный контейнер и ставил под заполненную ртутью трубку. Всё это сооружение нагревали на жаровне, от увеличения внутреннего давления стеклянный контейнер разбивался, высвобождая пары, объём которых измеряли по изменению высоты столба ртути. Необходимость учитывать влияние температуры на результаты измерения и привела к тому, что Гей-Люссак вывел свой газовый закон.



В 1826 году Жан-Батист Дюма разработал более гибкий метод определения соотношений вес/объём, который можно было применять для работы с веществами, реагирующими с ртутью, что позволило добиться определённых успехов. Правда, Дюма неоднократно заявлял с опасением, что из его современников только физики пытаются определять атомные веса, в то время как химики были слишком увлечены получением новых веществ. Это было похоже на часовую бомбу, заложенную под фундамент химии. Отсутствие точной информации об атомных весах (говоря современным языком – атомных массах) не позволяло однозначно определять состав молекул, в особенности органических. В 1861 году Август Кекуле заметил, что в литературе имеется **девятнадцать** вариантов формулы уксусной кислоты. Кризис органической химии, да и химии вообще, наступил, и причиной кризиса было именно разночтение в атомных массах элементов.



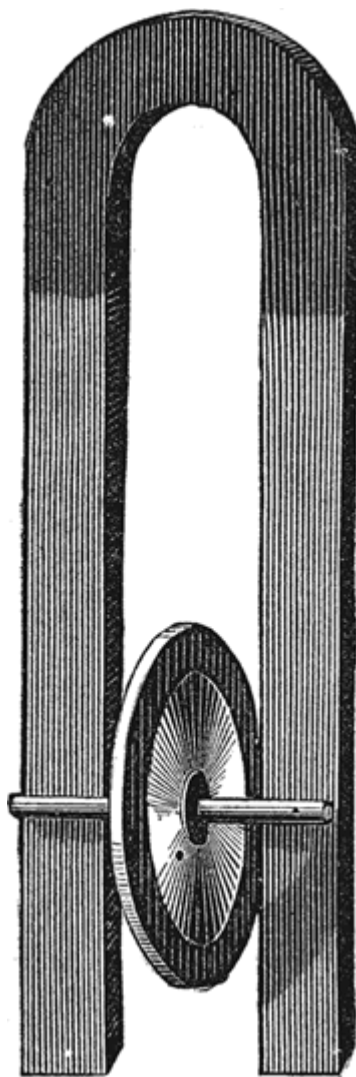
Чтобы сократить число формул уксусной кислоты, а также для того, чтобы навести порядок в совместных делах, 3 сентября 1860 года ведущие химики собрались в Карлсруэ, заложив тем самым традицию решать общие проблемы, собираясь на международные конференции, причем проводить такие конференции в местах, где можно совмещать решение научных задач и приятное времяпрепровождение (как-то не припомню ни одной международной конференции химиков, проводившейся в декабре в американском Фербенксе на Аляске, нашей Кандалакше, канадском Саскатуне или, скажем в Могатишо в любое время года). На конференции итальянский химик Станислао Каниццаро произнес пламенную речь, в которой попытался открыть глаза коллегам на труды своего земляка Амедео Авогадро, который ещё в 1811 году предположил, что молекулярную массу можно вычислить, используя значение плотности паров вещества. Отношение к пламенной речи Каниццаро было различным: кто-то посчитал высказанные идеи упражнениями в нумерологии, каковыми, например, считались составленные Дёберейнером триады элементов, для других это было откровением. Вскоре после конгресса в Карлсруэ плотность паров стала важнейшей характеристикой вещества, её было необходимо указывать при описании нового соединения. Тем не менее, пока один молодой химик, воодушевлённый новыми идеями химии, не разработал новый метод определения этого параметра, измерение плотности паров вещества было делом, связанным с большим количеством трудностей.



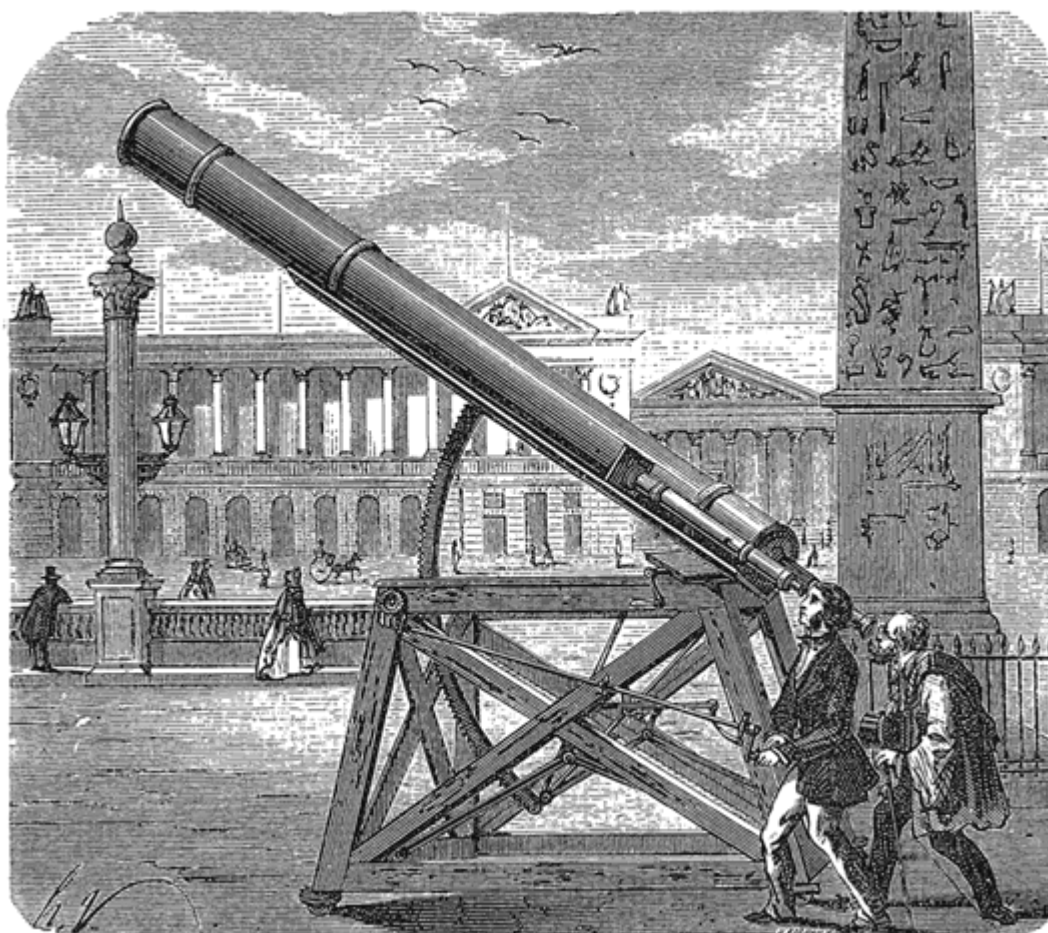
Виктор Мейер родился в Берлине в еврейской семье в 1848 году, он учился химии у Роберта Бунзена и получил докторскую степень в возрасте 19 лет. В двадцатитрехлетнем возрасте Мейер присоединился к работавшей в Цюрихе группе Йоханесса Висцелиуса. Работая в Цюрихе, помимо всего, Мейер доказал, что глюкоза проявляет свойства альдегида, изучал нитроалканы, обнаружил изомерию оксимов и выделил тиофен из недостаточно очищенного образца бензола, применявшегося, однако, для демонстрационных экспериментов. Мейер первым обнаружил, что объёмные группы атомов могут замедлять химические реакции, ввёл понятия «стереохимия» и «дипольная молекула». Когда Мейер начал исследовательский проект, связанный с изучением свойств большого количества органических и неорганических соединений, он столкнулся с необходимостью измерения плотности паров. Его не устроил метод, ранее предложенный Дюма, и взамен он решил разработать свой собственный подход.

Мейер предложил следующий способ: навеску вещества помещали в стеклянную трубку, оборудованную боковым отводом, соединённым с газовой бюреткой, уровень жидкости в которой уравнивался жидкостью в уравнительной склянке. Трубку запаивали или закрывали герметичной пробкой, после чего погружали в водяную или масляную баню. Вещество испарялось, и его пары вытесняли воздух из газовой бюретки, объём паров измерялся, и при знании точной массы навески определение плотности паров было простым делом. С помощью аппарата Мейера можно было значительно ускорить измерение столь важной для химиков того времени экспериментальной характеристики вещества.

Сам Мейер, бесспорно, был трудоголиком. Он изнурял себя работой, что не могло не приводить к частым нервным срывам. Срывы, однако, не мешали ему двигаться по карьерной лестнице – сначала он стал заведующим кафедрой химии в Геттингене, а затем сменил своего учителя Бунзена на посту заведующего кафедрой химии в Гейдельберге. Тем не менее, нагрузка была столь сильной, что в 1897 году Мейер написал прощальное письмо-извинение своей семье и принял цианистый калий. К моменту самоубийства, метод измерения плотности паров по Мейеру стал элементом лабораторного студенческого практикума.



В наши дни, отправляя статью, описывающую синтез нового соединения, в научный журнал, мы уже не приводим значения плотности паров, появились другие, более точные методы установления состава и строения вещества. Однако относительная или абсолютная плотность паров встречается в заданиях химических олимпиад школьников, и, пользуясь этой величиной, участники конкурсов *de facto* делают то, что когда-то делали Канниццаро и Мейер – определяют молекулярную массу неизвестного (в смысле зашифрованного в условии задачи) вещества, правда, школьникам не приходится находить эти параметры экспериментально.



1879. Экстрактор Сокслета

За работой большинства химических устройств наблюдать не очень увлекательно. Холодильник Либиха конденсирует пары, и процесс конденсации нельзя назвать интересным и занимательным (главное помнить, что при очистке жидкости с помощью перегонки, для которой и нужен холодильник, в приёмник должно капать 1–2 капли в секунду).



Еще менее увлекательно отсоединение холодильника от водных коммуникаций. Один раз во время попытки освободить холодильник от присохших шлангов, я не рассчитал силу и получил сомнительную возможность наблюдать расширившиеся от непонимания глаза врачей, зашивавших меня в неотложной хирургии, которые пытались осмыслить мой ответ на вопрос: «Где же Вам так не повезло порезаться?». Потеряв к тому времени пару стаканов крови, я не был готов строить ответы, используя в речи завязку, кульминацию и развязку, и ответил просто: «Порезался холодильником». По глазам эскулапов, я, правда, быстро понял, что они уже вычисляют степень опасности обычно расположенного на кухне белого шкафа с морозом и продуктами внутри, и конкретизировал: «Холодильником Либиха», что, впрочем, не добавило людям в белых халатах понимания причин моей резаной травмы. Вот и пришлось коротать время, под наложение швов, освежая в памяти штопающих меня людей забытые после мединститута основы техники лабораторных работ и техники безопасности в химической лаборатории.



Тем не менее, одно стеклянное устройство стоит несколько особняком – в рабочем состоянии оно вполне может на некоторое время парализовать работу химической лаборатории (особенно, если в лаборатории главным образом работают студенты и аспиранты) – экстракционный аппарат Сокслета. Это устройство состоит из стеклянного резервуара, расположенного между колбой с растворителем (ниже резервуара) и холодильником (выше резервуара). Экстрактор Сокслета (часто просто «Сокслет») позволяет экстрагировать вещества из твердого образца в жидкость, используя при этом небольшие объёмы растворителя, который, благодаря схеме устройства, циркулирует и мелкими порциями омывает пробу, вещество из которой экстрагируется. Растворитель для экстракции нагревают в колбе до кипения, его пары конденсируются в холодильнике, омывают образец, вымывая из него целевое вещество (или вещества), раствор через специальный отвод попадает в колбу, и все повторяется снова и снова. Смотреть на работающий Сокслет действительно весьма интересно, тем более, что, если речь не идет о лаборатории, основное направление работы которой связано с извлечением веществ из природных источников, экстрактор Сокслета запускается не часто.

Экстрактор Сокслета получил свое имя благодаря Францу Риттеру фон Сокслету, немецкому химику бельгийского происхождения, родившемуся 12 января 1848 года в городе Брюнн на территории Австро-Венгерской Империи (ныне этот город Брно в Чехии). Он изучал химию в университете Лейпцига, в нём же защитил диссертацию, после чего стал ассистентом в Институте сельскохозяйственной химии. Поработав в должности ассистента год, он получил должность кафедры сельскохозяйственной химии в Вене, где оставался до 1879 года, пока не принял предложение занять одновременно две должности – профессора земледельческой химии в Высшем техническом училище в Мюнхене и директора Баварской сельскохозяйственной опытной станции. Сокслет работал в Мюнхене до своей смерти в возрасте 78 лет в 1926 году.

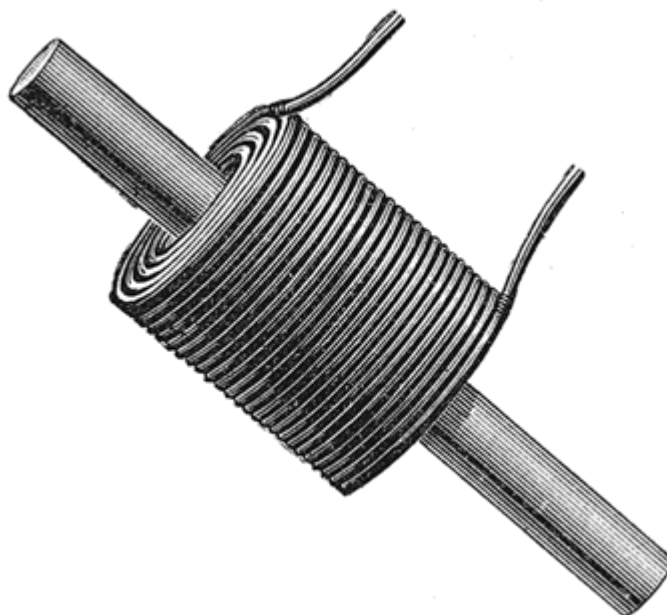
Большая часть исследовательской деятельности Сокслета была посвящена изучению молока. Он первым описал молочный сахар лактозу, ту самую, которую могут переваривать далеко не все взрослые люди. Сокслет выделил и описал свойства основных белков из состава молока – казеина, альбумина, лактопротеина и глобулина. Именно Сокслет первым предположил возможность применения только что изобретённого процесса пастеризации к молоку и экспериментально доказал свое предположение, так что молоком, которое стоит в бутылках и не прокисает, мы обязаны Сокслету. Кстати, иронично, но, если в средние века о появлении ведьмы или нечистой силы судили по скисшему молоку, то сейчас некоторые граждане приписывают не менее inferнальные свойства молоку с длительным сроком годности. Спустя пять лет после разработки процесса пастеризации молока Сокслет предложил устройство для стерилизации стеклянной молочной тары.

Именно в Вене Сокслет разработал свое устройство для экстракции: он использовал его для извлечения жиров из твердых молочных продуктов – сыров и масел. В 1879 году Сокслет описал конструкцию своего устройства в научном журнале, и новый аппарат быстро начал применяться в разных областях химии – сначала в биохимии и пищевой химии, потом в химии продуктов

нефтепереработки. А уже в XX веке аппарат Сокслета стал применяться в химии полимеров – во всех областях химии, в которых требуются процессы экстракции.

1886. Термометр Бекмана

В наше время методы ядерного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрии стали так доступны, что даже многие коллеги, уже подходящие к возрасту долголетия и защищавшие докторские диссертации без результатов РСА и масс-спектрометрии, могут попенять студенту на промежуточном отчёте отсутствием надёжных доказательств структуры полученных соединений.



Однако не стоит забывать, что когда-то не так давно исследователь, получив новое соединение, мог определить лишь его элементный состав и молекулярную массу, а вот о строении приходилось судить по результатам химических реакций, в которые это вещество вступало (именно благодаря такому подходу к определению строения вещества концепция А. М. Бутлерова получила название «Теория химического строения»). С момента изобретения Юстасом Либихом аппарата для сжигания образцов определение состава органических веществ для людей аккуратных было делом несложным. Молекулярную массу можно было определять по методу Мейера, но только в тех случаях, когда вещество могло кипеть, не разлагаясь при кипении. Как же можно было определять молекулярную массу неорганических солей, которые невозможно было испарить, или веществ, разлагавшихся до начала кипения?

Один из способов определения молекулярных масс основан на определении изменения температур плавления и кипения веществ по сравнению с плавлением и кипением чистых растворителей – следствие закона Рауля. Изучающий общую химию первокурсник или изучающий физическую химию студент старших курсов, по крайней мере, во время сессии помнит, что растворенное вещество понижает значение давления паров жидкости, а это, в свою очередь, понижает температуру плавления раствора и повышает температуру кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, причем по значению этих изменений можно определить молекулярную массу вещества. Теоретически все звучит просто, однако, на практике изменения температур плавления и кипения столь малы, что в ряде случаев (особенно если раствор разбавленный) просто не позволяет отследить эти различия, пользуясь обычным термометром, и даже если это различие можно отследить, значение молекулярной массы, полученное с помощью термометра с ценой деления 0.5° , будет очень грубым и позволит разве что отличить мономер от олигомера.

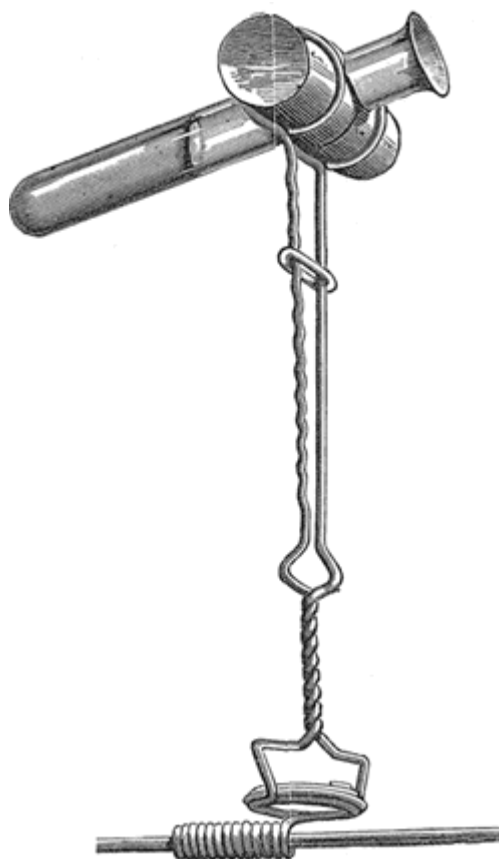
Эрнст Отто Бекман (1853-1923) родился в известном своими стальными лезвиями немецком городе Золингене в семье производителя красок. Семейное дело требовало изучения химии, и Бекман с энтузиазмом принялся постигать науку о веществах и материалах. Его учителями были сначала химик-аналитик Карл Ремигий Фрезениус из Висбадена и органик Адольф Вильгельм Герман Кольбе из Лейпцига. Выучившись химии, Бекман не стал возвращаться к семейному предприятию, а занялся преподаванием и научной работой – первоначально в Брауншвейгском техническом университете, а затем, с 1883 года – в Лейпцигском университете. Работая в Лейпцигском университете с оксимами – производными кетонов, – Бекман обнаружил интересный процесс. В присутствии хлорида алюминия оксимы перегруппировывались в амиды: это был хороший способ получения лактамов, ставших впоследствии полезным сырьём для получения полиамидов – капрона и нейлона, из циклических кетонов. В настоящее время обнаруженная реакция носит его имя – перегруппировка Бекмана. Химические процессы, обнаруженные Бекманом, были достаточно сложными, и Бекман стал подозревать, что он выделяет то, что мы сейчас называем «полимерами» (термин «полимеры» был введен только в 1922 году Германом Штаудингером, но с веществами, обладающими большой молекулярной массой, химики сталкивались и до введения определения). Предположение нужно было проверить, а для этого нужно было разработать метод определения молекулярной массы. Бекман решил измерять массу своих веществ по изменению температуры плавления или кипения их растворов, но для того, чтобы обеспечить высокую точность измерения, разработал термометр собственной конструкции, отличавшийся исключительно высокой точностью.



Термометр Бекмана – это не просто исключительно длинный термометр с длинной шкалой, которую можно было разбить на отрезки с хорошо разрешенной ценой деления. Длина термометра Бекмана не превышает 40 см. Шкала термометра имеет длину 25-30 см, градуирована всего на 5°C (иногда на 2 или 6°C). Термометр имеет два резервуара ртути: нижний (основной) и верхний (запасной). Особенность устройства состоит в том, что можно изменять количество ртути в нижнем резервуаре в соответствии с областью измерений. Для измерений при

высоких температурах можно переводить часть ртути из основного резервуара в запасной. Для измерений при низких температурах наоборот переводят ртуть в основной резервуар. Переводя некоторое количество ртути из верхнего резервуара в нижний или добавляя из нижнего в верхний, всегда можно настроить термометр так, чтобы столбик ртути находился в нужной части шкалы. Обычно столбик ртути между нижним и верхним резервуаром разорван, что временами заставляло думать неопытных химиков и материальных ответственных о том, что термометр сломан, и инициировать процедуру списания. Конструкция термометра позволяет измерять разность температур с точностью до 2×10^{-3} градуса.

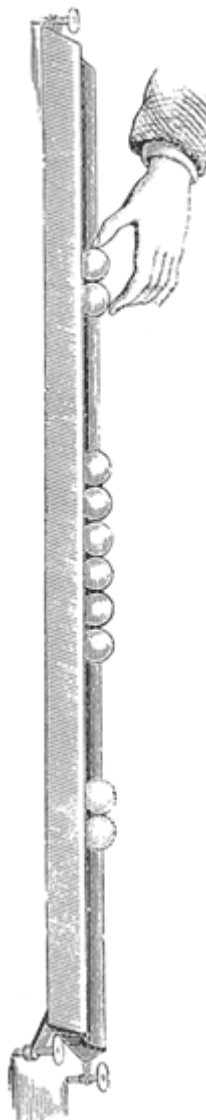
Возможность измерения столь небольших интервалов температур позволила изучать системы, к которым химики ранее не могли подступиться. Были обнаружены молекулы с аномально большими молекулярными массами, позже их назовут полимерами. Оказалось, что карбоновые кислоты в неводных растворах существуют в виде димеров, связанных прочной водородной связью. Другие соединения, экзотические для того времени и обычные сейчас в лаборатории химиков-синтетиков – реактивы Гриньяра и литийорганические реагенты – оказались олигомерами, состав которых зависел от типа растворителей и температуры. Заметим, все эти результаты были получены еще до эры физических методов в химии – без масс-спектрометров и установок для рентгеноструктурного анализа.



Бекман продолжил исследования, основанные на измерении изменений температур, равно как и другие изыскания в области органической химии. Последней его опубликованной работой было сообщение о взаимодействии натрия с бензофеноном, приводящее к образованию ярко-синего производного кетила. С помощью этой реакции до сих пор оценивается степень очистки растворителя от воды, а вот причину появления синей окраски удалось установить уже гораздо позже смерти Бекмана.

1886. Пластика Витта

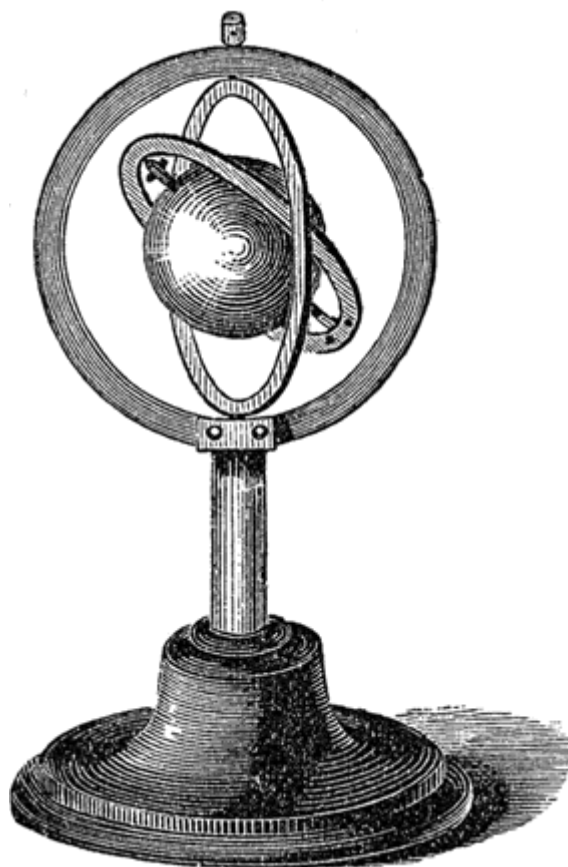
Мы живём в мире ярких красок, и это не только закаты, восходы, радуги и полевые цветы. Спортивная обувь ярко-синего цвета, изумрудно-зелёные куртки и кондитерские изделия с кремами всех мыслимых и немыслимых оттенков. Конечно, так было не всегда: до девятнадцатого века домашняя обстановка, одежда и еда большинства людей была разных оттенков серого и коричневого цвета.



Яркие цвета можно было встретить редко, дороговизна пигментов приводила к тому, что они были доступны только людям с достатком выше среднего, и одежда ярких (причём не всегда сочетаемых) цветов была маркером благосостояния. Разработка технологии получения неорганических и синтетических органических красителей добавили красок в однообразие серых и коричневых тонов. Научной основой для получения синтетических органических красителей стали труды Николая Николаевича Зинина, первый процесс промышленного получения синтетического органического красителя был запатентован Уильям Перкином, но первенство в промышленном производстве синтетических красителей в скором времени перехватила Германия, и сделано это было отчасти благодаря человеку, который помимо прочего разработал способ, позволяющий облегчить отделение осадков от маточного раствора.

Отто Витт родился в 1853 году в Санкт-Петербурге в семье обрусевшего немца И. Н. Витта, бывшего профессором фармацевтики в Петербургском практическом технологическом институте. Отто еще учился в школе, когда его семья переехала в Швейцарию, где Отто стал изучать химическую технологию в Федеральной политехнической школе Цюриха. Закончив образование в 1873 году, Витт начал работать на сталелитейном производстве в немецком

Дуйсбурге, однако через пару месяцев вернулся в Цюрих организовывать там производство красителей.

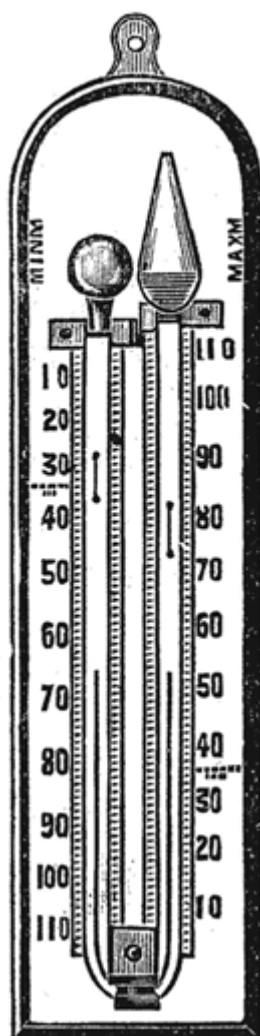


Потенциал производства красителей был огромен. Хотя два десятка лет до этого Август Гофман с изрядной долей скептицизма отнесся к тому, что его ученик Перкин получил мовеиновый краситель, вскоре окисление анилина и его производных позволило получить и другие ярко окрашенные вещества. Новые цвета начали менять производство текстильных материалов. В 1858 году ученик Германа Кольбе Петер Гресс открыл реакцию диазотирования, впервые получил азокрасители. Открытие Гресса дало химикам и технологам возможность получать молекулы новых цветов, осуществляя сочетание ароматических соединений. Гресс присоединился к группе Августа Гофмана, продолжив исследование обнаруженной реакции. Примерно в это же время Хайнрих Каро и еще один ученик Августа Гофмана – Карл Мартиус – разработали промышленные способы получения двух азокрасителей – манчестерского жёлтого и бисмарка коричневого.

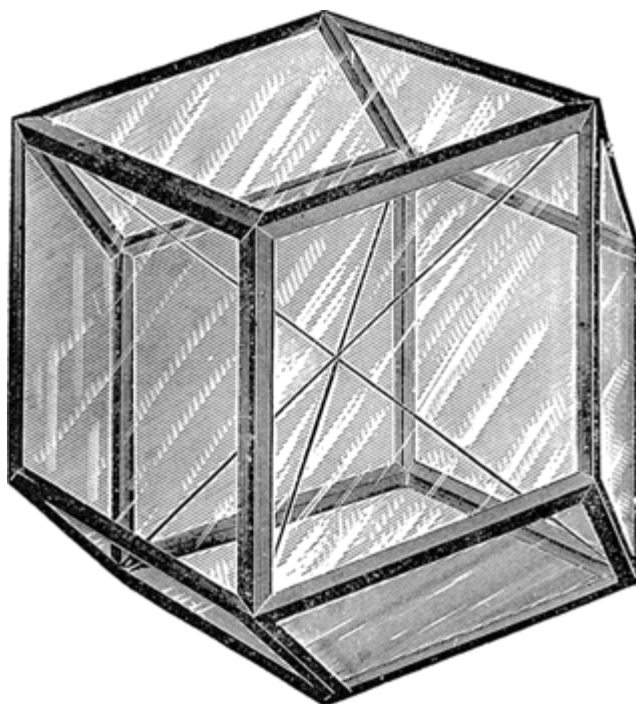


Разработки в области химического крашения были столь интересны, что Витт вернулся из промышленных лабораторий в исследовательские. Работая совместно с Виктором Мейером, он исследовал природу серосодержащих органических красителей, которые в то время начинали применяться во Франции, потом перешел к ставшему мейнстримом изучению азокрасителей. В 1875 году Витт защитил диссертацию, в которой подробно описал получение ароматических нитрозаминов и их реакции с дихлорбензолом. Обладая навыками как в теоретической химии, так и в области химической технологии, Витт быстро нашёл работу, возглавив исследовательский отдел британской фирмы Williams, Thomas & Dower.

В плане исследований Витту была дана полная свобода действий. Он продолжил изучение азокрасителей, пытаясь выяснить, что может определять их цвет. В ключевой статье, опубликованной в 1876 году, Витт предположил, что цвет соединений обусловлен особыми группами атомов, которые он назвал хромофорами, свойства которых меняются в результате изменения строения групп, самостоятельно не обладающих цветом – хромогенов, а вот присутствие дополнительных функциональных групп, обладающих электрическим зарядом – ауксохромов – способствует эффективному связыванию красителя с тканью. В наше время предложенное Виттом понятие «хромофор» сохранило свое значение, а вот понятия «хромоген» и «ауксохром» оказались объединёнными – мы называем «ауксохромом» группу, придающую окрашенному веществу способность закрепляться на тканях, усиливая и часто углубляя цвет красящего вещества. Работы Витта были прорывом в теории цветности веществ. Он смог доказать свои воззрения, взяв в одном из исходных реагентов для получения азокрасителя две аминоксигруппы, и получил оранжевое соединение, в то время как при использовании ароматического прекурсора с одной аминоксигруппой получался жёлтый краситель, а с тремя – красный. Витт назвал новый краситель хризоидином и, дополнительно изменяя его строение, разработал способ получения класса жёлтых красителей различных оттенков – тропеолинов.

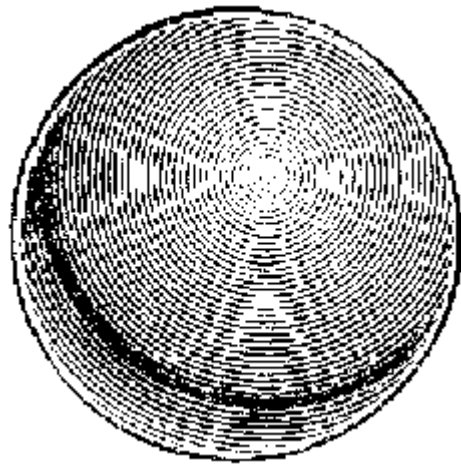


Несмотря на успехи, работа в Британии не приносила Витту удовлетворения: как и многие его земляки из Германии, он чувствовал, что британские промышленники неохотно принимают предлагаемые инновации. Каро и Мартиус уже вернулись в Германию и начали работать в фирмах, которые впоследствии стали химическими гигантами – BASF и Agfa. Вероятно, это было правильным решением: в отличие от будущих гигантов немецкой химической промышленности, британские работодатели не хотели вкладывать средства в работы Витта и его коллег, что, в конце концов, привело к тому, что немецкие фирмы стали превосходить британскую текстильную промышленность и по качеству, и по эффективности производства, и, несмотря на то, что синтетический краситель впервые был запатентован в Британии, британские производители красок не смогли выдержать конкуренции с немцами.

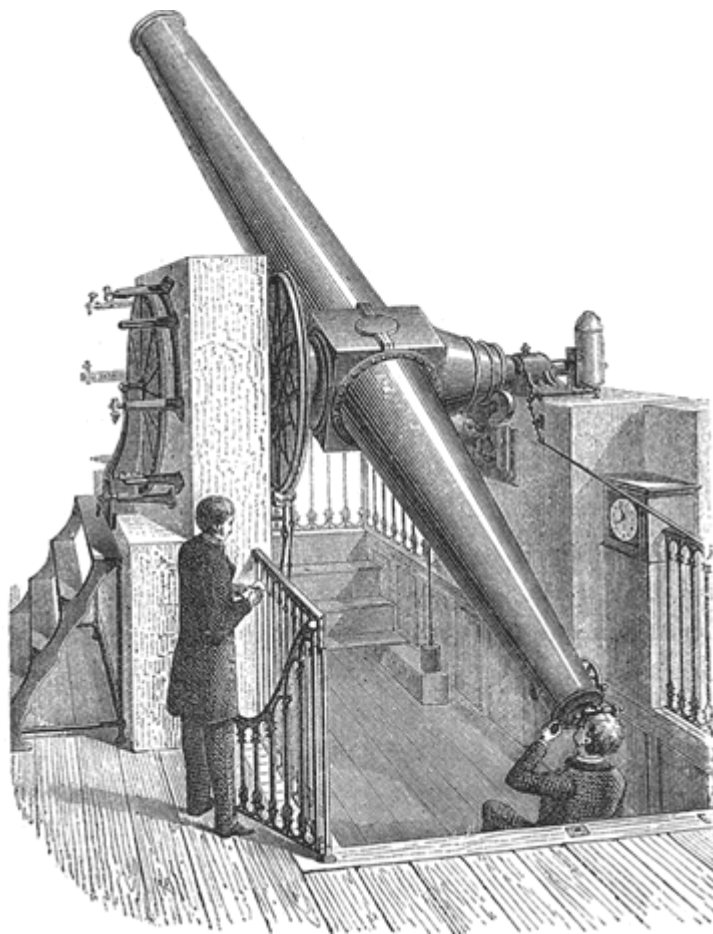


Витт вернулся в Германию, где поработал на несколько производящих красители компаний, пока, наконец, не обнаружил, что ему больше интересна наука, чем проблемы качества химической продукции заводов. В 1886 году он вернулся на ту берлинскую кафедру, где защищал свою диссертацию. Расположенная в подвальном помещении лаборатория, которая досталась ему, была фактически разгромлена. Витт принялся за уборку лаборатории и оснащение её новым оборудованием. В этом ему помогал только один лаборант. В кратчайшие сроки порядок в лаборатории был восстановлен – Витт, как и все его современники-химики, был отличным стеклодувом, а лаборант отлично справлялся с созданием и ремонтом механизмов.

Как только лаборатория была приведена в порядок, снова началась научная работа, и в статье, опубликованной Виттом в 1886 году, он описал, как добиться более эффективного фильтрования под вакуумом. Для фильтрования под вакуумом, когда фильтрат втягивался в воронку под действием разрежения, нельзя было использовать обычную коническую воронку и фильтровальную бумагу – разрежение вполне могло разорвать бумагу на части. В свое время для решения этого вопроса Роберт Бунзен предложил вкладывать в воронку для фильтрования улавливающие осадок сита из платины или пемзы. Витт предложил вкладывать в воронку диск из стекла, фарфора или никеля (платина была слишком дорогой), в котором были проделаны отверстия, а на этот диск помещать два листа фильтровальной бумаги, смоченной растворителем для лучшего контакта. С помощью такого приспособления можно было собрать осадок и промыть его на фильтре. Система работала, но использовать её нужно было с большой осторожностью и аккуратностью – перфорированные диски могли перевернуться в воронке, и осадок мог смешаться с фильтратом. Учитывая эту особенность нового оборудования, производители лабораторной посуды стали снабжать пластинки Витта резиновой каймой, понижавшей вероятность переворота диска.



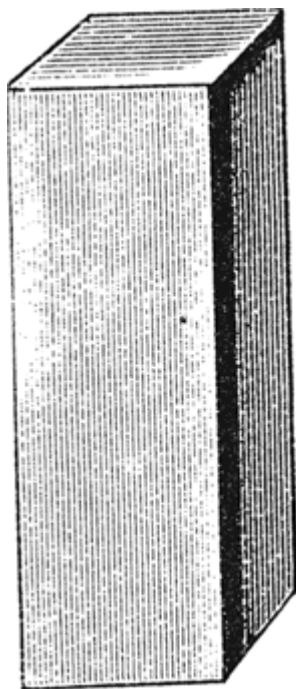
Диски Витта прослужили в лаборатории недолго: почти сразу после статьи метод фильтрации был модифицирован еще раз – Эрнст Бюхнер просто догадался сделать воронку и диск с отверстиями элементом одного и того же устройства, которое сейчас нам известно, как воронка Бюхнера, а о вкладе Витта в практику техники вакуумного фильтрации практически было забыто. Однако другая сторона работы Отто Витта – теория цветности веществ, понятия «хромофор» и «ауксохром» – до сих пор позволяет расцвечивать нашу жизнь в самые яркие цвета.



1886. Воронка Бюхнера

Лаборатория обычно полна звуков – шумят вытяжные шкафы, булькает вода в охлаждающих рубашках холодильников Либиха, иногда взывает центрифуга и почти всегда, включаясь и

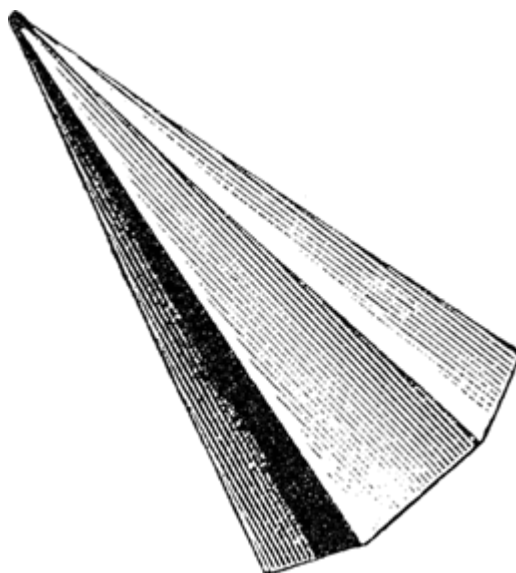
выключаясь, противно щелкает термостат. Но есть один звук, который почти любой химик воспринимает как победные трубы – звук фильтрования твердого вещества на воронке. Этот звук – звук победы. Если дело дошло до фильтрования, у нас есть кристаллы, которые осталось только отделить от маточной жидкости, высушить и далее работать с ними – измерить температуру плавления, отдать на рентгеноструктурный анализ, провести другие эксперименты. Сейчас для фильтрования применяются воронки Шотта (для которых не требуется фильтровальная бумага) и воронки Бюхнера (тут фильтровальная бумага нужна, но зато отмывать ее проще, чем воронку Шотта со стеклянным фильтром).



Фильтрование долгое время было утомительным процессом, и в 1880-е годы многие пытались усовершенствовать технику фильтрования, ускорить процедуру отделения твердого осадка за счет создания разрежения, отсасывающего растворитель, или наоборот «вдавливания» вещества в фильтровальную воронку. Как показала практика, техника вакуумного фильтрования оказалась более перспективной, в первую очередь – благодаря изобретению дисков Витта, описанных в предыдущей главе. Но, опять же, как было сказано в ней, спустя полгода после опубликования Виттом своего подхода, диски Витта стали бесполезными: в том же году директор небольшого завода по производству ультрамаринового красителя в немецком Пфунгштадте, Эрнст Вильгельм Бюхнер, опубликовал свои чертежи воронки для вакуумного фильтрования, в которую «диски Витта» были просто интегрированы.

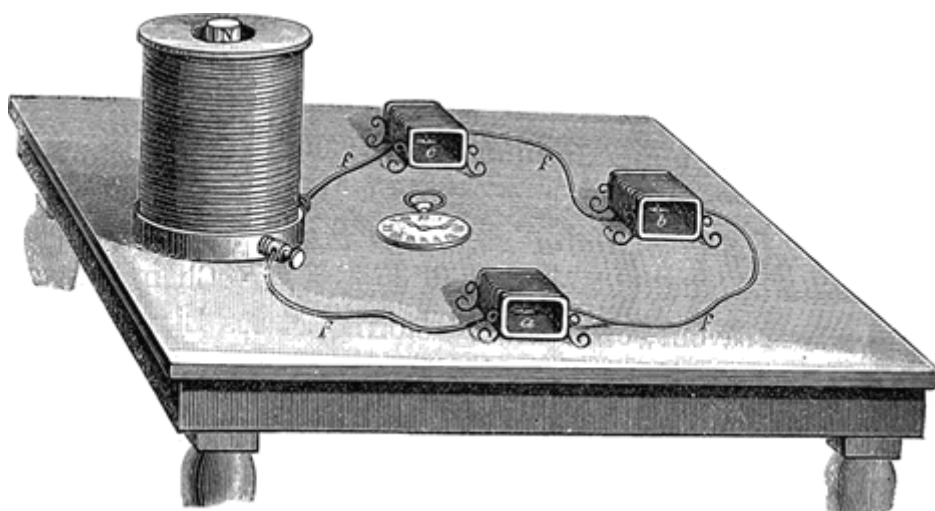
Эрнст был сыном Вильгельма Бюхнера, богатого политика из образованной семьи. Старший брат Вильгельма, Георг решил восстать против своего класса и несправедливости, в 1834 году он организовал «Общество прав человека», и именно он был автором известного и до наших дней лозунга: «Мир – хижинам, война – дворцам». Учебник сравнительной анатомии, написанный Георгом Бюхнером, использовался в университетах вплоть до середины XX века, Георг также был автором трех драматических произведений (опять же посвященных бедственному положению рабочих).

Вильгельм не хотел бунтовать, он обучался химии, его учениками были Гмелин и Либих. По окончании университета и возвращению в Пфунгштадт в 1841 году он разработал промышленный способ получения ультрамарина, синтетического аналога полудрагоценного минерала лазурита. Дело пошло в гору, на вырученные средства Вильгельм Бюхнер выстроил имение, а затем включился в местную политическую жизнь.



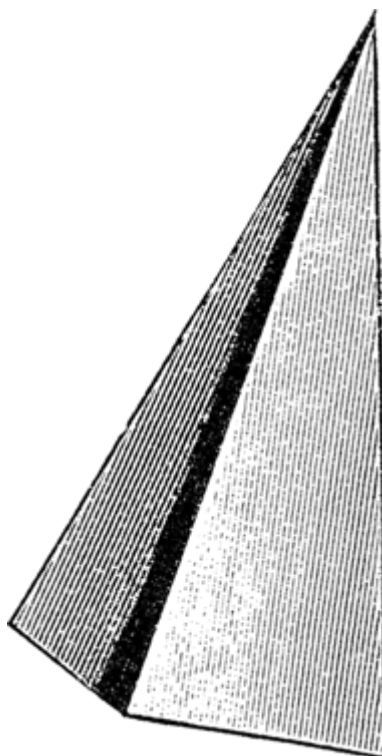
Эрнст Бюхнер, который родился в 1850 году, пошел по стопам отца, а не дяди. Он изучал химию в Тюбингене, в 1874 году опубликовав работу об изучении ультрамарина, а годом позже защитив диссертацию о разложении анилиновых красителей. В 1876 году он женился на кузине, но вскоре брак распался, и она ушла от него, забрав двоих детей. В 1882 году Эрнст сменил отца на посту управляющего семейным делом – сам он считал это аналогом чаши в Гесмифанском саду. Благодаря работам Перкина, Витта и последователей в химии начиналась эра анилиновых красителей, и конкурировать с этими красителями синтетическому ультрамарину было всё сложнее и сложнее. Эрнст работал в лаборатории, патентовал жёлтый и красный ультрамариновые красители, для выделения которых он и разработал воронку, модернизировав дизайн Витта и описав его в 1886 году. Несмотря на значительную компетентность в химии анилиновых красителей, Эрнст Бюхнер не стал развивать бизнес в этом направлении, и дела компании пошли под уклон. В 1890 году Эрнст был вынужден закрыть завод. Отец Эрнста, Вильгельм, умер в 1892 году, в течение последующих лет Эрнст пробовал заниматься разными вещами – газификацией угля, фотографией, предлагал проекты администрации Пфунгштадта и Дармштадта, но все его урбанистические идеи игнорировались. Медленно накопления кончались. В 1925 году вторая жена Эрнста, Мария, умерла, и через пять дней он добровольно ушёл из жизни.

Воронка Бюхнера продолжила жить своей жизнью – до 1920 года ее производил и продавал лидер по производству лабораторного оборудования того времени – Martini&Kaehler, в 1920 году, когда срок патента истек, производством воронок Бюхнера стали заниматься и другие фирмы. Ещё один несомненный плюс воронки Бюхнера состоит в том, что даже будучи расколотой на куски, она продолжает помогать химикам: воронки Бюхнера, как правило, изготавливают из фарфора, а маленькие фарфоровые кусочки – кипелки или кипятивнички – мы добавляем в жидкость до начала кипения, чтобы выделяющиеся из пор фарфора пузырьки воздуха перемешивали жидкость, и она кипела равномерно, без толчков.



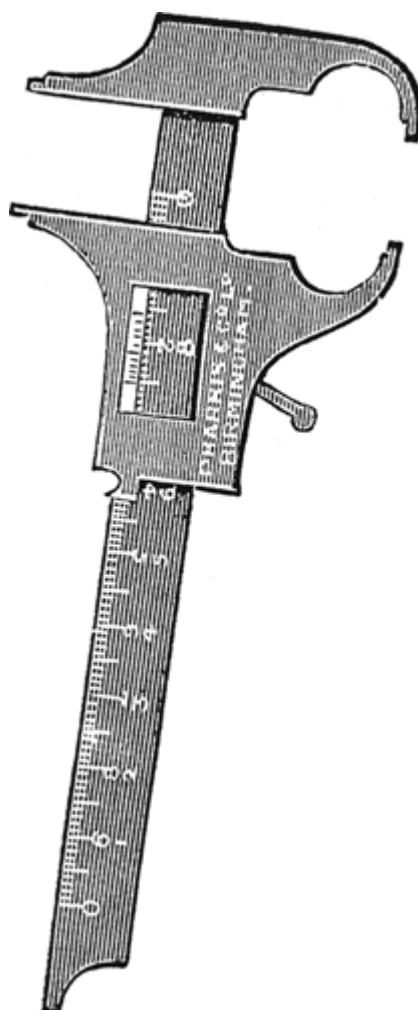
1887. Чашка Петри

Большинство химиков и специалистов по материаловедению (если, конечно не брать во внимание лауреатов Нобелевской премии 2010 года Андрея Гейма и Константина Новоселова – за получение графена – и их немногочисленных последователей) живут в мире трёхмерных объектов. С того момента, когда Якоб вант Гофф и Джозеф Ле Белль предложили концепцию тетраэдрического углерода, мы стараемся думать об объектах нашего исследования во всех трех измерениях, придумывая все более сложные способы визуализации сложных молекулярных систем. Устройства в химической лаборатории также отражают эту трехмерность – воронки конической формы, сферы и полусферы колб, восходящие и нисходящие спирали водного и воздушного охлаждения холодильников. Однако одно устройство в лаборатории гораздо ближе к двумерности, чем к трехмерности – это чашка Петри, которая, правда, больше ассоциируется с исследованиями в области микробиологии, а не химии.

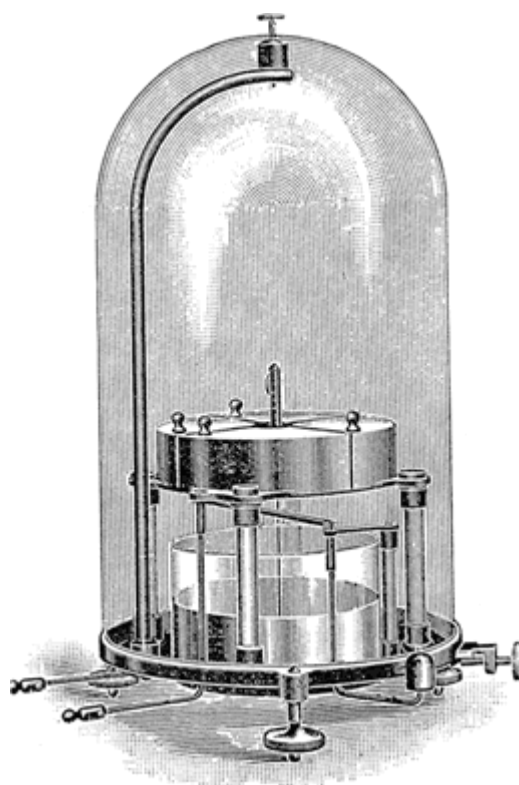


Ричард Юлиус Петри родился в 1852 году в немецком городе Бармен. Он получил свою медицинскую подготовку в Академии Кайзера Вильгельма, затем проходил интернатуру в

Берлинской клинике Шарите, которую закончил в 1876 году, затем продолжил занятия медициной в качестве военного врача, дослужившись до звания майора медицинской службы. В этом статусе в 1882 году он был направлен в исследовательский отдел Имперского министерства здравоохранения в Берлине, где Петри начал работать вместе с микробиологом Робертом Кохом.

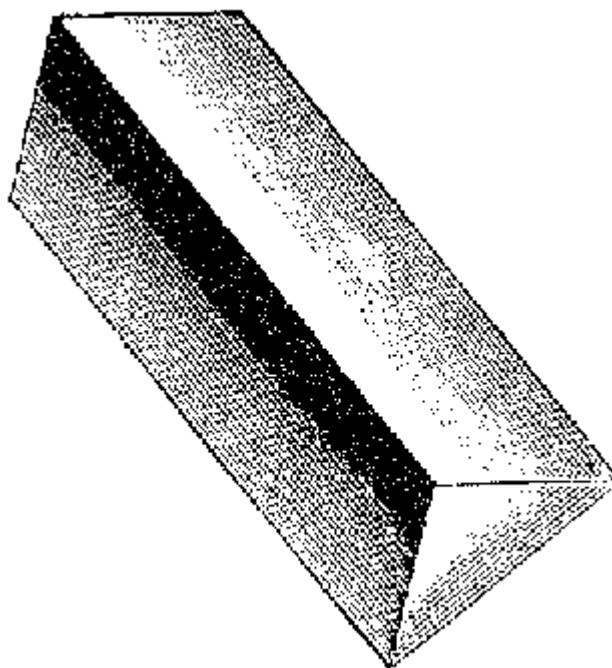


Кох был уникальным ученым. В 1872 году Кох он был назначен уездным санитарным врачом в Вольштейне (ныне Вольштын в Польше). Он обнаружил, что в окрестностях города среди скота распространено эндемическое заболевание – сибирская язва, которая поражает лёгкие, вызывает карбункулы кожи и изменения лимфоузлов. Зная об опытах Луи Пастера над животными, больными сибирской язвой, Кох с помощью микроскопа изучает возбудителя, который, предположительно, вызывает сибирскую язву. Проведя серию тщательных, методичных экспериментов, он устанавливает, что единственной причиной заболевания является бактерия *Bacillus anthracis*, и изучает её биологический цикл развития. Кох установил эпидемиологические особенности болезни, показав, что одна палочка бактерии может образовать многомиллионную колонию. Эти исследования впервые доказали бактериальное происхождение заболевания. Кох был человеком скромным, работавшим в одиночку. Он не публиковал свои результаты, пока его не пригласили читать лекции в Университет Бреслау (сейчас это польский Вроцлав). После цикла лекций и опубликованных работ, описывающих причину развития сибирской язвы, Коху предложили работу в Берлине, на которую он быстро согласился – в лабораториях министерства здравоохранения можно было заниматься исследованиями, не отвлекаясь на приём пациентов.



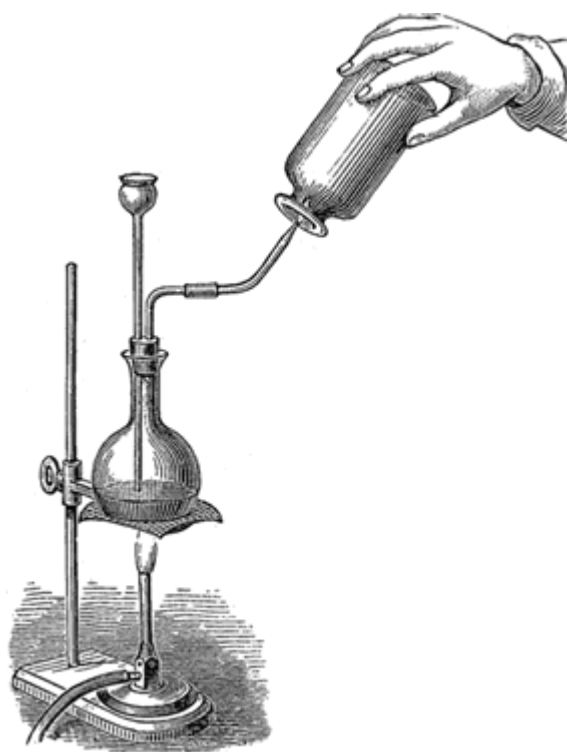
Критическим элементом работы Коха и его сотрудников были методы выращивания микроорганизмов. Для этого он стал использовать мясной бульон, загущённый желатином или агар-агаром. Кох пытался держать небольшие порции питательной среды с бактериями на предметном стекле микроскопа или в стаканах, которые он прикрывал крышками для предотвращения загрязнения. Когда Петри подключился к работе Коха по изучению возбудителей туберкулеза, ему пришла в голову идея использовать для выращивания бактерий круглую чашку с плоским дном и невысокими стенками, которую можно было бы прикрывать таким же устройством с чуть большим радиусом. Новое устройство позволяло наблюдать за прежде скрытыми от глаз колониями бактерий, наблюдая их рост невооружённым глазом.

Принадлежала ли идея такой посуды Петри? Он опубликовал подходы к дизайну своего устройства только в 1887 году, причем в опубликованной статье было только текстовое описание чашки, а чертежи не приводились. Это привело к тому, что долгое время первенство Петри в создании чашки своего имени оспаривалось – в 1885 году два румынских микробиолога Андре Корнил и Виктор Бабеш издали учебник по бактериологии, в котором была описана сходная чашка для выращивания бактерий (как раз с изображением на развороте). Однако, в том же году свет увидело третье издание книги Эмануэля Кляйна «Микроорганизмы и болезни», где описывается чашка Петри, но под названием «метод пластин Коха». По мнению большинства историков науки, чашки Петри, как эффективные для культивирования микроорганизмов устройства, стали быстро использоваться по всей Европе задолго до публикации самого Петри.

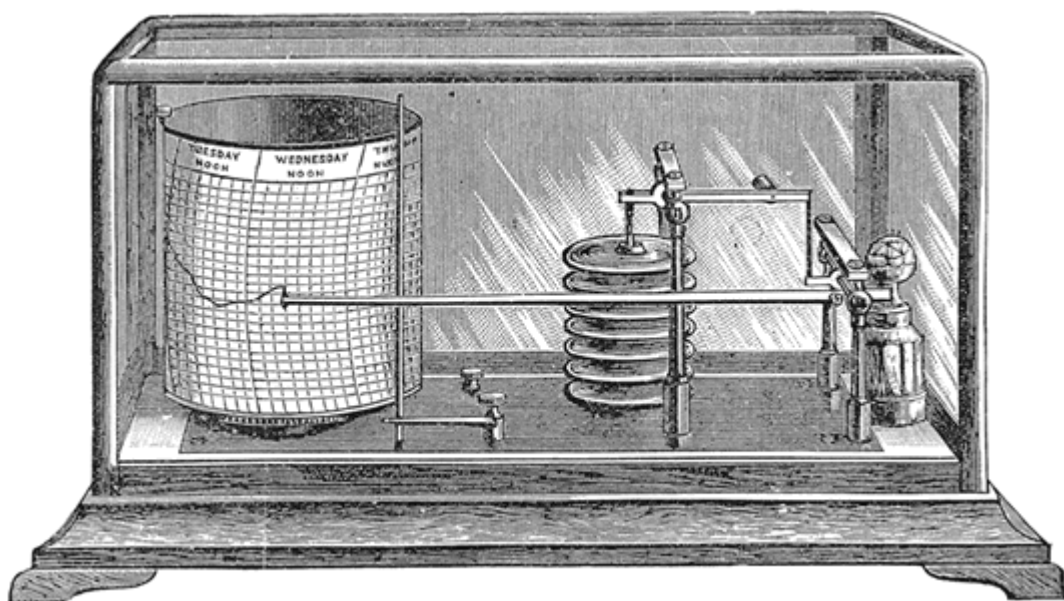


В плане публикаций те времена были неспешные, до предложенного Хорхе Хиршем индекса оставался еще век с небольшим (впервые индекс Хирша как мера эффективности работы учёного появился в 2005 году). Соответственно наукометрии, хиршеметрии и современной концепции «публикуйся или умри» еще не было, и люди могли публиковать результаты своих исследований, когда заблагорассудится, а не когда их начальство требовало от них повышения эффективности и увеличения количества цитируемости. Как бы то ни было, после выхода в 1887 году статьи Петри производители лабораторного оборудования стали изготавливать устройство для выращивания бактерий именно под названием «чашка Петри».

Ко времени публикации дизайна своей чашки Ричард Юлиус Петри успел сменить несколько мест работы – он был директором санатория для больных туберкулезом в Гебесдорфе, директором Музея Гигиены в Берлине, потом стал одним из заместителей Коха в организованном тем Институте гигиены. Петри продолжил исследования, опубликовав за свою жизнь 150 статей и книг. Петри ушёл на пенсию в 1900 году и, по отзывам современников, до падения кайзеровской Германии по государственным праздникам не упускал случая облачиться в форму майора медицинской службы. Умер Петри уже во времена Веймарской республики – в 1921 году.

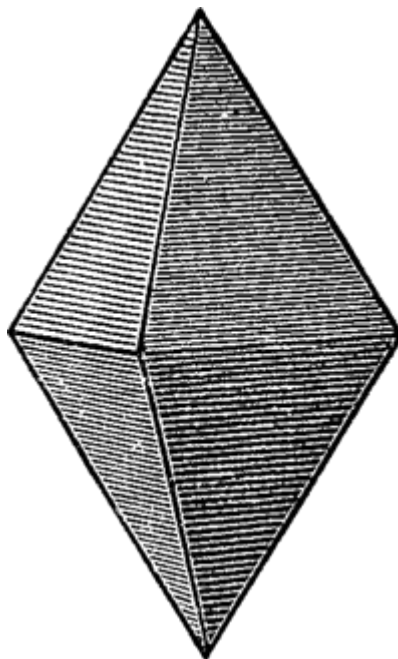


В наши дни чашки Петри есть практически в каждой лаборатории. Так, хотя моя исследовательская работа далека от микробиологии и выращивания бактериальных культур, сотрудники нашей лаборатории используют их для медленного самопроизвольного упаривания концентрированных растворов и кристаллизации продуктов реакции (при этом чашка с большим диаметром, как и у микробиологов, защищает вещество в маленькой чашке от загрязнений). Однако, чашка Петри – это не только посуда: как и коническая колба Эрленмейера, она давно стала символом, который используется в логотипах, презентациях и фильмах – везде, где дизайнеры или сценаристы хотят лишний раз обратить внимание зрителя на то, что речь идет о микробиологии. Проверьте сами – сколько картинок с композицией «рука, держащая чашку Петри с цветными колониями бактерий» выдаст вам google по запросу «чашка Петри» что на русском, что на английском языках?



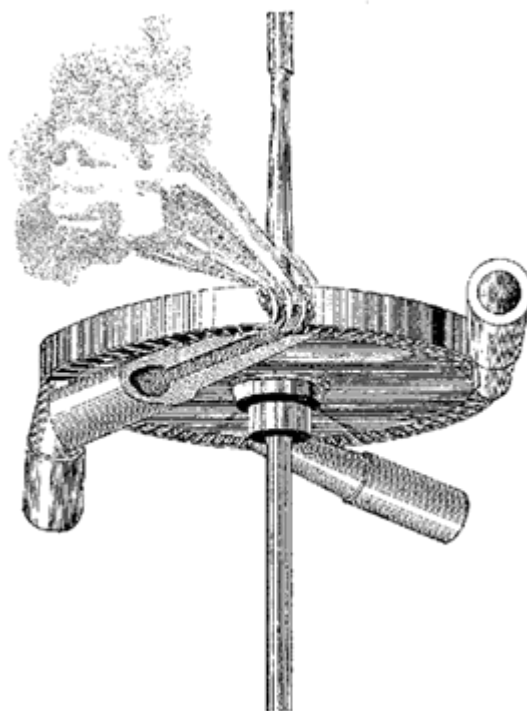
1892. Печь Муассана

Общественное мнение, которое подпитывается многочисленными фильмами, сериалами и средствами массовой информации, как правило, рисует рабочее место химика среди постоянных взрывов, клубов дыма и языков пламени, вырывающихся из-под вытяжного шкафа. Конечно, это миф – если не брать специалистов, непосредственно занятых разработкой и испытаниями взрывчатых веществ или новых видов топлива, мы чаще видим пламя дома, когда ставим чайник на плиту, чем в своей лаборатории (в нашей лаборатории, к примеру, все нагревается электричеством).



«Горим» мы на работе только в переносном смысле, а если вдруг нелёгкая принесёт возгорание или, упаси Бог, пожар в лабораторию, то потом придется писать такое количество объяснительных и прочих сопроводительных бумаг, что лишний раз побоишься воду вскипятить на плитке с закрытой спиралью, не говоря уже про что-то огнеопасное. И вообще – главное свое рабочее устройство химик носит на плечах, а слишком большое внимание к «химическим спецэффектам» маскирует и отводит на второй план в общем-то главную – интеллектуальную – составляющую нашего ремесла, хотя общество, как и в средние века, ждет от нас превращения свинца в золото или камней в алмазы.

Анри Муассан родился в семье со скромными доходами на юге Франции. Когда Муассану было 12 лет, его семья переехала в город Мо, находящийся к северо-востоку от Парижа, где талантливый школьный учитель навсегда привил Муассану интерес к химии и энтузиазм. Полный этого энтузиазма, Муассан сначала решил быстрее начать работу в области практической химии – он не стал заканчивать «университетский класс» гимназии, необходимый для поступления в высшее учебное заведение, а устроился помощником фармацевта в аптеке. Поняв, что он перерос свою должность, а для занятий химией всё же нужен больший теоретический багаж, он продолжил обучение, со второго раза получил степень бакалавра, после чего работал в лабораториях, не получая жалования, а зарабатывая себе на жизнь репетиторством.

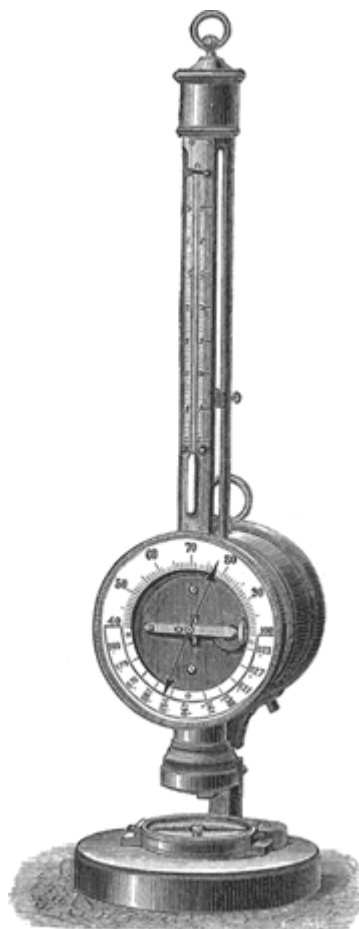


Более всего Муассана привлекала неорганическая химия, которая не была сильной стороной французской химической науки. В конце концов, Муассана взяли на низкооплачиваемую ставку младшего исследователя в Парижской Фармацевтической Школе. Чтобы получить дополнительный доход, он попытался использовать лабораторные площади не только для проведения экспериментов, но и для того, чтобы выполнять химические анализы по желанию заказчика. Эксперименты были удачными (определение формулы надхромовой кислоты, выделение кристаллов хромовой кислоты), а вот коммерческое предприятие развалилось, так и не начав работать.

Всё же финансовые дела Муассану удалось поправить – он женился на дочери того богатого фармацевта, в аптеке которого он начинал свою трудовую деятельность. Почувствовав себя увереннее в материальном плане, он сфокусировался на задаче, которую пока ещё ни один из химиков не смог решить – выделении фтора в виде простого вещества. В свое время и Хэмфри Дэви, и Андре-Мари Ампер предполагали существование неуловимого элемента, образующего соли-фториды и плавиковую кислоту, во многом аналогичную соляной (хлороводородной). Попытка Дэви получить фтор электролизом расплавленных фторидов привела к коррозионному повреждению оборудования из платины, после чего Дэви сделал вывод об исключительной реакционной способности фтора. Возможность вписать своё имя в историю химии, получив неуловимый элемент, привлекала химиков как пламя свечи ночных насекомых. Попытки получить фтор предпринимались десятками и, в подтверждение аналогии с мотыльками и свечой, несколько человек даже погибло.

Муассан также сначала попытался применить электролиз расплавов солей, но, как и у его предшественников, попытка не кончилась ничем, кроме порчи лабораторного оборудования из платины (что в целом было предсказуемо). Тогда Муассан предположил, что эксперимент удастся, если проводить его при низких температурах, при которых скорость химической реакции будет ниже, что если и не даст получить фтор, то хотя бы замедлит скорость коррозии. Муассан сконденсировал фтороводород при -50°C в платиновой ампуле и подверг конденсат электролизу. Пробка, прикрывавшая прианодное пространство, быстро стала обугливаться, Муассан быстро заменил ее фторидом кальция и смог наблюдать выделение бледной желто-зеленой струи газа, который весьма зрелищно поддерживал горение кремния и бора. По существовавшим правилам для признания открытия Академия наук Франции прислала группу своих членов для проверки эксперимента, и тут Муассана чуть было не ждало фиаско. Первоначально выделение газа не наблюдалось. Оказалось, что, поддавшись волнению перед

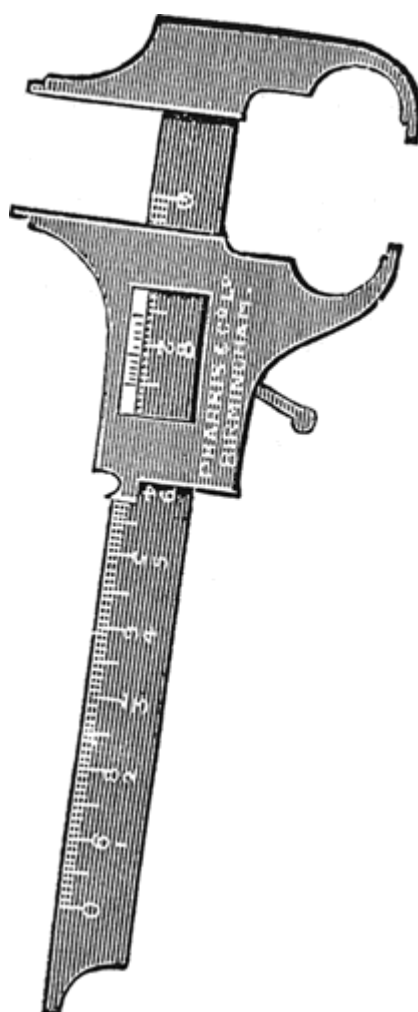
приходом высокой комиссии, Муассан еще раз подтвердил старую народную мудрость о том, что лучшее – враг хорошего, очистив жидкий фтороводород до такого состояния, что он просто потерял способность проводить электрический ток. К счастью, причину неудачи быстро удалось выявить, и введение в жидкий фтороводород (HF) фторида калия (KF) позволило получить раствор, проводящий электрический ток. Эксперимент закончился благополучно: электролиз начался, газообразный фтор начал выделяться, пальма первенства в открытии фтора была присуждена Анри Муассану.



Благодаря открытию для Муассана нашлась позиция профессора, хотя сам Анри не был рад этому. Единственная должность, которую ему могли предложить – профессор кафедры токсикологии. Хотя Муассан и пытался оправдать назначение на эту должность и даже написал несколько научных работ, посвященных алкалоидам, его сердце навеки принадлежало неорганической химии. Он быстро получил фториды различных элементов главных групп, и работы, связанные с синтезом фторида углерода, привели его к мысли, что фторид углерода позволит ему получить главный приз – алмазы.

Изучение алмазов позволяло предположить, что они образуются из других форм углерода при повышенных давлении и температуре. Чтобы получить высокие температуры, Муассан построил электродуговую печь, которая, работая при силе тока в 450 Ампер и напряжении 70 Вольт (по вопросу подключения своего устройства к электричеству Муассану пришлось договариваться непосредственно с представителями электростанции, обслуживающей Париж), могла разогреваться до температуры около 3500 °C (температуру нагрева Муассан контролировал в том числе и с помощью пирометрического метода, разработанного Веджвудом ещё за две сотни лет до постройки печи). Для достижения высокого давления Муассан помещал в печь уголь, смешанный с железом – предполагалось, что, если кинуть нагретый до белого каления слиток в воду, застывающее железо сожмет углерод. Растворив полученные таким образом слитки в

соляной кислоте, Муассан обнаружил нерастворимые кристаллики высокой твёрдости и высокой плотности, которые до смерти в феврале 1907 года считал алмазами. О профессоре, превращающем углерод в алмазы, стало известно всему Парижу, и на его лекции записывалось немало публики. Конечно, Муассан, хотя и правильно предугадал условия превращения углерода (а точнее графита) в алмаз, сами алмазы получить не смог – вещество, которое Муассан принимал за алмазы, было карбидом кремния, карборундом, который ныне применяется для шлифования. Электродуговая печь помогла получить бориды, карбиды и силициды металлов, что позволило синтезировать, с одной стороны, сверхтвёрдые материалы, а с другой – летучие водородные соединения неметаллов: бораны и силаны. В настоящий момент печь Муассана применяется для производства керамических материалов. В 1893 году Муассан начал изучать фрагменты метеорита, найденного в Каньоне Смерти в Аризоне. В метеоритных частицах он обнаружил незначительное количество нового минерала и сделал вывод, что этот минерал состоял из карбида кремния. В 1905 году этот минерал в честь его открывателя был назван муассанитом, хотя открытие муассанита так и не позволило Муассану усомниться в том, что он получил алмазы.

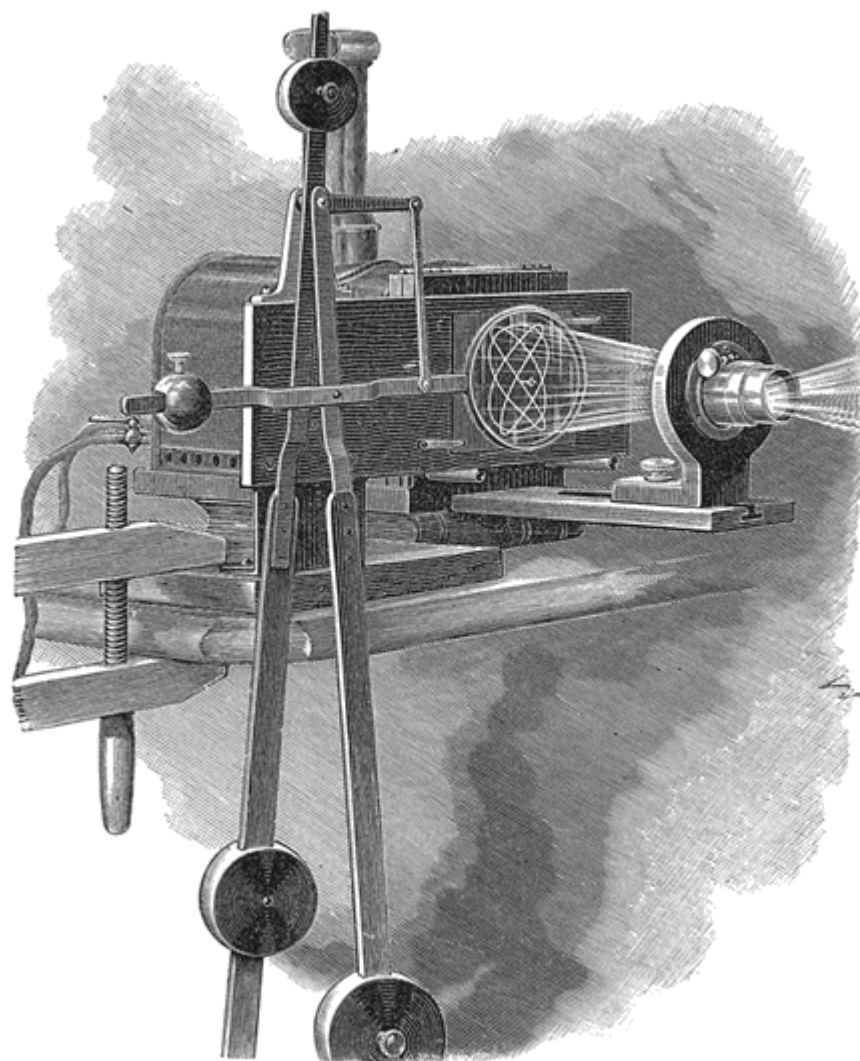


В 1906 году Муассан получил Нобелевскую премию по химии «*в знак признания великих заслуг, оказанных им в его изучении и выделении элементарного фтора, а также за создание на благо науки электрической печи, названной в честь него*». Бесспорно, Муассан заслуживал Нобелевской премии по химии, но именно эта Нобелевская премия по химии, объявленная в 1906 году, вполне может считаться одной из самых скандальных за всю историю. Дело в том, что в 1906 году после голосования премия фактически уже досталась Дмитрию Ивановичу Менделееву, но, вероятно, благодаря недоброжелателю Менделеева Сванте Аррениусу,

Шведская академия не утвердила решение Нобелевского комитета, включила в его состав дополнительных членов и провела переголосование, по итогам которого премию и присудили Муассану. Вины Муассана в том, что он обошёл Менделеева, нет. Нобелевские лауреаты и сейчас, несмотря на все средства мгновенных коммуникаций, обычно не знают ни о своем выдвижении, ни о своих конкурентах. Что же говорить про начало XX века? Хотя, пусть вины Муассана нет, но осадок как в том анекдоте про серебряные ложки все же остался.



Муассан скончался 20 февраля 1907 года в Париже спустя два месяца после возвращения из Стокгольма с церемонии вручения Нобелевской премии. Причиной смерти был, как считают, острый аппендицит. Анри Муассан пережил Дмитрия Ивановича Менделеева на 18 дней – тот умер 2 февраля 1907 года от воспаления легких. Для обоих ученых 1906 год был последним годом, когда они могли получить Нобелевскую премию по химии (посмертное награждение Нобелевской премией невозможно), но получить ее смог только один.

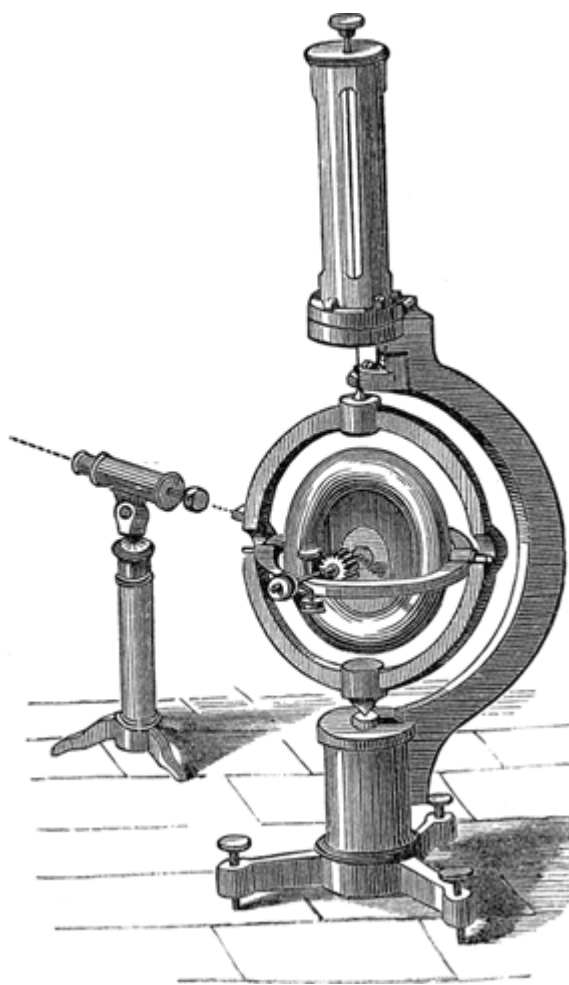


1893. Колба Кляйзена

В наше время мы предпочитаем многозадачные устройства – те, которые позволяют уместить в небольшом объёме максимально возможное количество функций.

Еще лет двадцать назад вряд ли кто-то смог предположить, что возможно потерять где-то в квартире устройство, которое сочетает в себе свойства фотоаппарата, кинокамеры, калькулятора, системы спутниковой навигации, проигрывателя музыки, радио и киноаппарат. И телефона конечно – одна из причин, по которой, например, я еще не отказался от обычного «проводного» телефона в квартире, заключается в том, что, если ты остался в квартире один, последний способ найти потерявшийся в ворохе бумаг и прочих вещей смартфон – позвонить на него с домашнего телефона (главное, чтобы ваш сотовый не был настроен на беззвучный вызов). Многозадачность коснулась и стеклянной лабораторной посуды, причем заметим, что способная выполнять много функций лабораторная посуда появилась задолго до гаджетов. Одним из изобретателей такого многозадачного устройства-колбы был Людвиг Кляйзен, хорошо известный химикам-органикам.

Кляйзен родился в Кёльне в 1851 году, его учителем и наставником был Август Кекуле, прививший ученику интерес к химии карбонильных соединений и енолятов. В 1881 году Кляйзен опубликовал статью, ставшую вехой в органической химии, в которой описывалась реакция, которую мы теперь знаем, как реакцию Кляйзена-Шмидта – перекрестная альдольная конденсация. В 1886 году он стал работать в Бонне, в группе Адольфа фон Байера, где обнаружил и описал взаимодействие сложного эфира и кетона – реакцию Кляйзена, которая остается одним из основных методов получения связи C-C в органической химии.



Как это не иронично, особенно если рассматривать страсть Кляйзена к изобретениям, фон Байер не особо любил новшества в своей лаборатории. Когда появились приводившиеся в действие водой лабораторные мешалки, студенты Байера скинулись и решили установить эти мешалки в лаборатории в тайне от патрона. Наутро, когда Байер появился в лаборатории, он хмуро оглядел гремящие новинки, и, не сказав ни слова, отправился домой, где пожаловался на самоуправство подчинённых своей жене Лидии. На поддержку супруги Байер не рассчитывал – она с энтузиазмом сказала: «О, да это прекрасный способ делать майонез», – и Байер был вынужден капитулировать.

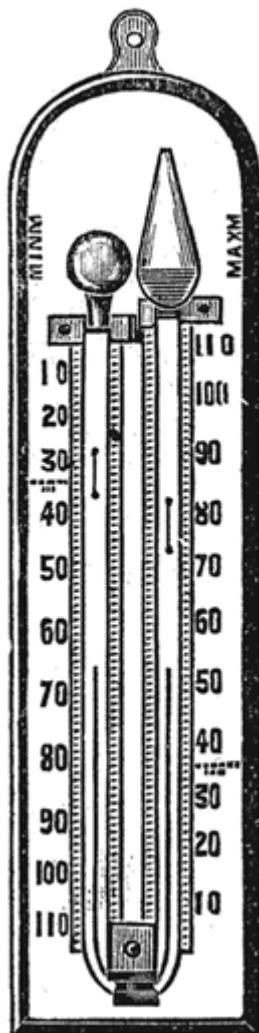


В 1890 году Кляйзен стал заведующим кафедрой органической химии в немецком Ахене. В то время перегонка под вакуумом была новинкой, и, как следствие, одной из самых сложных лабораторных операций для химика. Сложности, связанные с пробулькиванием пузырьков через вещество, которые были дополнительными факторами для роста кристаллов, делали такой способ перегонки практически бесполезным. Кошмарных ощущений вакуумной перегонке добавляли нестабильно работавшие насосы для создания разряжения, которые могли остановиться в самый неподходящий момент, из-за чего половину содержимого перегонной колбы просто могло перебросить в приемник, и процедуру приходилось повторять заново.

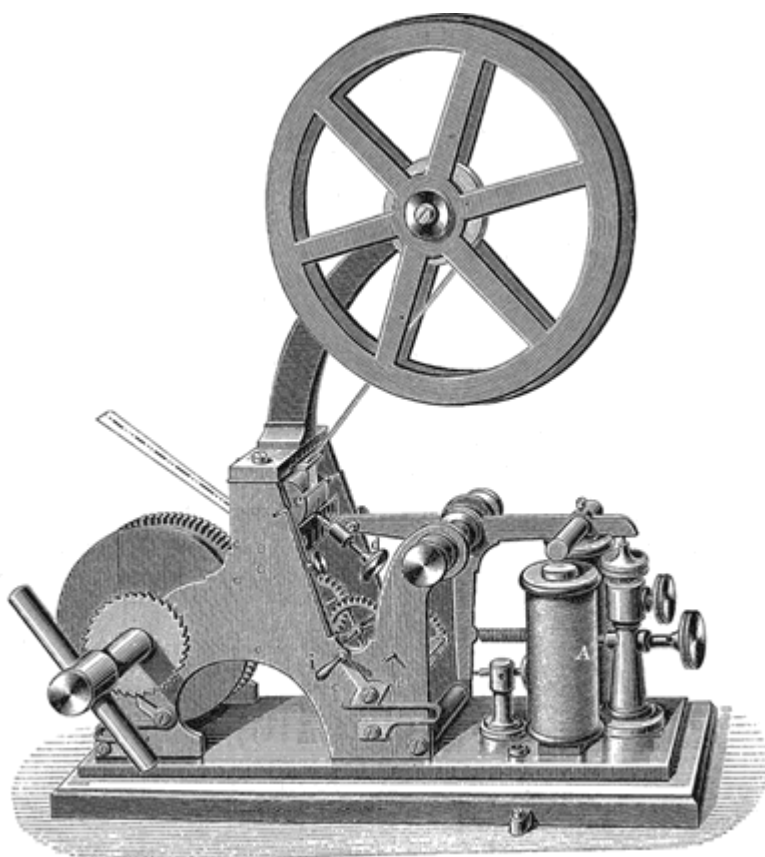
В 1867 году малоизвестный итальянский химик Петро Пеллогио предложил идею вставлять в перегонную колбу капилляр, тонкая струйка пузырьков из которого должна была бы перемешивать перегоняемую жидкость, обеспечивая равномерность ее нагрева и избегать локальных перегревов. Преемник Кляйзена в боннской лаборатории Байера, Ричард Аншютц, в 1887 году опубликовал монографию, посвященную технике вакуумной перегонки, в которой предлагал вводить капилляр и термометр в колбу через одну пробку с двумя отверстиями, но реализовать эту рекомендацию на практике было довольно сложно.

Кляйзен предложил более простое решение: он разработал колбу с двумя горлышками, расположенными друг над другом – одно горло предназначалось для капилляра, другое для термометра. Эта конструкция колбы в 1893 году была описана не в отдельной статье, а в работе, посвященной химии кетонов, но коллеги по цеху оценили дизайн нового устройства и начали его использовать. Не обошлось и без эксцессов – в 1894 году химик Ледерер описал в своей статье колбу, очень похожую на колбу Кляйзена, ни буквой не сославшись на труды последнего. Реакция Кляйзена была незамедлительна – он написал взвешенное, но жесткое письмо редактору журнала, в котором была опубликована статья Ледерера, приложив к письму отпечаток своей работы. В результате приоритет Кляйзена был сохранен, а работу Ледерера отозвали из журнала. Однако проблемы со здоровьем вынудили Кляйзена оставить кафедру, и он осел в маленьком городке Бад-Годесберге (сейчас это часть Бонна), где организовал свою домашнюю лабораторию. В начале XX века еще можно было заниматься химией и получать значимые

результаты – в 1912 году в лаборатории, фактически располагавшейся под деревьями сада, он открыл еще одну реакцию, названную впоследствии его именем, – перегруппировку Кляйзена – превращение аллилвиниловых эфиров в γ , δ – ненасыщенные кетоны. Людвиг Кляйзен продолжал публиковать результаты своих исследований до своей смерти в 1930 году.



В наши дни колба Кляйзена (по крайней мере, в России) используется реже. Дело в том, что в начале XX века казанский химик Александр Ерминингельдович Арбузов усовершенствовал колбу Кляйзена, и результат этого усовершенствования называется колба Арбузова. Колба Арбузова сводит к минимуму возможность попадания жидкости из колбы в холодильник и приемник за счет соединения обеих горл колбы между собой. В случае внезапного вскипания жидкость выбрасывается в шарообразную часть правого горла и стекает обратно в колбу. Большее удобство колбы Арбузова в работе (особенно если нам нужно работать с небольшими количествами вещества) и привело к тому, что в наших лабораториях более старый вариант – колбу Кляйзена – уже не найти (хотя мы и используем насадки Кляйзена – стеклянные устройства, позволяющие превратить в колбу Кляйзена простую одnogорлую колбу).

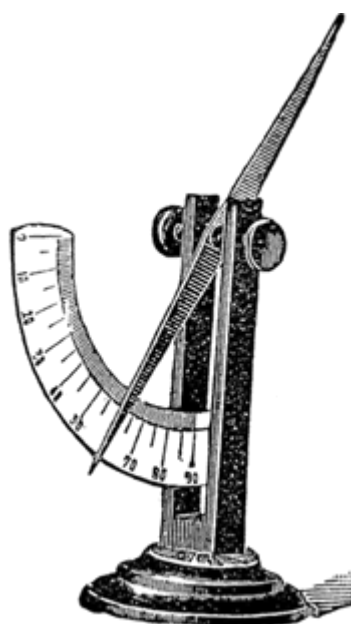


1895. Сосуд Дьюара

Наверное, если бы я был таким преподавателем, который работал бы только в своём институте, и моими слушателями были бы только студенты на лекциях и коллеги на отчетах, я бы так и не начал писать научно-популярные статьи для электронных и бумажных журналов и даже книги.

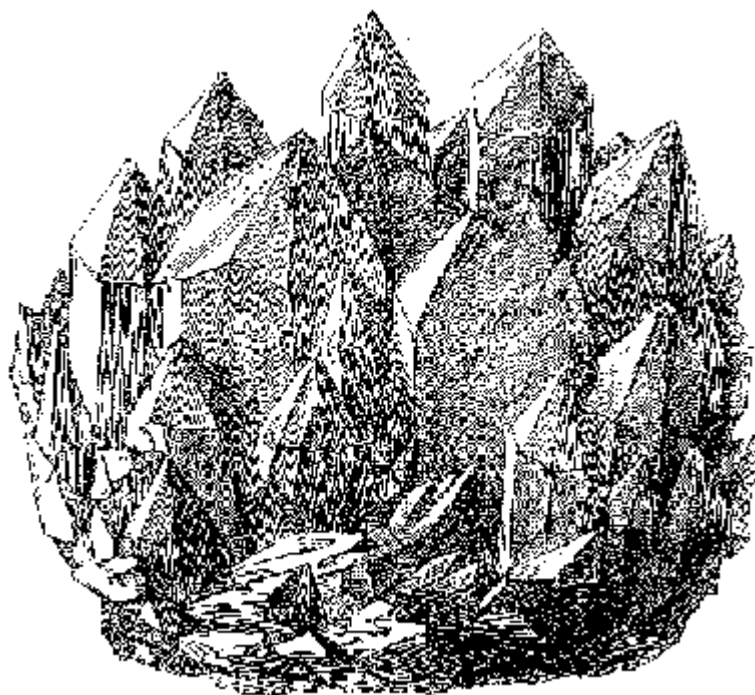
К своему и, надеюсь, не только своему счастью моя аудитория шире – радиослушатели и просто люди, приходящие на открытые лекции – от младшеклассника до пенсионера. Очень часто такие открытые лекции в моем городе организывает «Лаборатория Yesnauka», вместе с которой мы и проводим мероприятия по «Educatement» – образованию с развлечением (education+entertainment). Пожалуй, программой, в равной степени интересной для детской и взрослой аудитории, от «Yesnauka» можно назвать криошоу, во время которого жидкий азот помогает пускать «дымовые завесы», делать мороженое и многое другое. У лаборатории нет оборудования, позволяющего сжижать азот, и жидкий ультрахолодный азот доставляют на шоу с помощью такого замечательного устройства, как сосуд Дьюара.

Изобретатель этого устройства, шотландец Джеймс Дьюар (не стоит его путать со специалистом по теоретической химии XX века Майклом Дьюаром) родился в 1842 году в городе Кинкардин-он-Форт. Зимы в Шотландии в те времена были холоднее, чем теперь, до глобального потепления было далеко, и однажды в детском возрасте Дьюар упал и получил травму во время зимних мальчишеских забав. Он был прикован к постели почти два года, за это время он успешно освоил профессию скрипичных дел мастера, что, вероятно, и развило его моторику наряду с умением обращаться с материалом. Окончив университет в Эдинбурге, Дьюар провёл шестнадцать лет в Шотландии, работая помощником профессоров, одним из которых был Крум Браун, который одним из первых предложил изображать молекулу в виде кружков и палочек. Собственные попытки Дьюара вести исследования были весьма разнообразны – попытка определения структурной формулы бензола (безуспешная), измерение температуры Солнца, воздействие света на сетчатку животных и новые методы химического анализа.



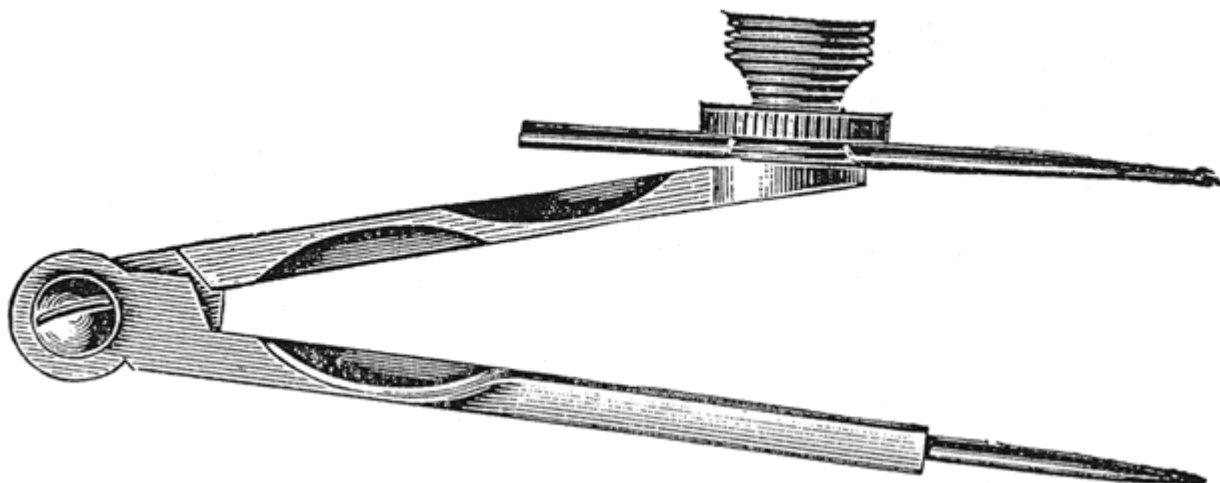
В 1875 году Дьюар получил преподавательскую должность в Кембридже, хотя это назначение не было пределом мечтаний. Дьюару дали маленькое помещение для работы, но это не было самой главной проблемой – прежде всего его разочаровала консервативная атмосфера среди преподавателей и коллег. Он начал совместную работу с профессором Джорджем Ливингом по вопросам спектроскопии атомов и молекул. Это сотрудничество продлилось много лет, и исследователям удалось выйти из видимой области спектра в ультрафиолетовую и инфракрасную. Дьюар также измерял тепловые эффекты растворения водорода в твёрдом палладии, используя для этого двухстенный калориметр из латуни, из пространства между стенок которого был удалён воздух – прототип того, что мы сейчас называем сосудом Дьюара. После двух лет мытарств в Кембридже Дьюар занял должность профессора в Королевском Институте Лондона, где в полной мере и проявился его талант лектора. Дьюар не любил начитывать лекции строго по учебному плану, предпочитая строить занятия на новом материале, который еще не попал в учебники и вызывал бурное обсуждение среди слушателей.

В 1878 году, когда Рауль Пикте и Луи-Поль Кэллете смогли превратить воздух в жидкость, Дьюар увидел в этом замечательную возможность достичь абсолютного нуля. Он воспроизвёл эксперимент по сжижению воздуха на лекции, затем, используя эффект Джоуля-Томпсона – понижение температуры газа при его расширении, – сумел достичь температур меньших, чем температура жидкого воздуха. Тут и пригодились новые двухстенные сосуды с вакуумом между стенками. Теперь они изготавливались не из латуни, а из посеребрённого стекла, а разрежение между ними создавалось с помощью вакуумных насосов. К несчастью Дьюара, у него не было практической сметки, и, несмотря на очевидную коммерческую перспективу устройства, Дьюар его так и не запатентовал. В 1904 году немецкий стеклодув Рейнгольд Бургер заметил, что молоко для его ребенка, налитое в сосуд Дьюара, оставалось тёплым. Он добавил к конструкции сосуда Дьюара металлический корпус, пробку, крышку-стаканчик, запатентовал устройство и начал продавать под знакомым каждому товарным знаком «Термос». Дьюар в ярости подал на Бургера в суд, требуя возместить нанесенный ущерб, но суд не удовлетворил иск учёного.



В 1895 году Дьюар продемонстрировал, что предварительно охлаждённый до $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сжатый до 200 атмосфер при пропускании через тонкие сопла водород превращается в жидкость. Скоро Дьюар научился получать жидкий водород литрами, хотя опасные эксперименты с ним приводили к частым взрывам, в которых, заметим, двое сотрудников Дьюара потеряли по глазу. Есть картина, на которой Дьюар изображен стоящим за кафедрой Королевского Института, а в руках у него сосуд Дьюара с жидким водородом. Самое примечательное, что, судя по этой картине, лекционная аудитория освещается газовыми фонарями, так что Джеймс Дьюар рисковал не только чужими жизнями и здоровьем.

Получая вещества со всё меньшей температурой, Дьюар пытался изучать физические и химические свойства всего, что он мог охладить. Однако, как Дьюар не старался, один газ ему так и не удалось перевести в жидкое состояние – гелий. Эту задачу смог решить нидерландец Хейке Камерлинг-Оннес, работа которого лучше финансировалась. Получение жидкого гелия позволило Камерлинг-Оннесу обнаружить явление сверхпроводимости и получить Нобелевскую премию по физике в 1913 году. Несмотря на неудачу с гелием, Дьюар не терял энтузиазм. Во время Первой мировой войны он принял участие в разработке кордита, а после войны тоже занимался Educatement – разрабатывал более дешевые составы для более прочных и разноцветных мыльных пузырей. Умер Джеймс Дьюар в 1923 году.



1902. Газоаналитический аппарат Холдейна

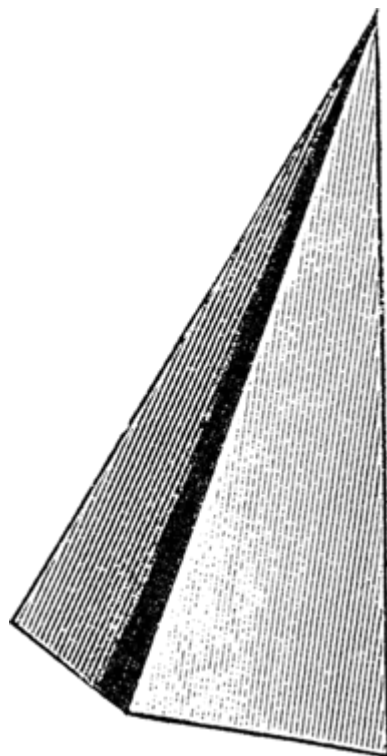
В наши дни повальной специализации чуть ли не со школьной скамьи традиционные естественные науки начинают удаляться друг от друга с такой скоростью, что, кажется еще чуть-чуть, и мы, химики, заметим красное смещение в удаляющихся от нас физических знаниях и наоборот. Дело доходит до абсурда. Вспоминается та история, когда выпускникам на пробном ЕГЭ по математике предложили рассчитать, сколько нужно будет заплатить за электричество за месяц по ряду показателей. Мало того, что задачу решали плохо, так нашлись люди, писавшие по поводу неё гневные письма, так как «...электричество – это уже физика, а я готовился к математике...» (вероятно, эти люди уже вполне способны наблюдать красное смещение удаляющейся от них логики и представлений о единстве мира).



К сожалению, противопоставление наук друг другу происходит не только на уровне школьников, готовящихся к экзамену, но и дальше. Резерфорд, помнится, утверждал: «Все науки делятся на физику и собирание марок». От современного студента-химика, готовящегося к защите дипломной работы, можно услышать, что электростатика и кинетическая энергия – это что-то, что было на физике на первом или втором курсе, а некоторые студенты-фармацевты так вообще полагают, что они все как один сразу станут директорами филиалов крупных аптечных сетей, и химию им учить нет необходимости. Но не нужно забывать, что окружающий нас мир един, а науки когда-то разделились на химию, физику и биологию просто из-за увеличения объёмов информации. К счастью, до сих пор существовали и существуют люди, которые работают не на «размежевание» наук (да и не только наук), а на их объединение с целью получения чего-то нового. В начале XX века одним из таких учёных, попытавшихся объединить химию с биологией, был Джон Скотт Холдейн.



Холдейн родился в аристократической шотландской семье, у его родителей не возникала проблема в обеспечении наследника хорошим образованием. Холдейн первоначально изучал медицину в Университете Эдинбурга, а затем в немецком городе Йена. Завершив образование, он получил должность лаборанта-ассистента лекций. В этой должности его обязанностью были, в том числе, и демонстрационные эксперименты по определению состава воздуха или количества бактерий, взвешенных в образце воздуха. Понимая, что ему нужно дополнительное обучение, он через некоторое время уволился и несколько месяцев стажировался в Берлине по специальности «физиологическая химия», после чего был принят на работу в Оксфорд, где его дядя, Сэр Джон Бердон-Сандерсон, был профессором физиологии. На дядиной кафедре Холдейн разработал метод гравиметрического определения углекислого газа и влаги в воздухе и стал использовать этот метод для изучения процесса дыхания животных.

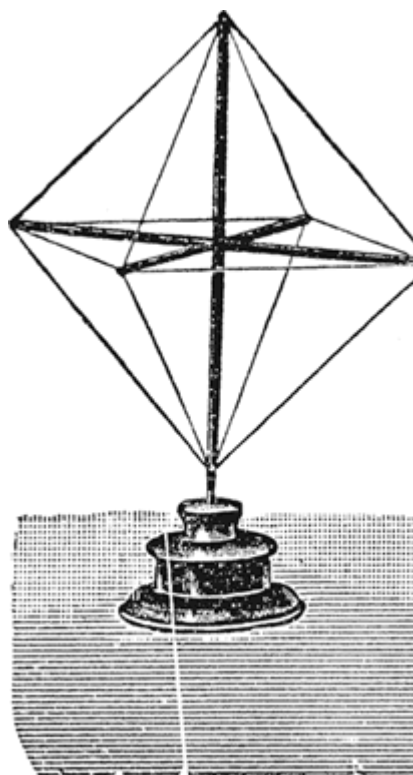


Примерно в это же время Холдейна стали интересоваться симптомами отравления шахтёров, контактирующих с угарным газом (монооксидом углерода, CO) и «рудничным газом» (метаном, CH₄). На угольных копях Стаффордшира Холдейн с помощью портативного газового анализатора собственной разработки проверял воздух на разной глубине шахт и установил, что в некоторых случаях наблюдалось достаточно существенное снижение концентрации кислорода. В других шахтах наблюдалась повышенная концентрация угарного газа, влияние которого на здоровье и на физиологию в начале XX века ещё не было изучено в полной мере. В традициях мастеров старой школы Холдейн, чтобы определить сродство угарного газа к гемоглобину, начал вдыхать разные дозы монооксида углерода, анализируя при этом свою кровь. Результаты этого исследования позволили точно установить причины несчастных случаев в шахтах, связанных с отравлением. В 1896 году Холдейн написал доклад британскому министру внутренних дел, в котором рекомендовал шахтерам использовать в качестве живых индикаторов на опасное содержание угарного газа канареек или мышей, и выполнение такой рекомендации позволило спасти многие жизни.

Однако, Холдейн не останавливался на достигнутом, пытаясь далее работать над химией физиологии дыхания. Он съездил в Копенгаген посоветоваться с Кристианом Бором – в то время ведущим специалистом по методам анализа крови (это потом про Кристиана Бора будут говорить: «Отец лауреата Нобелевской премии по физике Нильса Бора»). Вернувшись в Оксфорд, Холдейн осознал, что цвет продукта реакции угарного газа с гемоглобином – карбоксигемоглобин – может стать важным маркером для разработки колориметрического метода определения содержания кислорода и других газов в крови. Также он обнаружил, что при окислении красной кровяной солью кровь быстро теряет и кислород, и угарный газ – всё это позволило Холдейну разработать портативное и быстрое устройство для анализа содержания газов в крови.

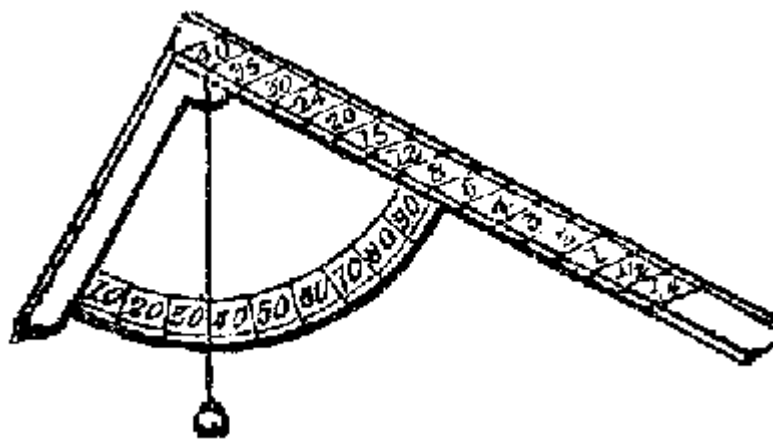
Идея устройства была довольно проста – два заполненных подкрашенной водой одинаковых стеклянных градуированных капилляра были связаны резиновой трубкой в систему U-образной формы, образуя сообщающиеся сосуды. Один отвод от этой системы был связан с небольшой ёмкостью, в которую вводили известное количество крови, в этом же резервуаре находилась ёмкость с красной кровяной солью. Измерение проводили следующим образом: ёмкость с кровью и красной кровяной солью трясли, добиваясь смешения компонентов, после смешения

выделялся газ, объем которого можно было измерить, соотнося уровни подкрашенной воды в градуированных капиллярах.



Разработанное устройство позволило Холдейну добиться лидерства в изучении физиологии дыхания. Вскоре он выяснил, как незначительные изменения содержания углекислого газа в крови влияют на процессы дыхания – частоту дыхания и объём вдыхаемого воздуха. Холдейн также применял барокамеру, с помощью которой увеличивал или понижал давление газов для моделирования высокогорных районов и глубин, изучая таким образом особенности дыхания альпинистов, пилотов и водолазов. Читая работы Холдейна, можно понять, что и он, и добровольцы, согласившиеся на испытания, зачастую были на волосок от гибели – стоило экспериментатору ещё увеличить или понизить давление, и результат был бы смертелен. После начала применения химического оружия во время Первой мировой войны Холдейн разрабатывает методы защиты солдат от газобалонных атак, разработав одну из конструкций фильтрующих противогазов.

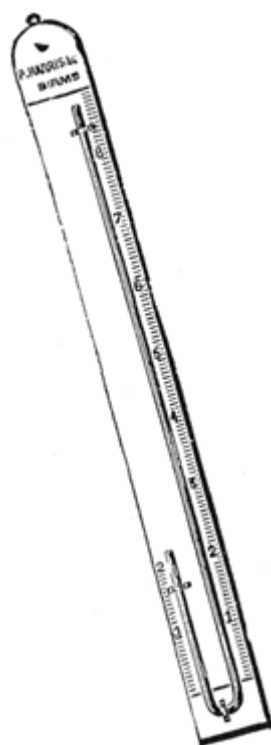
Нужно учитывать, что однозначного ответа на вопрос: «Кто же первым придумал противогаз?» – скорее всего, нет. В наших традициях приписывать изобретение противогаза Николаю Дмитриевичу Зелинскому, разработка которого поступила в войска русской армии в марте 1916 года. Британская армия была оснащена противогазами Холдейна в ноябре 1915 года, были свои противогазы и в кайзеровской армии. Первый патент на фильтрующий противогаз так вообще был оформлен американцем Гарретом Морганом в 1912 году – он предполагал использовать своё изобретение для защиты органов дыхания пожарных. Скорее всего, в отсутствие интернета и быстрого обмена научной и технической информацией близкие по стилю технические решения могли приходить в голову разным, не связанным друг с другом людям.



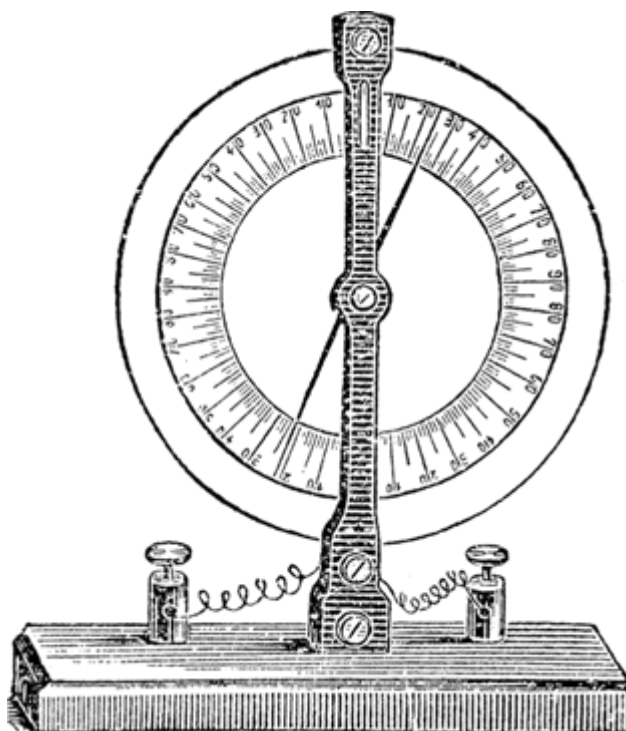
Холдейн продолжал заниматься экспериментальной наукой до своей смерти в 1936 году, он также участвовал в создании скафандра для высотных полётов, разработал методы декомпрессии, позволявшие водолазам не заболеть глубинной болезнью. Его сын Джон Бёрдон Сандерсон Холдейн пошёл по стопам отца и тоже посвятил жизнь науке, став не менее известным биологом и физиологом (и даже иностранным членом Академии наук СССР). Что же касается Джона Скотта Холдейна, в какой бы области он не проводил эксперименты, он никогда не терял из поля зрения единую картину окружающего мира. Именно из-за того, что мир един, я часто напоминаю студентам, которые начинают оправдывать недостаточность своего прилежания тем, что преподаваемый материал напрямую не относится к его специальности, что не стоит делить науку на «свою» и «чужую».

1905. Колонка Цвета

Описанная в предыдущей главе попытка делить науки на «свои» и «чужие» касается не только студентов. Часто можно наблюдать, особенно ближе ко времени вручения Нобелевской премии, сетования химиков-синтетиков о том, что Нобелевский комитет игнорирует настоящую химию (каковой, по мнению синтетиков, может быть только синтетическая органическая или элементоорганическая химия), вручая премии за биохимию ученым, которые совсем даже не химики, а в лучшем случае молекулярные биологи, а может и вообще физиологи.

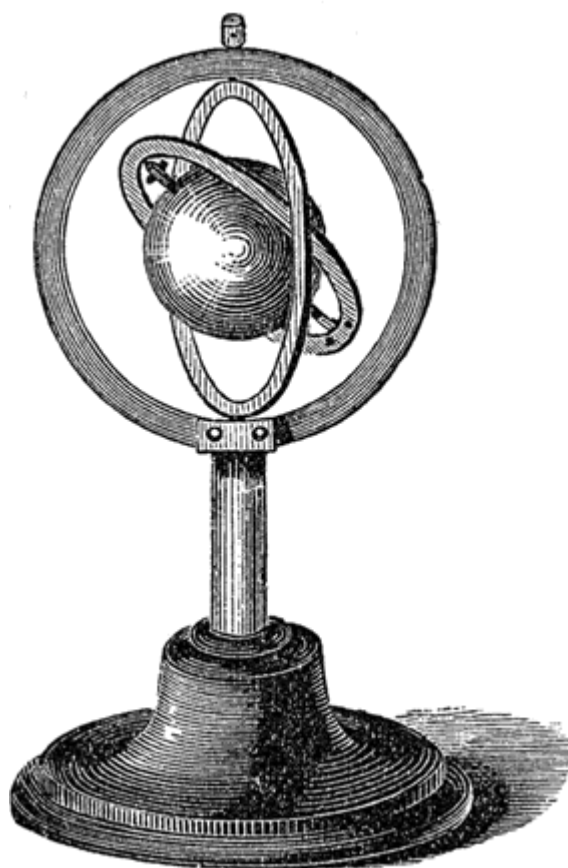


То ли было дело, когда Премию получали творцы синтеза – Гриньяр, Хек, ну или просто химики, а не изобретатели флуоресцентной наномикроскопии или криоэлектронной микроскопии. Между тем, «настоящая химия» не отступает, и даже не перегруппировывается, она уверенно входит в биологию и другие области, которые ранее не считались химическими (а еще раньше единственным достойным делом для [ал]химика была трансмутация, а не органический синтез). Между тем, хотелось бы напомнить синтетикам, что один из важных химических методов, в том числе позволяющих им без проблем разделить сложные смеси продуктов реакции, разработал ботаник, пытающийся понять, как протекает фотосинтез.



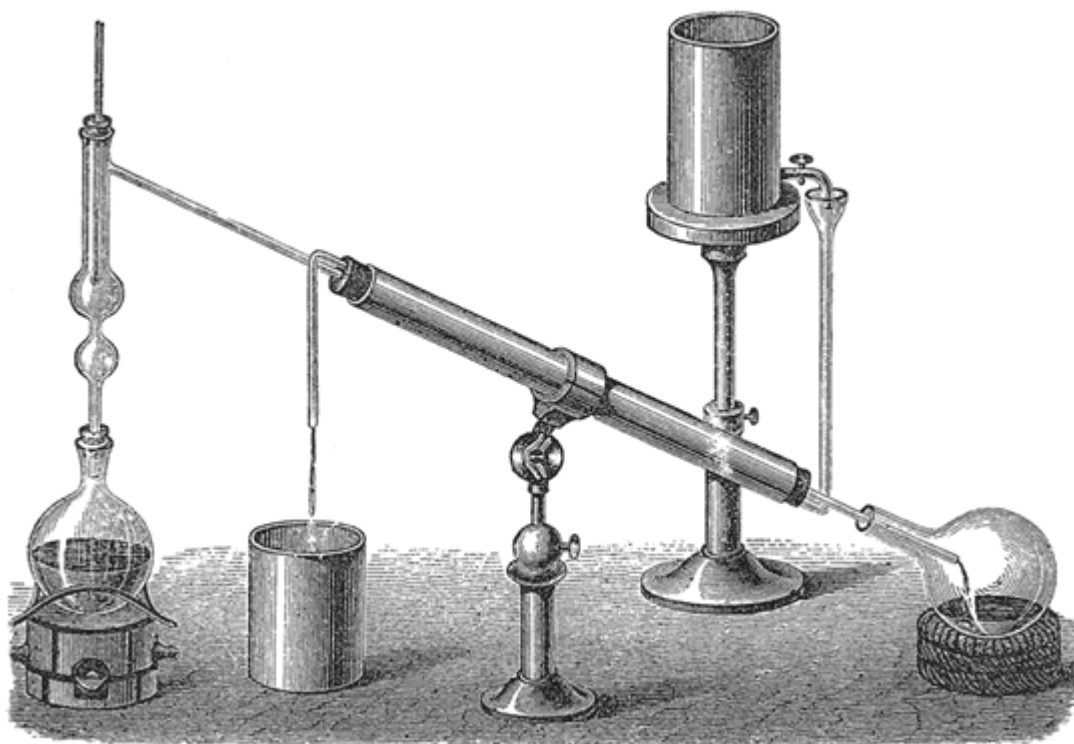
Михаил Семёнович Цвет родился в итальянском городе Асти в 1872 году. Его отцом был русский подданный, по долгу государственной службы работавший в Италии, а матью – родившаяся на земле Турции итальянка, ради брака с отцом Михаила принявшая православие и известная как Мария Николаевна де Дороцца-Цвет. Цвет рано потерял мать, после смерти которой его отец переехал в швейцарскую Лозанну, где кроме французского языка Михаил освоил и русский. Михаил изучал ботанику в Университете Женевы и получил степень бакалавра за работу, в которой он предложил наличие связи между работой белков и хлорофиллом. В 1896 году отец Михаила получил назначение в Санкт-Петербург, и Михаил последовал за ним. В те времена Российское образование и наука были на таком уровне, что диплом Университета Женевы не котирировался в нашей стране (видимо потом кто-то раздавил не ту бабочку, и за сто лет всё перевернулось), и для подтверждения своей квалификации, достаточной для работы в высших учебных заведениях Российской Империи, Цвету пришлось проходить дополнительные экзамены и защищать магистерскую диссертацию. Тема диссертации была «Физико-химическое строение хлорофилльного зерна», а её защита, равно как и экзамены, проводилась в Казанском университете. После успешного подтверждения квалификации Михаил Цвет высочайшим повелением был утверждён на должность ассистента кафедры анатомии и физиологии растений в Варшавском университете.

В Варшаве Цвет воспроизводил эксперименты Джорджа Габриеля Стокса и Генри Клифтона Сорби, выделивших несколько соединений из растительных экстрактов, используя различную растворимость выделенных соединений в разных растворителях. Надеясь нейтрализовать кислые компоненты, которые могли способствовать разрушению пигментов, Цвет перемешивал гексановый экстракт, выделенный из листьев, с мелко раздробленным карбонатом кальция. Он быстро обнаружил, что к карбонату прилипают все пигменты, кроме каротина. Выделив частички карбоната кальция с осадившимися на них пигментами и обрабатывая их порциями этанола, Цвет смог добиться контролируемого отделения всех других компонентов экстракта – зелёных пигментов, которые он назвал хлорофиллинами (проявлявших флуоресцентные свойства), и не флуоресцировавших жёлтых пигментов, которые Цвет назвал ксантофилами. С помощью аналогичного способа Цвет выделил фукоксантины из водорослей и еще один вид хлорофилла, который сейчас мы знаем как хлорофилл С.



Сложно сказать, когда Цвету пришла идея перейти от перемешивания растительных экстрактов с адсорбентами и последующей обработки этих адсорбентов растворителями к колонке, заполненной адсорбентами и промываемой растворителем. Сложно сказать, был ли Цвет в курсе экспериментов Фридриха Фердинанда Рунге, а затем Кристиана Шонбейна с капиллярными явлениями. В 1906 году Цвет опубликовал две свои программные статьи «Физико-химические исследования хлорофилла. Адсорбция» (*Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd. 24, S. 235-244*) и «Адсорбционный анализ и хроматографический метод. Применение к химии хлорофилла» (*Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd. 24, S. 384-393*), в которых описал новый метод разделения. В статьях говорилось, что растительный экстракт заливается в колонку, набитую сухим карбонатом кальция, а потом колонка промывалась растворителем, подаваемым через верх колонки. То, что наблюдалось, казалось удивительным:

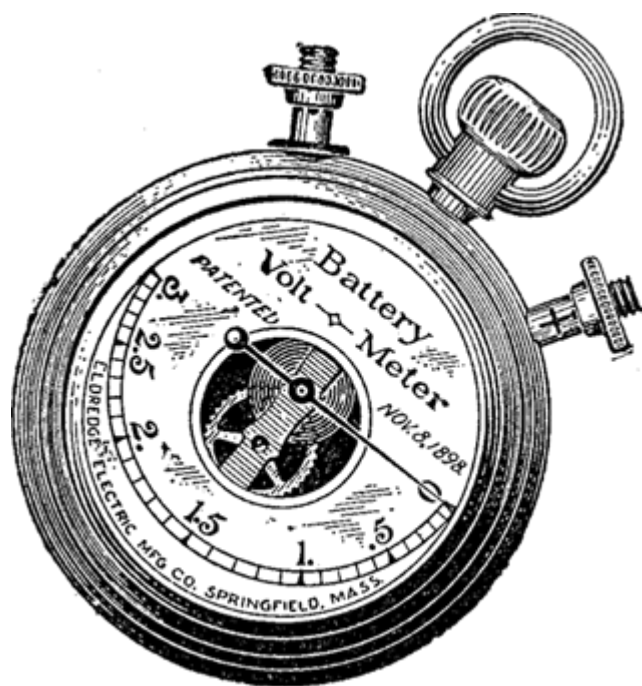
«Пигменты располагались серией окрашенных зон... среди которых более прочно адсорбируемые пигменты оставались вверху колонны, а менее адсорбируемые – проходили её с большей скоростью».



Цвет назвал метод разделения «хроматографией», став тем самым вторым ученым, фамилия которого не исключает возможности того, что он назвал свое открытие в честь себя (хромато – по-гречески «цвет»). Первым химиком, которого можно заподозрить в присвоении открытию своего имени, был француз Поль Эмиль Лекок де Буабодран, первооткрыватель галлия. Галлий по латыни – и Франция, и петух, а Лекок – петух, но уже по-французски. Ну, что сказать – повезло Цвету и де Буабодрану с фамилиями. Цвет считал, что его метод может иметь более широкое применение, чем разделение растительных пигментов. В более поздней статье он продолжил работать над модификацией метода, пытаясь подобрать «идеальные адсорбенты», испытывая несколько десятков материалов. Ещё в более поздних работах Цвет описал существование двух разных хлорофиллов (а и b) и четырёх ксантофиллов.

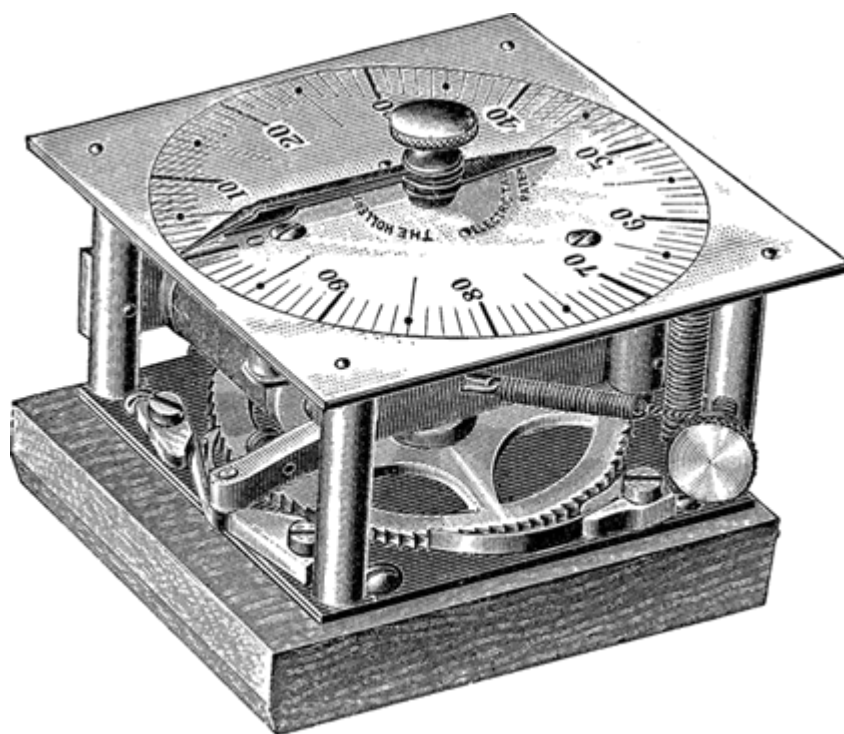
Работу Цвета критиковали многие коллеги и эксперты. Так, еще один специалист по химии хлорофилла Леон Павел Мархлевский многократно пытался упрекнуть Цвета в том, что сами основы хроматографии не имеют научного смысла, сам по себе метод, предложенный Цветом, неправильный, результаты невоспроизводимы и вообще, скорее всего, это артефакты – хлорофилл, по мнению пана Мархлевского, мог быть только один. Но Цвет стоял на своём и продолжал работу, выявляя связи и взаимоотношения между различными типами хлорофилла. Параллельно работам Цвета немецкий химик Рихард Мартин Вильштеттер, получивший в 1915 году Нобелевскую премию по химии «за исследования красящих веществ растительного мира, особенно хлорофилла», тоже не уверенный в методике Цвета, проводил свои эксперименты по старинке, используя большое количество растворителей для экстракции. Цвет, проанализировав работы немецкого коллеги и используя хроматографию для разделения, обнаружил в них некоторые неточности, которые Вильштеттер учёл в своей работе, что, возможно, и позволило получить ему Премию. Методически же это означало, что хроматография – метод воспроизводимый, результаты, которые получены с помощью хроматографии, правильны и вполне научны (научная база различных видов хроматографии была создана позже, фактически в работах другого Нобелевского лауреата – Ирвина Лэнгмюра, изучавшего процессы адсорбции). В 1918 году Вильштеттер, пользуясь правом Нобелевского лауреата (из-за Первой мировой войны получить премию и прочитать Нобелевскую лекцию Вильштеттер смог только в 1920 году), выдвинул Цвета на Нобелевскую премию именно за создание метода хроматографии, но в том году Премию получил разработавший технологию промышленного производства аммиака соотечественник Вильштеера – Фриц Габер. После этого решения на Нобелевский комитет

посыпались гневные письма, а в прессе стали появляться разгромные статьи, в основном от учёных из Франции, Бельгии и Британии. Нобелевская премия 1918 года была предметом столь оживлённых дебатов не из-за того, что она не досталась Цвету, а из-за личности Габера: кроме разработки метода синтеза аммиака Фриц Габер разработал основные принципы химической войны, и именно он руководил первой газобаллонной атакой во время Второй Битвы при Ипре 22 апреля 1915 года (кстати, помогали ему в этом будущие Нобелевские лауреаты Джеймс Франк, Густав Герц и Отто Ган, а с другой стороны линии фронта противодействовать химическому оружию пытался не только британец Холдейн, но и уже ставший Нобелевским лауреатом француз Виктор Гриньяр). В 1919 году Михаил Цвет умер под Воронежем, куда его с другими сотрудниками Варшавского университета эвакуировали с началом Первой мировой войны. По одной версии, он умер от голода, по другой – из-за осложнения после операции. На его могиле в 1992 году было установлено надгробие с надписью: «Ему было дано открыть хроматографию, разделяющую молекулы, объединяющую людей». Несмотря на то, что хроматография помогла разобраться с пигментами, как химический метод она стала применяться только с 1930-х годов, когда наконец стало понятно, как она работает. Возможно, это произошло из-за того, что учёный, разработавший самый ценный метод разделения смесей, который используется в самых разных химиях – от органической химии до химической криминалистики, – всегда считал себя простым ботаником и представлялся как ботаник.



1912. Реактив Гриньяра

В августе 1914 года миллионы мужчин в Европе были поставлены под ружьё. Среди них оказался 43-летний профессор, получивший в 1912 году Нобелевскую премию по химии.

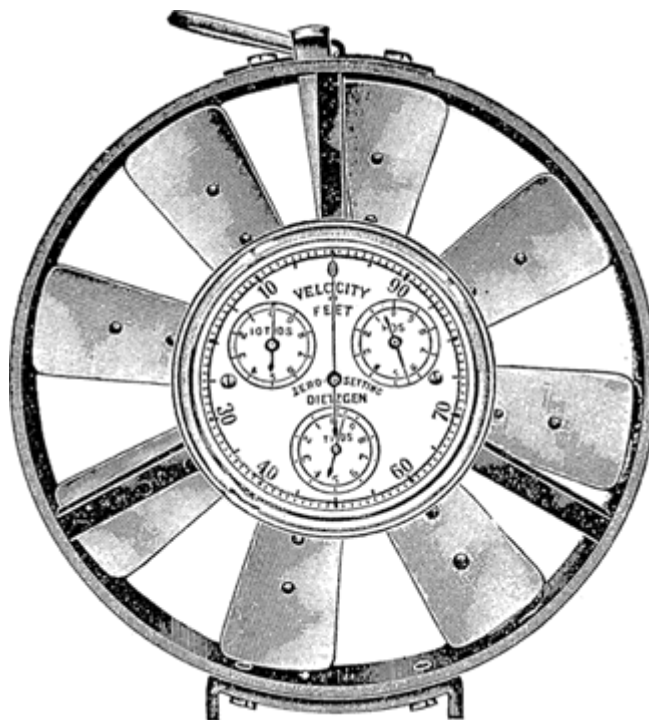


Вероятно, спустя сто с лишним лет после египетского похода Наполеона военное руководство Французской республики успело забыть завещанные тогда ещё консулом Бонапартом правила особого отношения к людям науки и транспортным средствам: «Армию в каре, ослов и учёных – на середину», и первые месяцы Великой войны капрал Виктор Гриньяр нёс караульную службу в Нормандии. Через несколько месяцев стало ясно, что химик с мировым именем и столь высокой квалификацией может принести больше пользы в тылу, чем на фронте. Гриньяра отозвали из пехоты в Париж, где он сначала консультировал военных и промышленников, налаживая более эффективное производство тринитротолуола, а после газобаллонной атаки, подготовленной и осуществлённой под руководством Фрица Габера, разрабатывал способы защиты от химического оружия. Все химики-органики, бесспорно, знают Гриньяра как «человека и реактив» – реактив Гриньяра до сих пор активно применяется в синтезе органических и элементоорганических соединений.

Франсуа Огюст Виктор Гриньяр родился в 1871 году во французском портовом городе Шербур. Его отец сначала занимался шитьём парусов, затем стал руководителем бригады докеров. Виктор Гриньяр успешно учился в школе, что позволило ему в 1889 году поступить в местный педагогический колледж. Когда через два года колледж закрылся, Гриньяр решил продолжить своё образование в Лионском университете. Но что-то пошло не так, какие-то курсы оказались сложными, и, не сдав экзамены, Гриньяр отправился туда, куда и сейчас отправляется большинство студентов мужского пола – служить по призыву. Через год, в 1893 году, демобилизовавшись в чине капрала, Гриньяр вернулся в Лион и доучился в университете. До армейской службы любимым предметом Гриньяра была математика, но после возвращения в университет под влиянием друга он стал уделять больше внимания химии – предмету, который привлекал его все больше и больше. Успехи Виктора в химии привели к тому, что в 1894 году ему было предложено место младшего ассистента в университетской лаборатории. Работодатели настаивали на том, чтобы он продолжал образование, повышая квалификацию и проводя научные исследования. В 1901 году Гриньяр успешно защитил диссертацию, в которой описывались магнийорганические соединения.

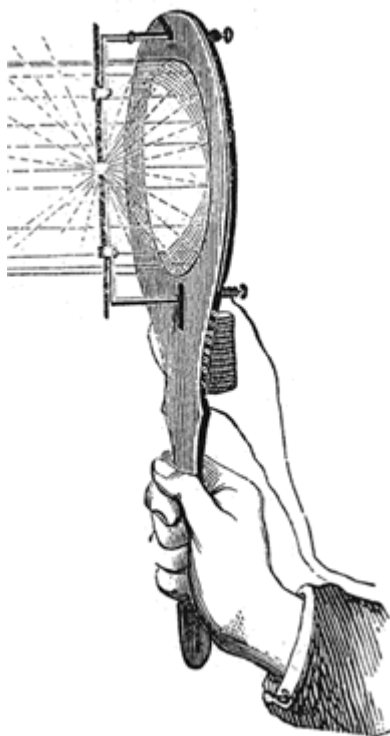
К тому времени металлоорганические соединения привлекали и одновременно пугали химиков на протяжении нескольких десятилетий. В 1848 году Эдуард Франкланд нагревал этилийодид с цинком в запаянной посуде и получил вещество, формулу которого, как оказалось позднее, можно было записать как C_2H_5ZnI . Вскоре после этого он получил метильный аналог – CH_3ZnI . Как вскоре оказалось, полученные соединения отличались высокой реакционной

способностью. Как описывал Франкланд, когда он промывал ампулу, содержащую небольшое количество полученного соединения, эти остатки «...вспыхнули сине-зелёным пламенем, высотой в несколько футов, а лаборатория наполнилась отвратительным запахом.



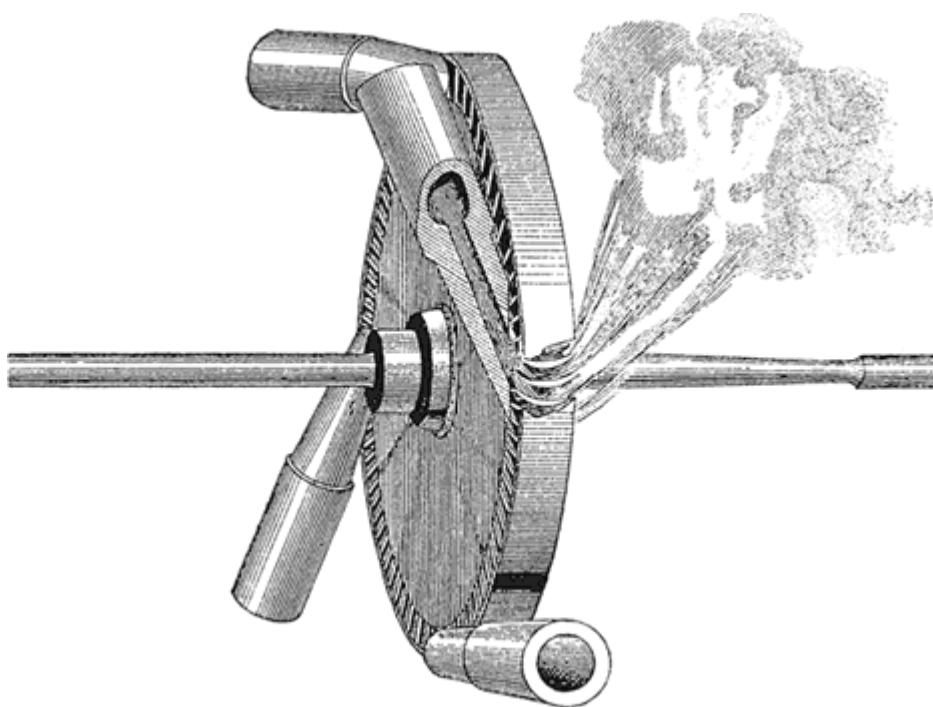
Учитель Франкланда, Роберт Бунзен, даже опасался, что его ученик получил смертельное отравление, но, к счастью, Франкланд выжил. Позже Франкланд (и другие) получили еще немало цинкорганических соединений, которые применялись в качестве промежуточных веществ в органическом синтезе. К несчастью, обнаруженными реакциями было сложно управлять, и выход целевых продуктов зачастую был очень низок. Последующие попытки использовать в органическом синтезе другие металлы – ртуть, медь, натрий и калий протекали с разной степенью успеха.

В 1898 году наставник Гриньяра в Лионском университете Филипп Антуан Барбье попытался использовать магнийорганическое соединение в синтезе, в котором цинкорганика оказалась неэффективной. Как и цинксоодержащие аналоги, органические производные магния активно реагировали с кислородом воздуха или водой. Для защиты от факторов, которые могли бы разрушить металлоорганические соединения, Барбье использовал реагенты, взвешенные в безводном диэтиловом эфире, испарявшемся достаточно интенсивно, за счет чего понижалась концентрация кислорода и паров воды над реакционной смесью. Строго говоря, применение эфира не было инновационной идеей Барбье – этот растворитель иногда использовал Франкланд для работы с цинкорганическими соединениями. С помощью безводного эфира Барбье смог превратить кетон, содержащий восемь атомов углерода в третичный спирт с девятью атомами углерода – для этого он действовал на октанон-2 йодметаном и металлическим магнием с последующей обработкой реакционной смеси водой. Реакция протекала по плану, но выход целевого продукта не был высоким. Все попытки Барбье использовать магний и его производные для применения к общему методу синтеза органических соединений не приводили к желаемым результатам. В какой-то момент магниевая тема Барбье наскучила и, опубликовав некоторые из своих предварительных наблюдений, он предложил распутать загадку своему аспиранту Виктору Гриньяру в качестве темы диссертационной работы.

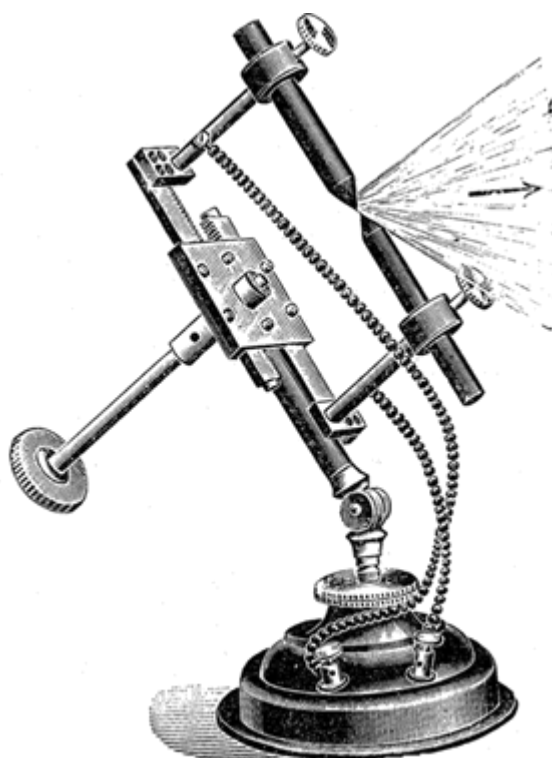


Когда Гриньяр начал воспроизводить эксперименты патрона, он столкнулся с теми же трудностями и проблемами, что и Барбье. Так бы эта история и закончилась ничем, и открытие полезных свойств магнийорганических соединений было бы отложено на неопределённое время, но Гриньяру пришла в голову здравая мысль – не смешивать все реагенты сразу в одну кучу, а проводить синтез поэтапно. На первой стадии Гриньяр решил медленно и осторожно прибавлять раствор алкилгалогенида в диэтиловом эфире к металлическому магнию, погружённому в эфир. Вещества прореагировали с образованием алкилмагнийгалогенида, магнийорганического вещества, которое впоследствии стали называть «реактивом Гриньяра» или просто «гриньяром». От воздействия атмосферы магнийорганическое соединение защищала шапка паров эфира, а для предотвращения испарения эфира Гриньяр использовал обратный холодильник, который охлаждал пары эфира – они конденсировались и попадали обратно в колбу с реакционной смесью.

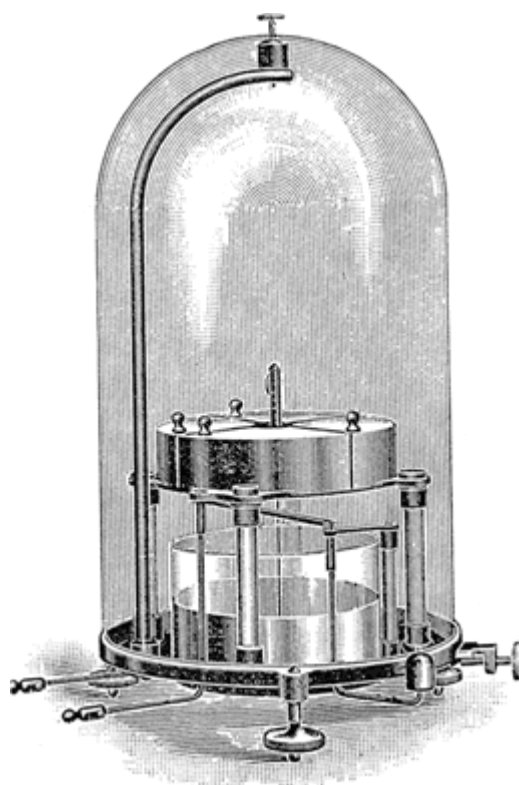
Используя все предосторожности (строго говоря, они были предосторожностями для Гриньяра, а для современных химиков – обычная методология проведения эксперимента) Гриньяр получил более десятка алкил- и арилмагнийгалогенидов $R - Mg - X$, которые, будучи в эфире, сохраняли устойчивость, но при этом могли использоваться в дальнейших реакциях. Постепенное приливание полученных эфирных растворов к органическим соединениям с подходящими функциональными группами с последующей обработкой продуктов реакции водой или разбавленным раствором соляной кислоты позволяло получать большое количество полезных синтетических продуктов. Казалось, что найден общий подход к главной цели органического синтеза – введение в органическую молекулу новых связей $C - C$. Некоторые из реакций протекали со значительным выделением теплоты. Поэтому колбу, в которой протекал процесс, необходимо было охлаждать в ледяной бане. Другие, напротив, требовали осторожного нагревания или применения катализатора. Гриньяр выяснил, что растворитель играет важную роль в процессе и предположил, что молекула органилмагнийгалогенида связывается с одной или несколькими молекулами диэтилового эфира. Более поздние исследования доказали правоту Гриньяра, и комплекс, в котором две молекулы эфира связываются с магнием реактива Гриньяра с помощью неподелённых электронных пар кислорода, был выделен и изучен уже современными методами.



Значение открытия Гриньяра было оценено – многие химики сразу начали пользоваться разработанным им процессом. За пять лет после опубликования работ Гриньяра к 1907 году ссылки на них можно было обнаружить в пяти сотнях научных работ, что и сейчас является замечательным показателем цитируемости, а по тем временам – так это вообще было колоссально. Французская Академия наук наградила Гриньяра моделью Бертло, его карьера резко пошла вверх, и в 1910 году, поработав профессором в университетах Безансона и Лиона, Гриньяр принял предложение возглавить кафедру органической химии в Университете Нанси. В 1910 году Гриньяр женился на Августине Мари Булан, в 1911 году у них родился первенец, который впоследствии тоже стал химиком. Десятилетие после своего открытия Гриньяр посвятил изучению синтетического потенциала магнийорганических соединений, устанавливая, каким образом они реагируют с известными в то время органическими соединениями, и получая новые продукты. Также Гриньяру были интересны соединения терпенового ряда, часть которых он синтезировал (некоторые – с Барбье).

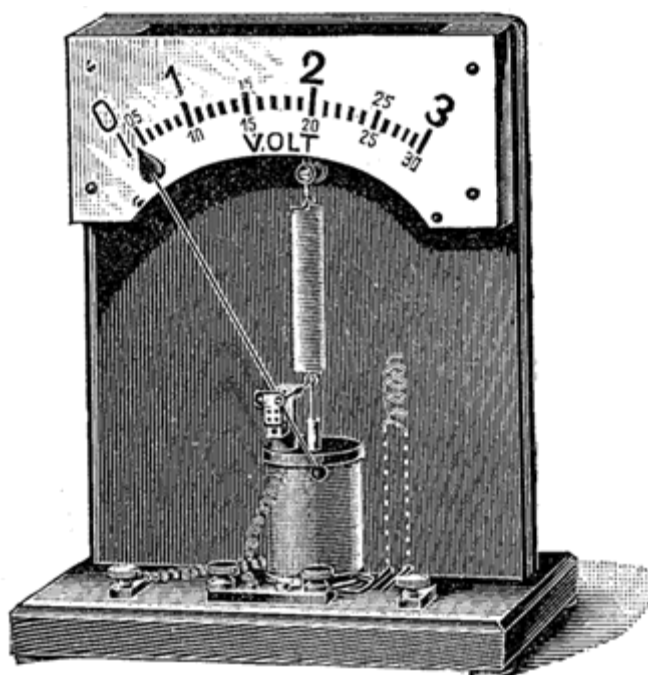


В 1912 году Гриньяр поделил Нобелевскую премию по химии со своим соотечественником Полем Сабатье, который первым разработал методы применения никелевых и платиновых катализаторов для гидрирования (присоединения водорода) органических молекул. Многие (включая самого Гриньяра) полагали, что логичнее и честнее было бы в один год наградить Гриньяра и Барбье, а в другой – Сабатье и его соавтора Жан-Батиста Сендерена. Тем не менее, решение Нобелевского комитета можно оспаривать только кулуарно, но не официально, и Гриньяр с Сабатье получили Премию «...за существенное развитие органической химии...». Произнося Нобелевскую лекцию, Гриньяр упомянул Барбье, указав, что он находится в вечном долгу у «своего шефа».



В своей лекции Гриньяр подробно расписал путь, который привёл его к открытию и рассказал о возможностях, которые появились в органической химии благодаря магниорганическим соединениям. В заключении он указал, что еще многое предстоит выяснить, закончив лекцию вопросом: «Можно ли исключать, что магний со своей экстраординарной способностью адаптироваться ко многим молекулам способен играть важную роль в синтезе органических веществ, которые синтезируются в природных объектах?». Фактически, он прокомментировал свежие открытия Ричарда Вильштеера, обнаружившего, что магний входит в состав хлорофилла, отвечающего за фотосинтез, отметив следующее: «... вполне возможно, что поглощение углекислого газа хлорофиллом может протекать также, как идет взаимодействие углекислого газа с органилмагнийгалогенидом, хотя окружение хлорофилла в листе отличается от диэтилового эфира, то, как приспосабливается магний к изменению окружающей среды – задача будущих исследований!»

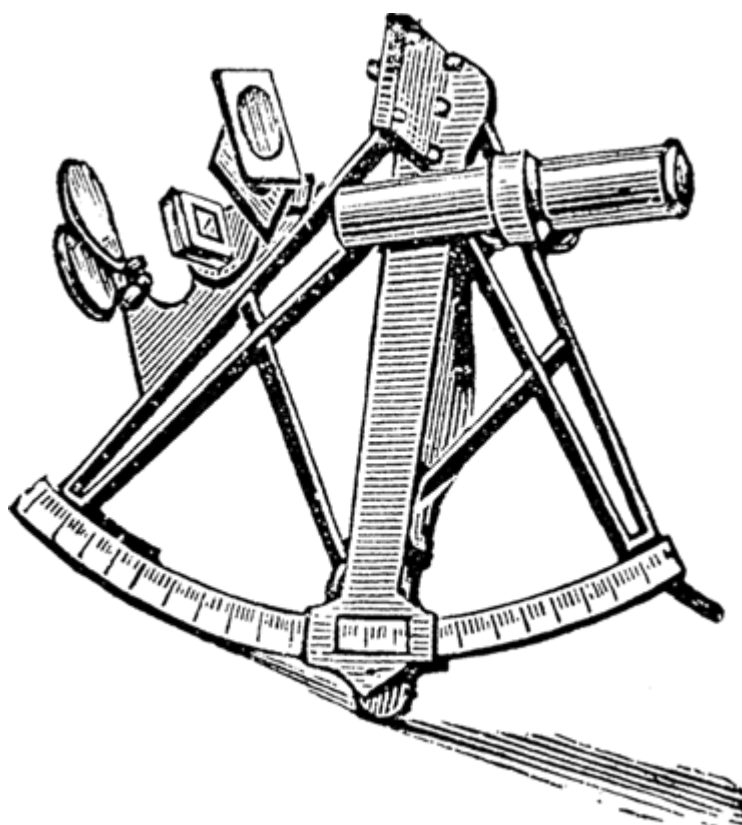
К сожалению, будущие исследования Гриньяра, Вильштеера, как и обычные дела миллионов жителей Европы прервались в августе 1914 года с началом Великой войны и всеобщей мобилизации. После нескольких месяцев службы в пехоте в чине капрала Нобелевский лауреат Гриньяр был переведён в исследовательский отдел Министерства обороны, его первым заданием была разработка промышленного метода производства взрывчатых веществ. Предвоенных запасов тринитротолуола, которыми обладала Французская Республика, не хватало для производства тринитротолуола (тротила), который требовался военным все в больших и больших количествах. Гриньяру удалось решить проблему и предложить способ производства, благодаря которому французская армия перестала испытывать нужду в боеприпасах. Когда в 1915 году на Западном фронте Германия впервые применила боевые отравляющие вещества, навыки Гриньяра оказались востребованы и там. Первоначально Гриньяр с коллегами установили, какими же конкретно газами воспользовалась кайзеровская армия, и разработали antidotes от химического оружия. Ну а затем – *a la guerre com a la guerre* – Гриньяр начал разработку методов производства французских удушливых газов для нанесения ответного удара.



После вступления в Первую мировую войну США Гриньяр направился через Атлантику к американским союзникам в составе дипломатической делегации. К Компьенскому перемирию и прекращению боевых действий в 1918 году Гриньяр уже стал одним из главных научных консультантов французской армии. Этот вид деятельности его не привлекал, и в 1919 году он бросил государственную службу и возобновил научную работу и преподавание, вернувшись в Лион на кафедру к своему «шефу» Барбье, которого вскоре он заменил на должности заведующего кафедрой. Несмотря на необходимость административной работы, Гриньяр продолжил вести научные исследования, многие из которых он просто не успел довести до конца. В 1935 году Гриньяр умер, но многие его идеи стали развивать ученики, и последняя работа, в которой Гриньяр числился почетным соавтором, была издана в 1953 году.

С момента открытия реакции и реактива Гриньяра прошло более ста лет, и всё это время открытие Гриньяра остаётся важным инструментом органического синтеза, хотя некоторые подходы со временем, конечно, были модифицированы. Так, например, из-за огнеопасности диэтилового эфира, из-за его низкой температуры кипения вместо него по возможности стараются применять циклический эфир – тетрагидрофуран $(\text{CH}_2)_4\text{O}$. Применение этого растворителя позволяет, как понизить вероятность случайного возгорания реакционной смеси, так и проводить реакции при более высоких температурах – для получения некоторых видов реактива Гриньяра температуры кипения эфира (34.5°C) не хватает. Реактив Гриньяра и реакция Гриньяра тот случай, когда работа, когда-то начинавшаяся как исключительно теоретическая, стала незаменимой для практики и, тем самым, оказывает огромное влияние на общество. Маленький пример: с помощью реактива Гриньяра в промышленности получают разработанный в 1960-х годах противораковый препарат «Тамоксифен», который, по некоторым оценкам ВОЗ, к нашему времени спас жизни 500000 людей. Какой же вывод напрашивается из истории с открытиями Гриньяра? Наверное, такой, что учебным и исследовательским заведениям не стоит бросать все свои силы и энергию на столь популярную ныне «инноватику» – проекты, результаты которых должны приносить практическую пользу через год-два. В истории химии и других наук было немало случаев, когда фундаментальное открытие становилось практическим приложением через несколько десятков лет.

Касательно Гриньяра – скорее всего, если бы он смог увидеть, где применяется его открытие сейчас, через столетие после награждения Нобелевской премией, он был бы доволен.



1913. Комплексы Вернера

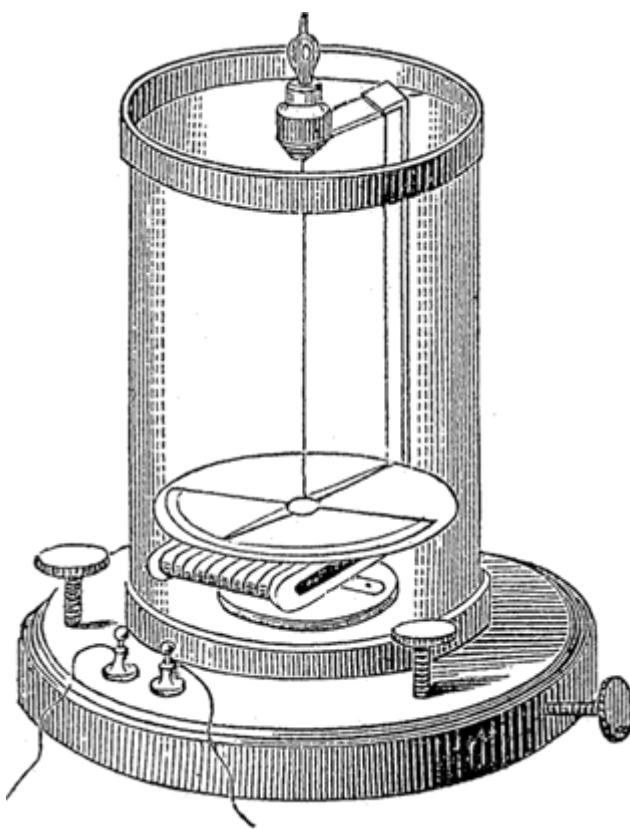
В 1913 году Нобелевская Премия по химии была присуждена Альфреду Вернеру «...в знак признания его работ о природе атомов в молекулах...», причём все открытия Вернера были сделаны в области неорганической химии.



В те времена это было несколько удивительно. Нобелевские премии до этого преимущественно выигрывали химики органики – Эмиль Фишер (1902), Виктор Гриньяр и Пол

Сабатье (1912), специалисты по физической химии – Сванте Аррениус (1903), Вильгельм Освальд (1909). Две Нобелевские премии по химии начала XX века так вообще отошли физикам – Эрнсту Резерфорду (1908) и Мари Кюри (1911) за их вклад в изучение радиоактивности и строения атома. Неорганическая химия к тому времени казалась *studuerunt terrae latitudinem et longitudinem* (землѐй, изученной вдоль и поперѐк), и даже преданный неорганической химии Анри Муассан получил Премию не столько за выделение фтора, сколько за изобретение электродуговой печи – в большей степени за химическую технологию. Именно поэтому в 1913 году триумф неорганической химии дал надежду химикам-неорганикам, что настала их очередь. Но надежда была обманчивой: если не считать Нобелевскую Премию Фрица Габера, полученную в 1918 году за технологию синтеза аммиака (которая может быть отнесена и к неорганической химии, и к химической технологии), следующая Нобелевская Премия по химии, которую можно связать с неорганической химией, была присуждена в 1973 году Эрнсту Фишеру и Джеффри Уилкинсону (но опять же, поскольку они поделили награду за работы в области металлоорганической химии, их премию можно считать достижением и неорганической, и органической химии).

Конечно, химикам-неорганикам может показаться обидным тот факт, что с определённого момента их специализация превратилась в «химическую падчерицу». Однако это же и подчеркивает значение достижений Вернера, который начал искать объяснения, позволяющие установить незначительные различия свойств соединений, которым в рамках классической химии не придавалось особого значения. Закончилось же всё это тем, что работы Вернера стали революционными для понимания того, как атомы могут комбинироваться между собой с образованием более сложных соединений, отличающихся от веществ с ковалентными и ионными связями, известными к тому времени. Лишь немногим химикам, независимо от специализации, удавалось оказать столь значительное влияние на концепции химии.

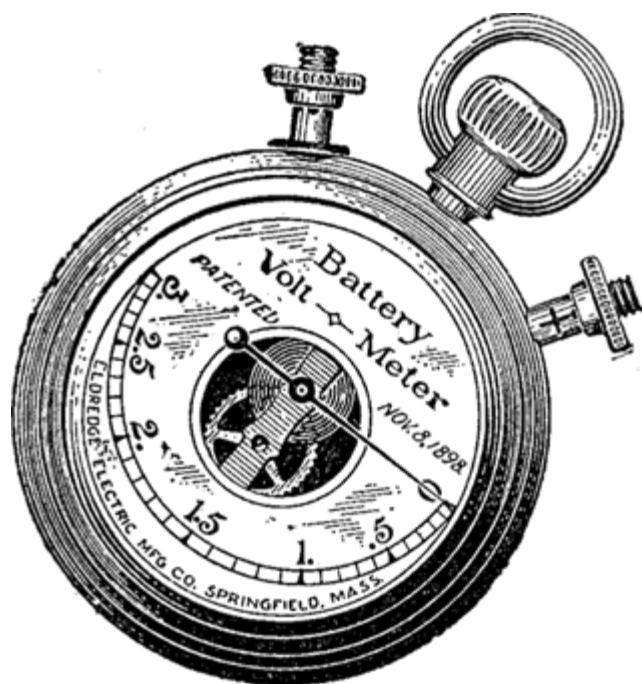


Альфред Вернер родился в 1866 году во французском городе Мюлузе, расположенном в провинции Эльзас. В 1871 году в результате франко-прусской войны Вернеры стали подданными Германии, а их город стал называться Мюльхаузен. В отличие от многих соотечественников,

переехавших из отошедших кайзеру Вильгельму Эльзаса и Лотарингии во Францию, Вернеры остались на месте, и, хотя Вернер в большей степени ассоциировал себя с французской, а не с немецкой культурой, до своего окончательного переезда в Швейцарию он успел пройти обучение и во Франции, и в Германии. Вскоре после смерти Вернера в ноябре 1919 года вступивший в силу Версальский договор вернул Эльзас и Лотарингию Франции.

Путь, который привёл Вернера к Нобелевской Премии, был не самым простым, и его нельзя было назвать стандартной историей успеха. С 1878 по 1885 год Альфред Вернер учился в техническом училище, выбрав это образование под влиянием своего отца, который выполнял токарные и слесарные работы. В училище Вернера-младшего заинтересовала химия, заинтересовала до такой степени, что он не только стал экспериментировать на кухне, но и увлёк химией Вернера-старшего. Интерес к химии не потерялся после лекций по химии, которые Вернеру пришлось слушать во время воинской службы по призыву, и, демобилизовавшись в 1886 году, он поступил в Цюрихский политехнический институт, где стал изучать основы химической технологии. Биографы Вернера считают, что он выбрал Швейцарию в качестве страны обучения из-за того, что диалект, на котором разговаривали в Цюрихе – *Zür-Dütsche* – был похож на франко-немецкий диалект Эльзаса, и Вернер, по сути дела, не менял свою языковую среду. Как бы то ни было, условия в Цюрихе пришлись ему по душе, и, окончив институт в 1889 году, он остался в нём в должности лаборанта, попутно выполняя научную работу под руководством немецкого химика-органика Артура Ганча.

В 1890 году Вернер получил степень доктора. В том же году наиболее важные результаты его работы, посвящённой стереохимии органических соединений азота, были опубликованы под авторством Вернера и Ганча. Статья стала предметом бурных научных дискуссий, но, в конечном итоге, наработки Вернера стали рассматриваться как обоснованное расширение положений теории стереохимии, впервые изложенной в 1870-х годах в работах Якоба Вант-Гоффа и Жозефа Ле Белля. Вант-Гофф и Ле Бель показали, что оптическая изомерия многих органических соединений проявляется, когда в их составе имеется атом углерода, связанный с четырьмя различными функциональными группами. В их модели каждая из таких групп находилась в углу тетраэдра, в центре масс которого находился атом углерода. Вернер применил эту же логику к производным трёхвалентного азота, разместив заместители в трёх вершинах тетраэдра, а сам атом азота в его четвёртой вершине. Такое объяснение достаточно элегантно объясняло причины оптической изомерии, демонстрировавшейся некоторыми азотсодержащими соединениями. Публикация принесла Вернеру известность и определённый вес в научном мире, но не помогла ему в поисках работы. Он провёл несколько месяцев в Париже, работая в лаборатории Марселена Бертло, после чего получил в Цюрихе ещё одну учёную степень – *habilitationsschritte* (свидетельство о хабилитации), необходимую для права преподавания в высших учебных заведениях. Таким образом, с 1892 года Вернер получил должность приват-доцента в Цюрихском политехническом университете. Как и в других университетах с немецкой системой должностей и званий приват-доцент имел право преподавать студентам, но жалованья от высшего учебного заведения не получал.

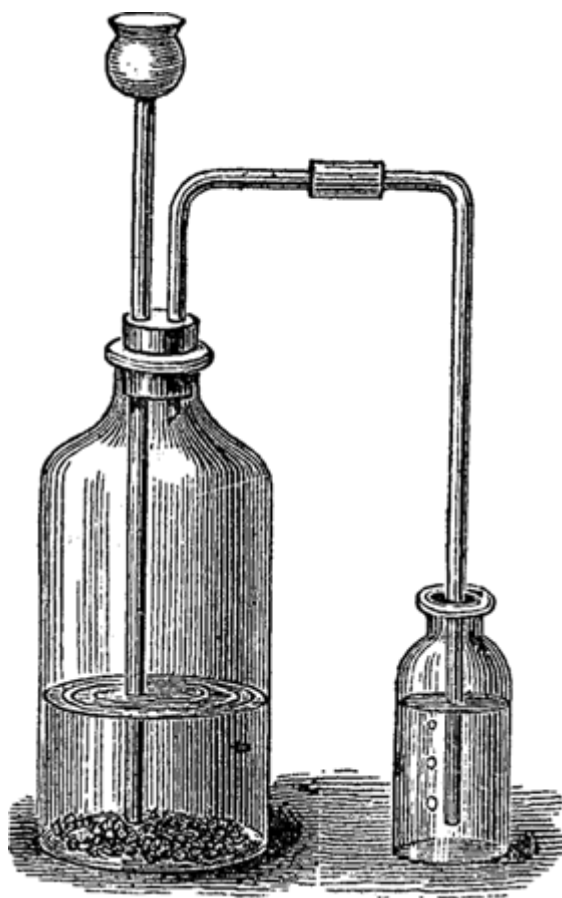


После года работы приват-доцентом Вернеру начало везти с академической карьерой – в 1893 году он стал доцентом (уже с жалованьем от вуза) Цюрихского университета, а двумя годами позже – профессором этого же университета. В том же 1895 году он женился на гражданке Швейцарии Эмме Гайскер и принял швейцарское подданство. Несмотря на многочисленные приглашения от университетов Германии и Франции, он до конца жизни оставался в Цюрихе, постепенно укрепляя свой авторитет в мире науки. Смена гражданства привела к тому, что Вернер стал первым швейцарским химиком, которому присудили Нобелевскую премию по химии (всего, включая Вернера, их три: в 2002 году Нобелевская Премия была присуждена Курту Вютриху, а в 2017 году одним из лауреатов Нобелевской Премии по химии стал Жак Дюбоше). Следует отметить, что Вернер проводил время не только в лаборатории, он вёл очень активную общественную жизнь, любил играть в шахматы, карты, бильярд.



Основы теории Вернера входили в ту же работу, которую он готовил к хабилитации, но за то время, которое он провел в должности приват-доцента, Вернер развил тезисы, изложенные в *habilitationsschrifte*, и создал более полную и тщательно оформленную теорию. Первоначально его идеи были опубликованы в 1893 году в малоизвестном научном журнале с низким рейтингом и привлекли мало внимания. Тем не менее, дальнейшее развитие теории, новые публикации и попытки Вернера понять природу нового типа химических соединений в конечном итоге привели к полному пересмотру существовавших в те времена представлений о валентности.

Когда Вернер только начинал свои исследования, проблема того, как следует описывать элементы, обладающие переменной валентностью, уже длительное время была предметом жарких научных дискуссий. Некоторые химики принимали переменную валентность как данность, другие предполагали, что низшая валентность химического элемента является его фундаментальной характеристикой, предлагая для случаев с высокими валентностями существование молекулярных соединений. Например, пентахлоридфосфора PCl_5 зачастую отображался как $\text{PCl}_3 \times \text{Cl}_2$. Встречались и те химики, которые считали, что каждый химический элемент может обладать только одним валентным состоянием и предлагали для соединений ещё более сложные формулы. К несчастью, молекулярные веса, определённые различными методами, не всегда совпадали с такими формулами. Особенно проблемы валентности и молекулярной структуры были актуальны для изучения окрашенных неорганических соединений – если цвет органических веществ можно было объяснить, привлекая концепцию хромофоров, хромогенов и ауксохромов, предложенную Виттом, то понять, почему, например, вещества, образованные кобальтом, аммиаком и различными кислотными остатками, обладали разной окраской, было невозможно. Впервые обнаруженные в конце XVIII века эти цветные неорганические соединения изучались многими исследователями, особенно французом Эдмоном Фреми.



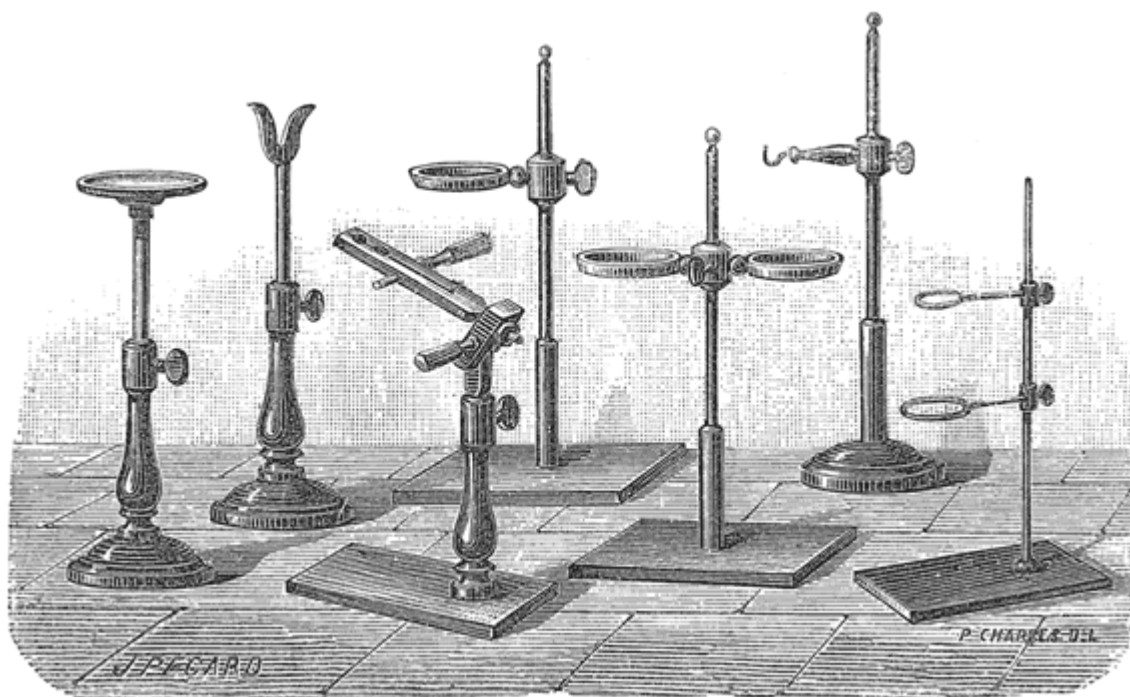
Шведский химик Кристиан Бломстранд и датчанин Софус Йогерсен предполагали, что такие соединения обладают длинноцепочечной структурой. Так, вещество, которое мы сейчас знаем как хлорид гексааминокобальта (III) – $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, описывалось как цепочка линейно расположенных молекул аммиака. Вернер не соглашался со скандинавами, предполагая, что свойства подобного рода соединений можно объяснить, используя радикально иной тип химической структуры. По мнению Вернера, существовало два типа валентных связей, которые он называл первичной валентностью (*Hauptvalenz*) и вторичной валентностью (*Nebenvalenz*). Он предложил более привычную нам сейчас версию структуры – $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Вернер предполагал, что вторичные валентные связи, связывающие молекулы аммиака с атомом кобальта, отличались от первичных валентных связей, которые, как он предполагал, связывают комплекс кобальт-аммиак с радикалами хлора. В пользу своего предположения Вернер приводил результаты экспериментов, демонстрирующих отличие соединения $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ от похожего вещества, но обладающего несколько иным составом – $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$. Хотя общее количество атомов хлора в обоих веществах было одинаковым, обработка растворов первого и второго вещества значительным избытком нитрата серебра позволяло получить разное количество хлорида серебра – из второй структуры с серебром осаждалось только два из трех атомов хлора. Этот результат позволил Вернеру предположить, что в $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ один атом хлора связан непосредственно с атомом кобальта, и строение вещества можно записать как: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \times 2\text{Cl}^-$. Вернер также предположил, что, если заместить на атомы хлора ещё две молекулы аммиака, окружающие атом кобальта, хлорид-ионы из состава этого соединения уже не будут осаждаться ионами серебра.



Дальнейшее подтверждение верности идей Вернера было получено в результате многократных измерений электропроводности растворов производных кобальта с аммиаком и хлором, проведенных Вернером и его коллегами. Для растворов соединений, подобных $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, наблюдалась достаточно высокая проводимость, что подтверждало диссоциацию

этих соединений на ионы. Соединения, подобные $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$, в растворе, напротив, не проводили электрический ток. Аналогичные результаты были получены для соединений, в которых вместо кобальта использовался другой металл, хлорид был замещён другими кислотными остатками и т. д. Исследования показали, что в таких молекулах число групп, непосредственно находящихся у атома металла обычно было постоянным для каждого металла (для кобальта это число равнялось шести). Вернер назвал эту величину «координационным числом» иона металла, утверждая, что координационное число определяется некими силами, начинающими действовать, когда атомы или группы атомов попадают в некую сферу вокруг иона металла, заявляя, что эти силы отличаются от первичной валентности металла. Это заключение Вернер также подтвердил, вернувшись к тому орудию, которое освоил в подготовке диссертации – стереохимии. Он сделал заключение о том, что, если шесть групп атомов, окружающих металл, расположены в вершинах шестиугольника или призмы, соединение типа MA_4B_2 должно было бы существовать в виде трех изомерных форм, однако, если группировки А и В находятся в вершинах октаэдра, возможно существование только двух изомеров.

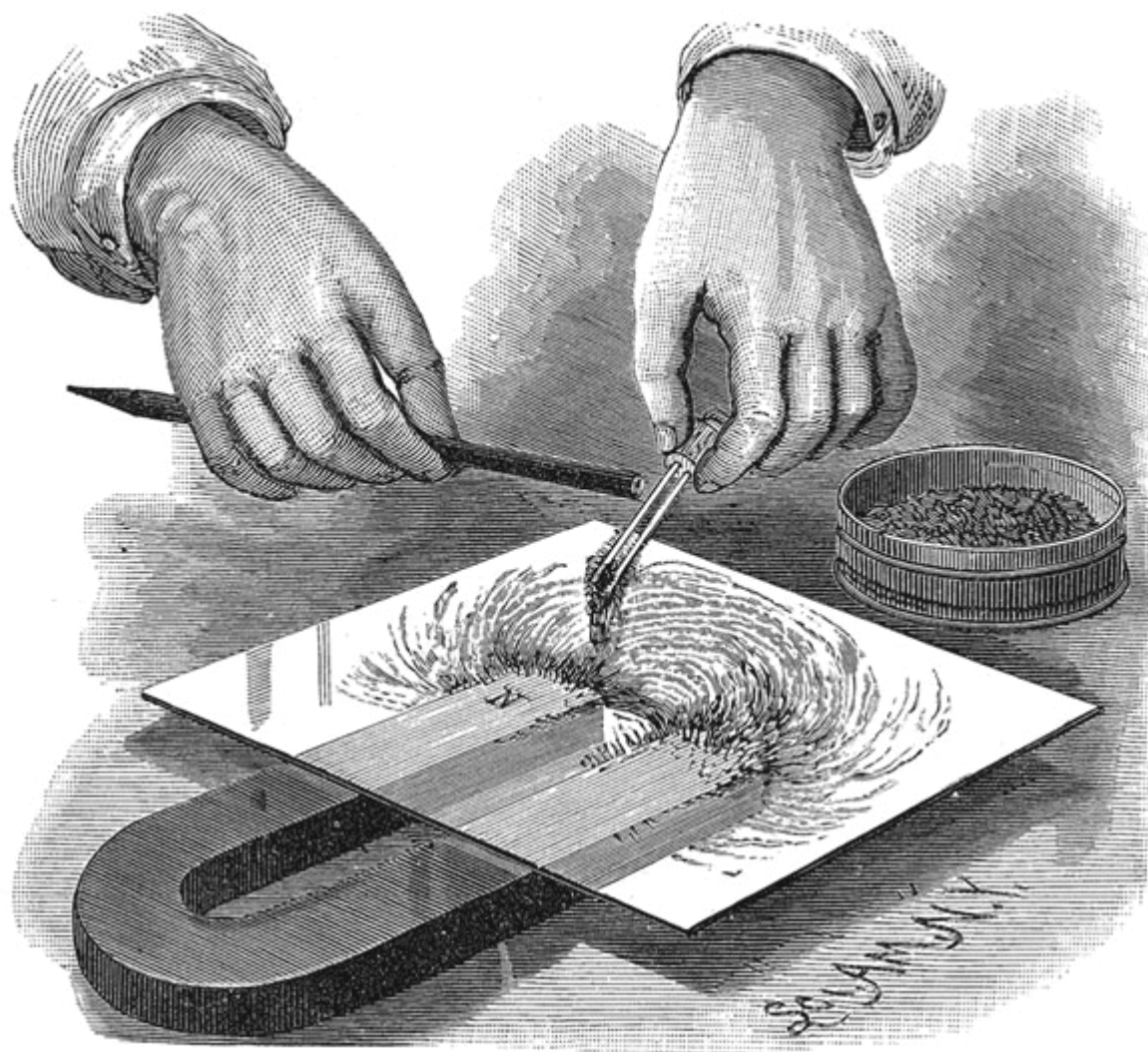
К 1907 году Вернер доказал, что все соединения типа MA_4B_2 существуют в виде двух изомерных форм. Полагая, что отсутствие доказательств существования третьего изомера нельзя в полной мере считать доказательством его отсутствия, он решил провести ещё одну, более надёжную проверку. В 1911 году Вернер получил доказательство своих предположений, используя способную связываться с металлом двумя концами молекулу – этилендиамин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Вещества, в которых две молекулы аммиака были замещены на одну молекулу этилендиамина, существовали только в виде двух, а не трёх изомеров. Эти результаты подтверждали предложенное ранее Вернером октаэдрическое расположение атомов и атомных групп вокруг атома кобальта, что еще раз убедило его в существовании «вторичных валентных связей» в ближайшем окружении иона металла. В более широком смысле такая двухуровневая концепция валентности, разработанная Вернером, объясняла некоторые явления и в других областях химии. Например, существование кристаллогидратов также можно было объяснить наличием вторичных валентных связей, связывающих металл в соли с атомами воды.



В Нобелевской речи, прочитанной в 1913 году, Вернер не смог объяснить, как образуются вторичные валентные связи, которые мы сейчас называем координационными или

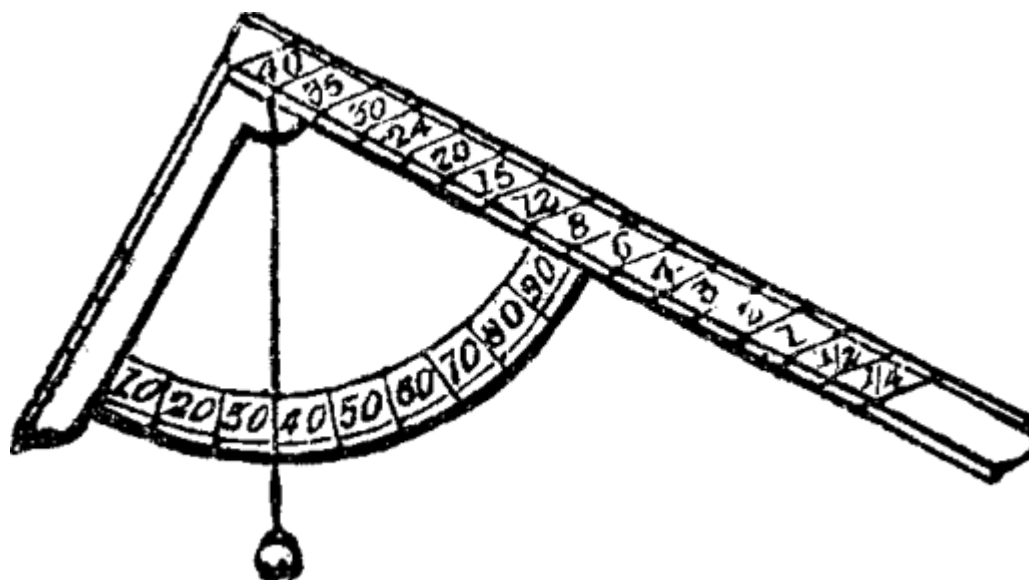
донорно-акцепторными: «Несмотря на обширные экспериментальные данные, накопленные к настоящему времени, мы не в состоянии точно охарактеризовать различие между первичным и вторичным типом валентности». Тем не менее, он предположил, что причиной образования обоих типов валентных связей было электростатическое притяжение, а различие определялось интенсивностью электрических явлений, лежащих за первым и вторым типом связей. Можно сказать, что, подготовив своих учеников и последователей к переходу к новому пониманию химических связей, сам Вернер так и не смог сделать шаг из химии XIX века в химию века двадцатого.

Через два года после получения Нобелевской Премии Вернеру пришлось оставить научные исследования и преподавание из-за обострения атеросклероза, который, в конце концов, и привел его к смерти в 1919 году. Вернера вспоминали как методичного, но осторожного учителя и наставника, который по возможности старался избегать поручать своим студентам и аспирантам слишком рискованные научные задачи. Тем не менее, он достаточно хорошо мотивировал своих учеников, и один из них – Пауль Каррер – в 1937 году сам стал лауреатом Нобелевской Премии по химии, разделив её с Уолтером Хоуорсом (премия была присуждена за работы в области исследования витаминов). Опубликованные Вернером работы воодушевляли не только его учеников, но и других химиков, лично с ним незнакомых, искать лучшее объяснение тому, как атомы связываются друг с другом. Первым значительным последователем Вернера был Гилберт Льюис, еще при жизни Вернера в 1916 году предположивший, что ковалентная химическая связь образуется за счёт общей пары электронов в противовес принятой тогда теории, что один из связанных атомов несёт положительный, другой отрицательный заряды. Льюис сформулировал идею, что завершённый внешний электронный слой содержит восемь электронов (хотя никогда не использовал термин «октет», известный сдающим ОГЭ и ЕГЭ школьникам как «октет Льюиса»), а также предложил обозначать электроны точками у символа элемента. Книга Льюиса «Валентность и структура атомов и молекул», опубликованная в 1923 году, надолго стала классическим учебником по теории химической связи. В предисловии к этой книге Льюис упоминал про свой неоплаченный долг перед Вернером, чья теория и чьи публикации стали стимулом для работ самого Льюиса. Теория валентных химических связей приобрела современные очертания после того, как идеи Льюиса развили Ирвин Лэнгмюр, Нэвил Сиджвик, Лайнус Полинг, Уильям Липскомб и многие другие, однако, фундамент нашего учения о валентности заложил именно Альфред Вернер.



1905-1992. Нобелевские «нелауреаты»

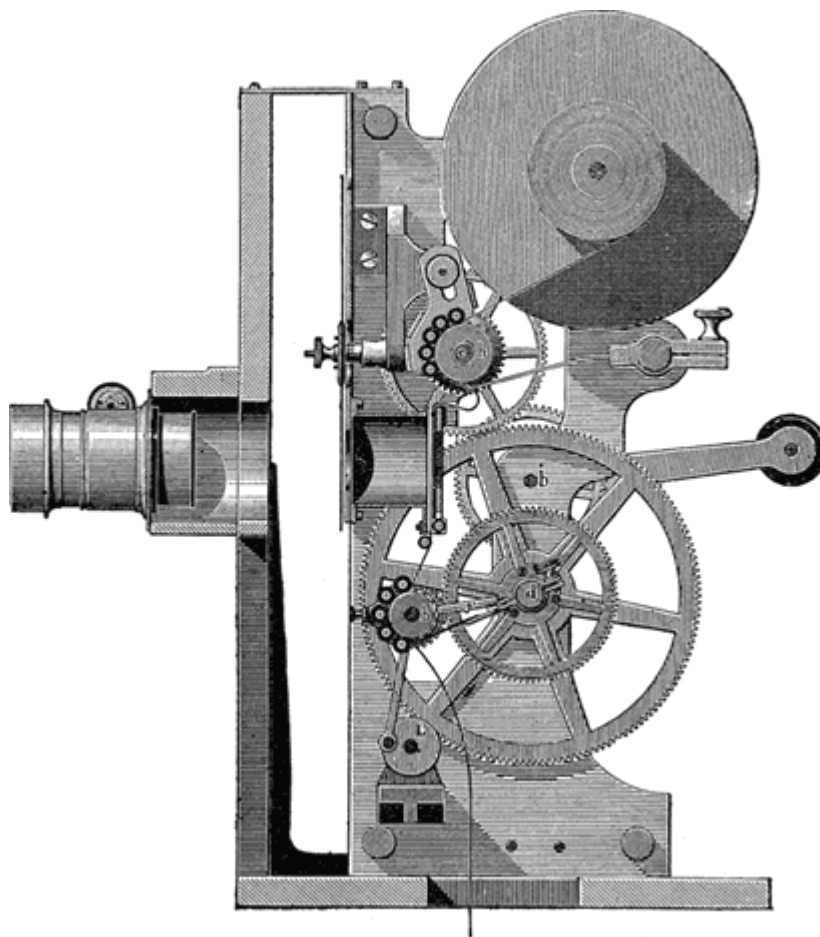
Первую Нобелевскую премию по химии получил в 1901 году Якоб Вант-Гофф, и с тех пор до 2017 года лауреаты Нобелевской Премии по химии объявлялись 109 раз. Премии в этой области получили 177 человек (Фредерик Сенгер заслужил эту награду дважды – в 1958 и 1980 годах). Некоторых нобелиатов-химиков, таких как Мари Кюри и Лайнус Полинг, знают практически все, других – только специалисты, работающие в узкоспецифических областях.



Увы, многих химиков XX века, сделавших выдающиеся открытия, так и не пригласили на декабрьский прием к его величеству королю Швеции, где вручают заветные медали с профилем Альберта Нобеля и Духом науки, срывающим вуаль с Духа природы. Причины разные: правила и ограничения, изложенные в завещании Нобеля, безвременные кончины, подковерная борьба и, в конце концов, просто недостаток удачи. Собственно говоря, все эти факторы и обсуждают каждый год: «А почему премию дали М., когда очевидно, что у Н. на нее больше прав...».

Здесь речь пойдет о химиках, которые, несмотря на свой вклад в науку, не получили Нобелевской премии. Упомянуть современников буду вовсе не из-за политкорректности, а просто потому, что пока ученый активно работает, надежда на получение Нобелевской премии у него остается.

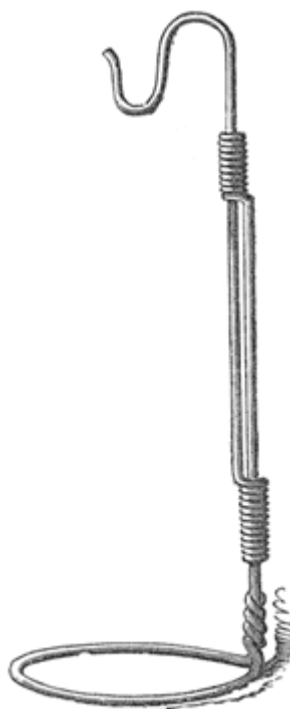
Современная химия начинается с Периодического закона и Периодической системы Д.И. Менделеева, а портрет Дмитрия Ивановича и его таблицу можно найти в школьном учебнике по химии любой страны мира. Сейчас ни в одну разумную голову не придет идея оспорить формулировку Периодического закона и первенство Менделеева в его создании. И все же, Менделееву так и не досталась ни одна из шести Нобелевских премий по химии, врученных при его жизни.



Тот факт, что Менделеев не стал нобелевским лауреатом с 1901 по 1903 год, можно списать на то, что самые первые Нобелевские премии выдавали, руководствуясь завещанием Альфреда Нобеля. В нем говорилось, что награды достойно лицо «в течение предыдущего года принесшее наибольшую пользу человечеству». Первую формулировку Периодического закона Менделеев опубликовал еще в 1869 году – соответственно работы Менделеева могли считаться слишком старыми для номинации.

В начале 1900-х годов Нобелевский фонд изменил правила присуждения премии, допустив, что награждать можно тех, кто сделал открытие не только в течение последнего года, но и в более ранние сроки, если их труды имеют существенное значение для науки. Это уже позволяло рассматривать Менделеева как номинанта.

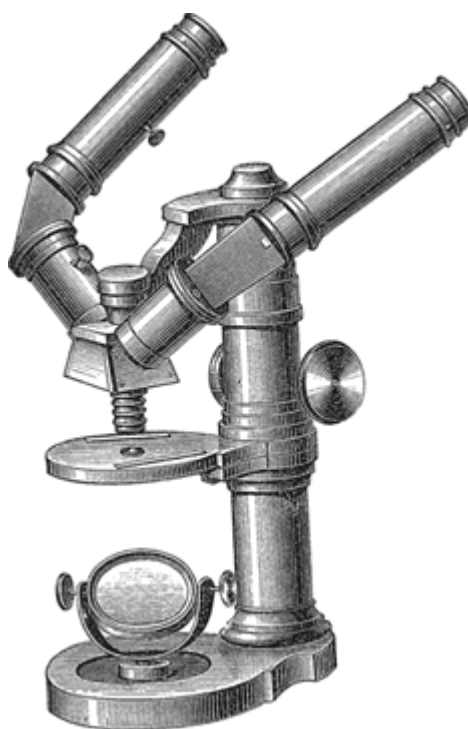
В 1904 году лауреатом Нобелевской премии по химии стал британец Уильям Рамзай «за открытие в атмосфере различных инертных газов и определение их места в Периодической системе». Начались разговоры о том, что создание Периодической системы тоже заслуживает высокой награды. Менделеева номинировали на Нобелевскую премию в 1905 году, но он ее не получил.



На следующий год Дмитрия Ивановича снова выдвинули на Нобелевскую премию (любопытно, что в 1905 и 1906 годах его номинировали только зарубежные коллеги, а не российские химики), и он оказался очень близок к награде – Нобелевский комитет, рекомендуемый Шведской королевской академии наук лауреатов, проголосовал за Менделеева с результатом «четверо против одного». Шведская академия, принимающая окончательное решение, не утвердила результаты голосования, а настояла на включении в состав комитета еще четырех членов и новом голосовании. По итогам второго голосования Нобелевскую премию по химии 1906 года присудили Анри Муассану

«в знак признания великих заслуг, оказанных им в его изучении и выделении элементарного фтора, а также за создание на благо науки электрической печи, названной в честь него».

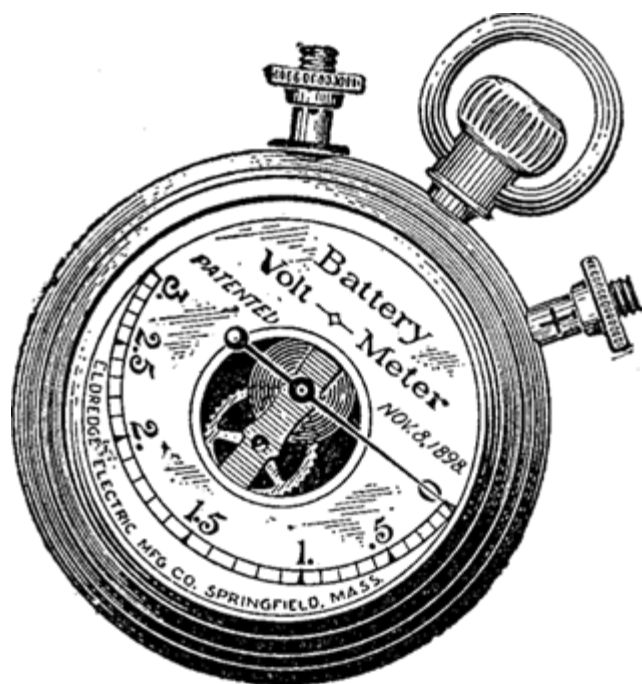
Считают, что недоброжелателем Менделеева в Шведской королевской академии, повлиявшим на смену правил игры в ходе самой игры, был лауреат Нобелевской премии по химии 1903 года Сванте Аррениус. Менделеев критиковал некоторые положения его теории электролитической диссоциации, и Аррениус воспринял критику очень болезненно. Он не раз утверждал, что достижения Менделеева слишком стары для Нобелевской премии.



Менделеева снова выдвинули на соискание Нобелевской премии 1907 года (русские ученые опять в этом не участвовали), но 2 февраля 1907 года Дмитрий Иванович скончался, а посмертно Нобелевской премией не награждают. Слабым утешением можно считать то, что список титулов, званий и наград, которых был удостоен Дмитрий Иванович, включает не менее сотни позиций.

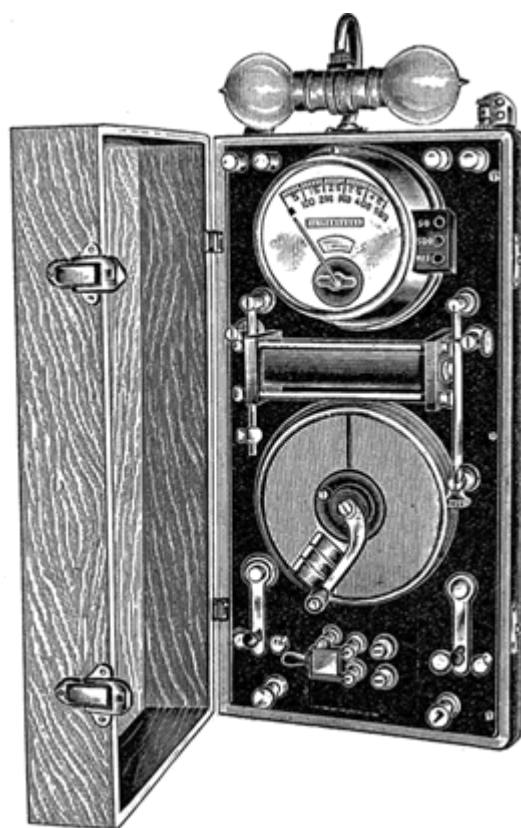
В 1930-е годы Уоллес Карозерс, работавший в компании «Дюпон», разработал реакцию поликонденсации (сейчас ее чаще называют реакцией ступенчатой полимеризации). В 1935 году он использовал этот процесс – взаимодействие мономеров с реакционно-способными концевыми группами, в результате которого образуется полимер и выделяется вода, – для получения нейлона, одного из самых успешных в коммерческом отношении полимерных материалов. И сам процесс поликонденсации, и синтез нейлона вполне могли бы стать поводом для присуждения Нобелевской премии по химии, но, увы, не стали.

Карозерс пришел в центральный исследовательский отдел «Дюпона» в 1927 году. Он включился в работу над научной программой, для реализации которой компания не только наняла ведущих специалистов в области органической, физической, коллоидной химии и химии полимеров (зарплата вдвое превышала жалование в университетах), но и разрешила им публиковать результаты исследований в научной литературе, чтобы они могли получить признание международного научного сообщества.



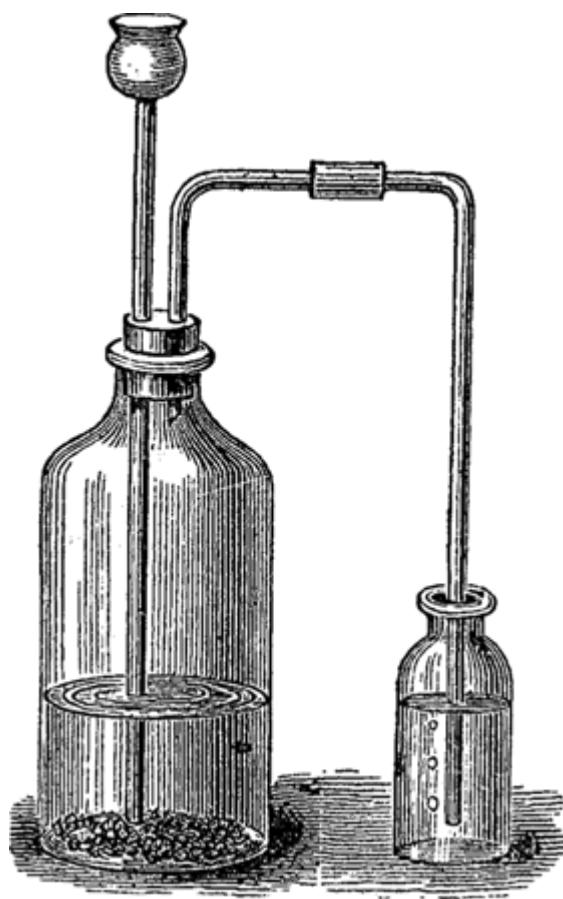
Нейлон стал всемирно известным материалом, когда из него начали делать женские чулки. Сегодня полиамидные волокна, послужившие материалом для изготовления нейлона, применяют для производства швейных ниток и галантерейных изделий (кружева, тесьма, ленты), канатов, рыболовных сетей, конвейерных лент, корда, тканей технического назначения. Фирма «Дюпон» выпустила нейлон на рынок уже после преждевременной смерти Карозерса, в 1939 году, но у пионера поликонденсации были все шансы получить заветную награду и до коммерциализации нейлона.

Возможно, все вышло бы иначе, если бы его кандидатуру в Нобелевский комитет внес именитый химик, обладающий значительным авторитетом в профессиональном сообществе. Идеальной фигурой для номинации Карозерса на Нобелевскую премию по химии мог бы стать Ирвинг Ленгмюр, лауреат Нобелевской премии по химии 1932 года «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений», проявлявший значительный интерес к только появлявшейся тогда химии синтетических полимеров.



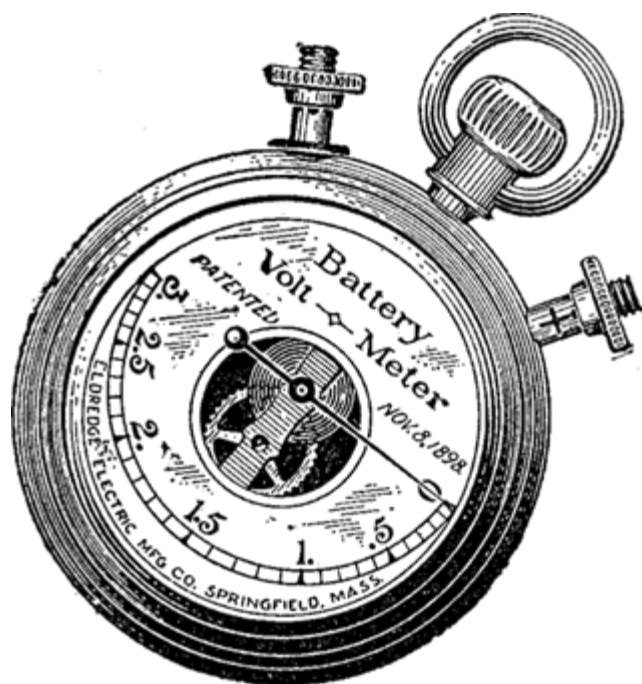
Если бы Ленгмюр предложил на рассмотрение Нобелевского комитета обоих пионеров полимерной химии – Уоллеса Карозерса и Германа Штаудингера, у обоих шансы на получение премии могли значительно вырасти. Однако с 1931 по 1935 год Ленгмюр номинировал только Штаудингера, который предложил термин «макромолекула», показал связь между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора и разработал основы реакции полимераналогичных превращений (реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, которые не изменяют длины и строения основной цепи, но изменяют функциональные группы). Все эти годы кандидатура Штаудингера не находила одобрения у Нобелевского комитета. Возможно, номинирование Карозерса (одного или вместе со Штаудингером) в 1936 году принесло бы Нобелевскую премию специалистам по химии полимеров. К тому же авторитет Уоллеса Карозерса в 1936 году сильно вырос – он стал первым специалистом по промышленной органической химии, избранным в Национальную академию наук США. Но в 1936 году его никто не номинировал, а в апреле 1937 года Уоллес Карозерс, страдавший от затяжной депрессии и алкоголизма, принял смертельную дозу цианида калия, растворенного в лимонном соке.

Что же касается Германа Штаудингера, то свою Нобелевскую премию по химии за «исследования в области химии высокомолекулярных веществ» он получил в 1953 году.



Майкл Дьюар известен как химик-теоретик, который внес наиболее значительный вклад в разработку полуэмпирических квантово-химических методов, — это методы расчета характеристик молекул или свойств веществ с использованием экспериментальных данных. По сути, полуэмпирические методы аналогичны неэмпирическим методам решения уравнения Шредингера для многоатомных молекулярных систем, однако, для облегчения расчетов в полуэмпирических методах вводят дополнительные упрощения. Полуэмпирические методы квантовой химии сегодня интенсивно применяют в самых различных областях, значительно сокращая время на квантово-химическое моделирование интересующих нас свойств вещества. Работы Дьюара, опубликованные в 1950–1980 годах, ежегодно цитируют по 400–500 раз. Почему же этот способ квантово-химического анализа в отличие, например, от метода функционала плотности, так и не принес автору Нобелевской премии?

Одна из версий — агрессивный характер Дьюара и его чересчур едкий язык. Например, известен случай, когда, выслушав доклад известного специалиста в области квантовой химии на конференции Американского химического общества, Дьюар начал обсуждение с того, что назвал докладчика «позором для науки». Он ввязывался в споры со всеми и с каждым, но наиболее серьезными конфликтами, возможно, как раз и не давшими ему стать нобелиатом, были затянувшиеся и весьма резкие по тону дискуссии с лауреатами Нобелевской премии и специалистами в области теории химической связи Лайнусом Полингом и Уильямом Липскомбом.



Липскомб неоднократно критиковал идею полуэмпирических приближений в квантовой химии: «Когда их результаты верны, нет возможности точно определить, по какой причине они верны, а когда ошибочны, то также невозможно точно сказать, в чем причина ошибки». Дьюар, как правило, не реагировал на эту критику предметно, а говорил, что нужно просто брать полученные с помощью неэмпирических приближений результаты и работать с ними, поскольку ничего другого нет. Естественно, что такой ответ принижал значение и самих полуэмпирических методов расчета, и авторитет их создателя (от человека, достойного Нобелевской премии, все же можно ожидать более развернутой аргументации).

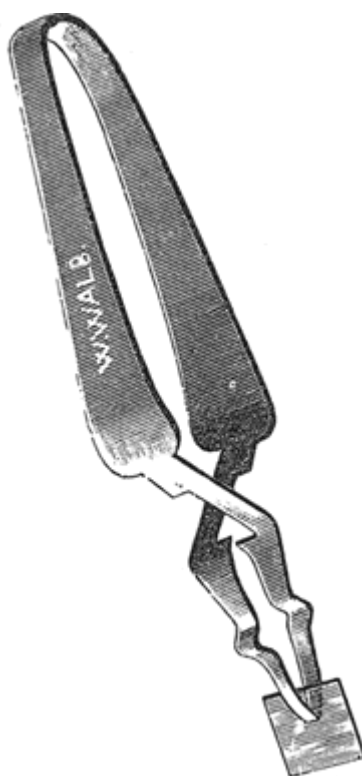
С другим титаном теории химической связи, Лайнусом Полингом, у Дьюара возникли разногласия по поводу теории резонанса, которую Полинг разработал еще в 1930-е годы. Дьюар выступал с разгромной критикой этой теории и вытекающей из нее концепции делокализации связи, заявляя, что идеи Полинга – существенная помеха прогрессу теоретической химии. (Следует отметить, что с подобными высказываниями выступали и некоторые участники Всесоюзной конференции по состоянию теории химического строения в органической химии 1951 года, повесив на резонанс ярлыки «буржуазной» и «идеологически порочной» теории). Понятно, что эта критика не способствовала укреплению авторитета Дьюара в глазах Полинга и его сторонников. Не исключено также, что из-за этой критики органы безопасности США могли приписать Дьюару левацкую, прокоммунистическую позицию. В общем, своим острым языком Дьюар сам отрезал себе пути к Нобелевской премии по химии.



Майкл Дьюар умер в 1997 году. Наверное, из его отношений с коллегами можно извлечь следующий урок: плохо быть высокомерным, и, если даже вы на сто процентов уверены в своей правоте, не стоит оскорблять человека, которого критикуешь.

Луиса Гаммета по праву считают первопроходцем физической органической химии. Именно он ввел в обиход термин «физическая органическая химия», написал классический учебник по этому предмету и вывел впоследствии названное его именем уравнение, без которого нельзя представить ни один вузовский курс по теоретическим основам органической химии.

Уравнение Гаммета связывает изменения в константах скорости или равновесия реакций органических соединений, принадлежащих к одному ряду, со свойствами заместителей, входящих в состав этих соединений. То есть фактически оно связывает реакционную способность органических веществ с их строением. Значение уравнения Гаммета заключается в том, что с его появлением органическая химия из набора препаративных методик и разрозненных фактов превратилась в раздел науки, в котором возможно количественно предсказывать свойства веществ. Это, в частности, открыло перед химиками-органиками самые широкие возможности по изучению механизмов органических реакций.



Вполне возможно, что работы Гаммета и Кристофера Ингольда, превратившие органическую химию в логичное, систематическое знание, могли бы послужить основанием для присуждения Нобелевской премии. Британец Ингольд также работал в области физической органической химии и развил концепции четырех классических механизмов органических реакций – мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения и конкурирующих с ними мономолекулярного и бимолекулярного элиминирования (о эти улаживающие взор органиков сокращения SN1, SN2, E1 и E2).

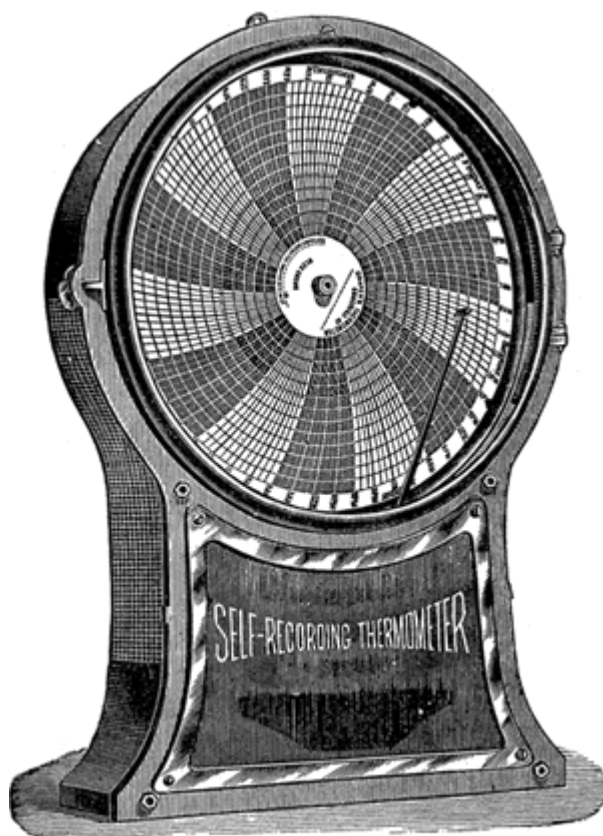
Согласно одной из версий, физическая органическая химия не получила Нобелевской премии из-за того, что один из членов Нобелевского комитета – лауреат Нобелевской премии по химии 1947 года Роберт Робинсон, получивший ее «за исследования растительных продуктов большой биологической важности, особенно алкалоидов», – мягко говоря, не питал дружеских чувств к Ингольду. Возможно, Робинсон использовал все свое влияние на Нобелевский комитет и добился, чтобы ни Ингольд, ни Гаммет не стали лауреатами.



Говард Симмонс почти полвека (1954–1992) проработал в том же центральном исследовательском отделе компании «Дюпон», в котором когда-то трудился Уоллес Карозерс, а с 1974 по 1992 год возглавлял его. Под руководством Симмонса было сделано немало научных открытий, хотя это, конечно, не повод для присуждения Нобелевской премии ему самому.

Его собственные работы по изучению криптандов (краун-эфиров, которые могут вступать в селективное комплексообразование с ионами металлов и другими соединениями) вполне могли быть отмечены Нобелевской премией. Ученый пришел к открытию криптандов независимо от французского химика, пионера супрамолекулярной химии, Жана Мари Лена, получившего в 1987 году Нобелевскую премию за «разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности».

По какой причине Симмонс не получил Нобелевской премии? Отчасти из-за того, что в соответствии с завещанием Нобеля и статутом Нобелевского комитета максимальное число награжденных в одной номинации не может превышать трех за год. А в 1987 году, кроме Жана Мари Лена, лауреатами стали еще два пионера супрамолекулярной химии – Доналд Джеймс Крам и Чарльз Педерсен.



Другой, возможно, еще более серьезной проблемой Симмонса было то, что он уделял очень мало внимания публикации собственных результатов. Как руководителю отдела исследований «Дюпона», ему приходилось постоянно заниматься административными делами, обеспечивать условия для эффективной работы своих коллег и подчиненных. Считают, что многие результаты исследований умершего в 1997 году Симмонса не опубликованы до сих пор.

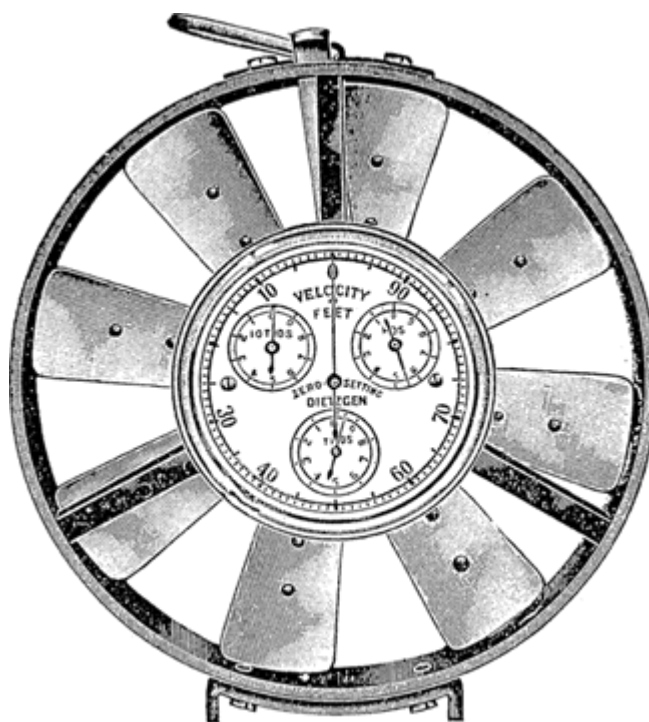
Помимо прочего, Симмонса отличали исключительные щедрость и благородство. Так, он делился всеми своими результатами, полученными при изучении криптанов, в том числе и еще не опубликованными, с Жаном Мари Леном. Есть свидетельства, что, когда Лена объявили в числе нобелевских лауреатов 1987 года, первое, что он сделал, – позвонил Симмонсу из Франции в США, чтобы выяснить, не разочарован и не обижен ли тот. Симмонс ответил, что не обижается на французского коллегу, ну а сотрудники Симмонса все как один отмечают, что их патрон никогда не затрагивал тему «супрамолекулярной» Нобелевской премии в том контексте, что она должна была или могла бы достаться ему.

Британский физик Генри Мозли, один из основоположников рентгеновской спектроскопии, без сомнения, мог бы стать нобелевским лауреатом или по химии, или по физике. Он установил зависимость между частотой спектральных линий характеристического рентгеновского излучения и атомным номером излучающего элемента. Открытие имело огромное значение: по существу именно Мозли доказал, что фактор, определяющий организацию Периодической системы, – это не атомный вес элемента, а заряд его ядра. Этим он подтвердил проделанные еще Д. И. Менделеевым «рокировки», скажем, калия и аргона.



В 1915 году Сванте Аррениус номинировал Мозли на обе Нобелевские премии – и по химии, и по физике, но, увы, 10 августа 1915 года 27-летний Мозли погиб в Галлиполи во время Дарданелльской операции. Айзек Азимов писал: «С точки зрения того, каких открытий он мог еще достигнуть... его смерть, вполне возможно, была самой большой единичной утратой в [Первой мировой] войне для всего человечества».

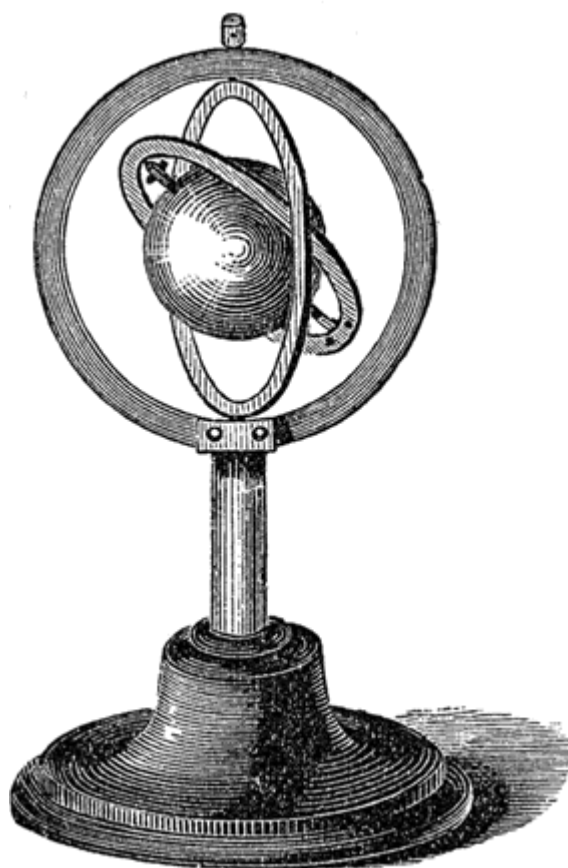
Евгений Константинович Завойский тоже имел все шансы стать нобелевским лауреатом в области физики или химии. И российская, и зарубежная историография науки однозначно признают за Завойским приоритет в открытии сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах на ядрах водорода. Однако наблюдавшийся впервые в июне 1941 года протонный резонанс давал нерегулярные сигналы, результаты были плохо воспроизводимы, а начавшаяся вскоре война помешала продолжить исследования в этом направлении.



Имя Завойского также неразрывно связано с открытием и разработкой другого типа резонанса – электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), для которого в 1940-е годы было проще получить воспроизводимый сигнал. Официальная дата открытия метода электронного парамагнитного резонанса – 12 июля 1944 года. Это открытие дало толчок к развитию научных центров во многих странах мира, метод начали применять для изучения веществ и интермедиатов химических реакций. Но самое главное, что метод ЭПР в жидкостях и твердых телах появился на два года раньше воспроизводимого метода ЯМР в конденсированных средах, о котором в 1946 году сообщили Феликс Блох и Эдвард Миллз Парселл, ставшие лауреатами Нобелевской премии по физике 1952 года.

Несмотря на то, что ЭПР был разработан раньше ЯМР, кампания по выдвижению Завойского началась намного позже – его номинировали на Нобелевскую премию по физике в 1958–1963 годах и на Нобелевскую премию по химии в 1958–1960 годах. Но людей, выдвигавших Евгения Константиновича, было мало (по слухам, в этом участвовали даже далеко не все активно работавшие советские нобелевские лауреаты по химии и физике, которых к 1962 году в СССР было уже пятеро), и момент был упущен.

Нобелевский лауреат по физике 2003 года Виталий Лазаревич Гинзбург сказал, что физики СССР заведомо потеряли лишь одну Нобелевскую премию – именно ту, которую должен был получить Евгений Завойский за открытие электронного парамагнитного резонанса.



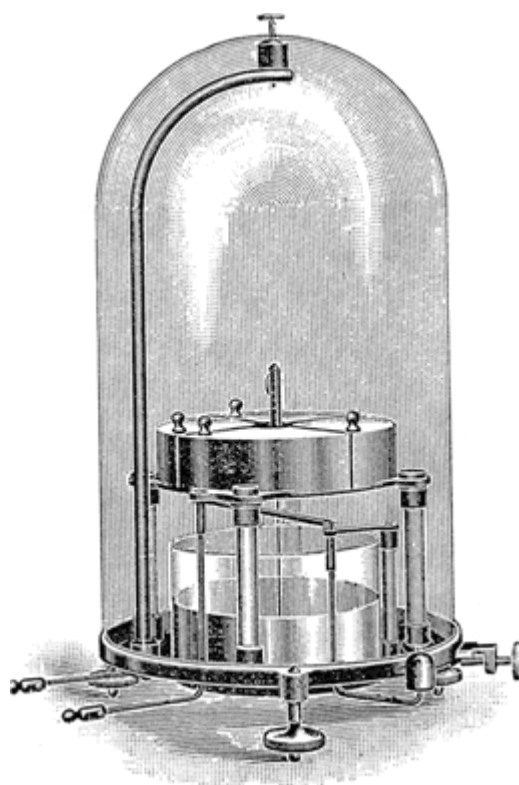
Эта статья лишь чуть-чуть приоткрывает завесу, за которой происходит присуждение самой престижной научной награды XX и XXI веков. Но уже по судьбам семи героев этой главы можно понять, что на нобелевском Олимпе и у его подножия могут кипеть страсти не менее сильные, чем в древнегреческих трагедиях. С другой стороны, не всякий «состоявшийся» нобелиат – идеальный пример для подражания. Среди них были и люди со спорными морально-этическими позициями (например, Фриц Габер, в 1915 году руководивший первой газовой атакой кайзеровской армии на позиции английских и французских войск при Ипре, а в 1918 году получивший Нобелевскую премию по химии за вклад в развитие промышленного синтеза аммиака), и страстные сторонники весьма оригинальных мнений. Некоторые нобелевские лауреаты по физиологии или медицине отрицают существование ВИЧ (например, лауреат Нобелевской премии, присужденной за открытие полимеразной цепной реакции, профессор Кэри Муллис), а Лайнус Полинг, теорией химической связи которого мы пользуемся, мягко говоря, переоценивал терапевтическую и профилактическую роль аскорбиновой кислоты (витамина С).

Никто не отрицает, что список лауреатов Нобелевских премий – красочный образ истории науки XX и начала XXI века, но он, конечно же, не дает полной картины развития химии или какой-либо другой науки. Чаще всего нобелевская медаль символизирует лишь окончание пути к открытию «длиной в тысячу ли», и, увы, не каждый ученый, прошедший этот путь, попадает в заветный список.

В любом случае значение Нобелевских премий для науки и общества огромно, и, очевидно, что еще на протяжении многих лет перед оглашением результатов мы будем гадать, кто станет лауреатами на этот раз. А после торжественного объявления имен – радоваться, что наши предсказания сбылись, либо рассуждать о том, что им помешало сбыться.

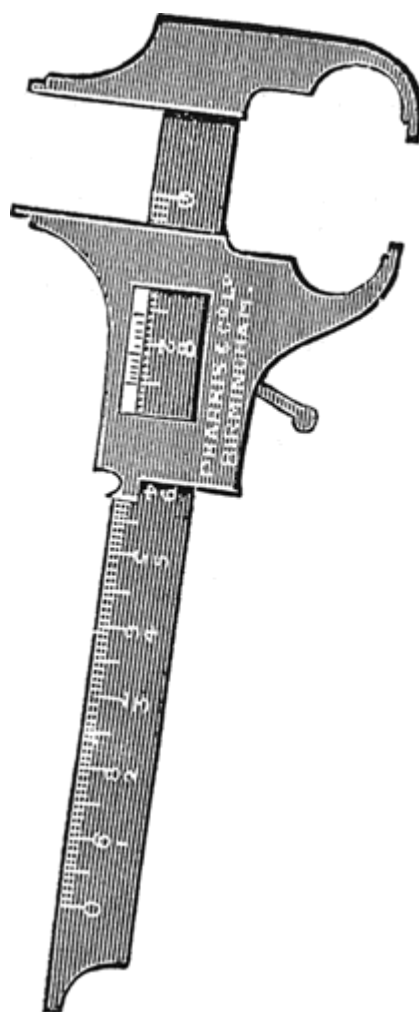
1920. Ловушка Дина-Старка

Химиков разных специализаций – органиков, неоргаников, физхимиков и тем более аналитиков, несмотря на разноплановость объектов исследования и, временами, выяснения того, какая же химия для нас является наиболее важной, объединяет одно и то же вещество – вода, без которой, как пелось в старой песне, «ни туды и ни сюды».

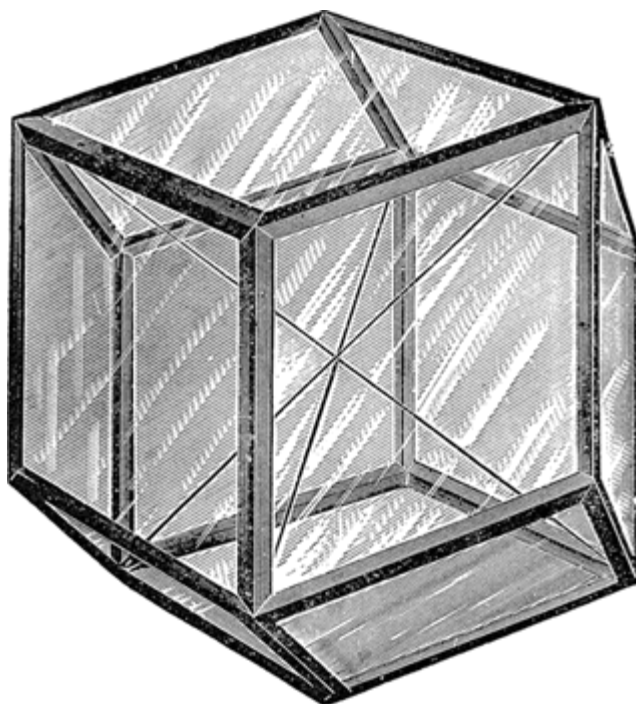


Вода везде – она греет реакционные смеси в водяных банях и охлаждает пары веществ, струясь в рубашке холодильников, она создает разрежение, шумя в водоструйном насосе, разрушает чувствительные к её действию химические связи и позволяет определять состав различных смесей с помощью титриметического анализа. Даже космохимики, объекты исследования которых расположены не там, где они могут их потрогать, а в далекой-далекой галактике, могут увидеть сигналы воды в спектре газопылевых туманностей. Может показаться, что столь общее для всех вещество будет самым простым (в смысле свойств) и самым хорошо изученным, но вода имеет много гитик – скорее всего это не самое простое вещество, а наоборот – самое сложное, свойства которого пытаются опровергнуть почти любое химическое правило.

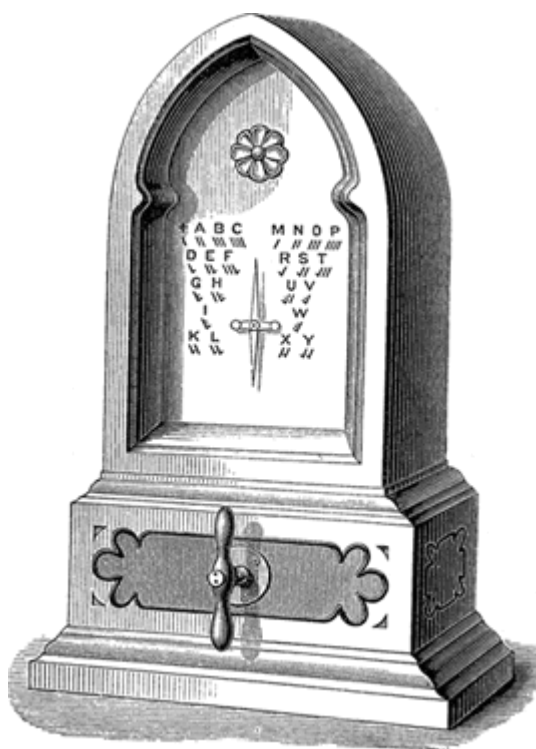
Существует 15 форм твердой воды, до сих пор не ясно, каким количеством жидких фаз может похвастаться это «незамысловатое» вещество. Атомы водорода и кислорода в воде находятся в опасной близости друг к другу, однако эта близость не дестабилизирует воду, а её молекула очень устойчива. Вода везде, она попадает даже в те материалы, которые её боятся – гидрофобные. Для кондитера или повара, который готовит желе или суфле с водой, жирами и маслами, это даже хорошо, но, несмотря на все сходства кулинарии и химии и их очевидное различие – в химии сваренные продукты не принято дегустировать, – добавляется ещё одна трудность: если продукт реакции представляет собой эмульсию, в которой содержится вода, выделить продукт будет очень сложно. Чтобы избавить его от влажных объятий дигидрогенмонооксида, придётся потрудиться не на страх, а на совесть. Именно в битвах за чистый безводный продукт и появилось замечательное устройство, которое можно найти в каждой лаборатории.



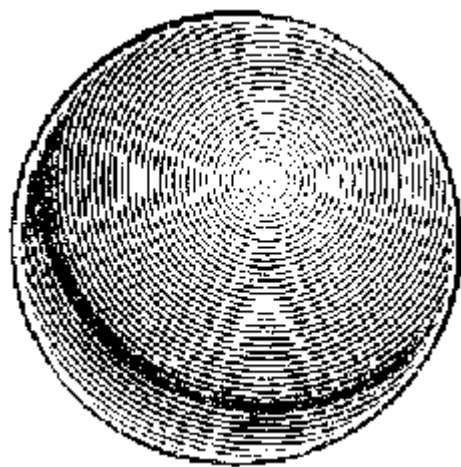
Эрнст Вудворд Дин родился в 1888 году в Таунтоне, штат Массачусетс, изучал химию в Университете Кларка в Ворчестере. Закончив обучение с отличием в 1910 году, Дин занялся исследованиями кинетики гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в Йельском университете. Получив степень доктора философии в 1912 году, он начал преподавать химию в колледже. В колледже он начал встречаться с одной из студенток, Глэдис Мойер, на которой в 1915 году, как честный человек, женился. Непонятно – то ли по причине подмоченной репутации преподавателя, то ли опасаясь, что на жалованье преподавателя колледжа не сможет содержать семью и удовлетворить запросы молодой жены (возможно, тут было и то, и другое), Дин бросил преподавание и в 1915 году начал работать в Исследовательском департаменте отдела Горнорудного управления США в Питтсбурге. На новом месте работы Дин изучал способы перегонки нефти и изучения её состава. И именно там он встретился с эмульсиями, которые вызывают головную боль и у современных нефтяников.



Пытаясь определить содержание воды в сырой нефти, Дин начал сотрудничать с коллегой Дэвидом Дьюи Старком. После нескольких неудачных попыток разрушения эмульсии и также оказавшихся малоэффективными попыток разделить нефтяную и водную фазы, экстрагируя их различными растворителями, Дин и Старк остановились на процессе перегонки. К тому времени уже существовали методы определения влаги в специях, древесине и масле, основанные на процессе отгонки воды. Но полученные с помощью таких подходов результаты отличались крайне низкой точностью. Дин и Старк решили изменить подход и для повышения точности увеличили время отгонки воды с органическим растворителем, дающим азеотропную смесь (кипящую ниже температуры кипения каждого из компонентов смеси). В качестве растворителей было решено использовать бензол, толуол или ксилол, которые образуют с водой азеотропные смеси, которые при комнатной температуре быстро расслаиваются – водный слой остаётся внизу, а органический – сверху. С помощью стеклотрубы они разработали и соорудили устройство, в котором были объединены обратный холодильник, охлаждавший пары кипящей смеси, и небольшая градуированная пробирка. Конструкция была изогнута таким образом, что конденсат из холодильника попадал не в нагревавшуюся перегонную колбу, а в градуированную пробирку. И только когда она наполнялась до краёв колбы, верхний органический слой переливался в колбу, а вода оставалась на дне пробирки. Второй модификацией, которой обзавелась ловушка Дина-Старка, был кран на выходе у дна измерительной пробирки, позволявший периодически сливать нижний слой воды при большой обводнённости изучаемого образца.

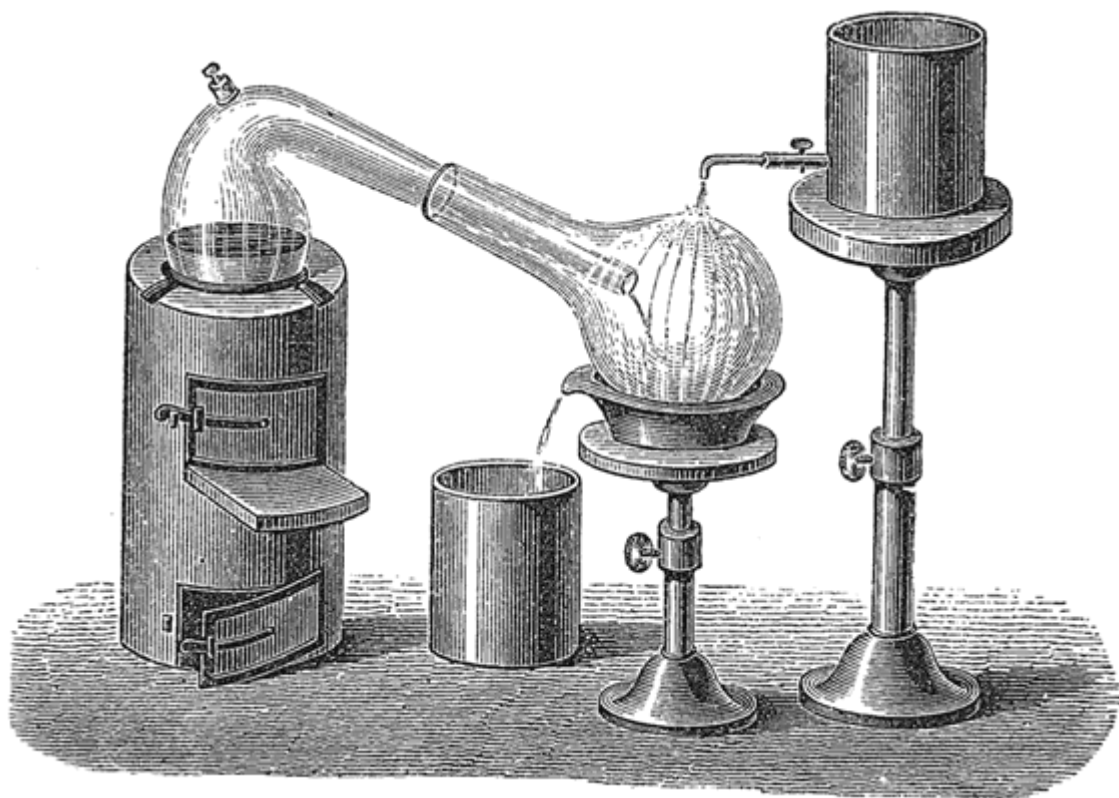


В 1922 году Дин Перешёл на работу в компанию Standard Oil, где с коллегами разработал такой способ характеристики нефти, как индекс вязкости. Хотя этот параметр эмпирический и предложить ему какое-то теоретическое обоснование невозможно, он используется и в современной нефтяной промышленности. Перейдя в 1930-е годы от анализа нефти в полевых условиях в лабораторию компании, Дин жил спокойной и размеренной жизнью обитателя пригорода, его романтическое приключение со времен преподавания в колледже так и осталось единственной любовью на всю жизнь – вместе с женой Дин воспитывал двух сыновей и двух дочерей. Он подал в отставку в 1953 году и спустя шесть лет умер. Старк тоже бросил работу госструктуре и перешел на работу в нефтяную промышленность, но почти до самой отставки продолжал работать непосредственно на месторождениях. Он скончался в Лос-Анжелесе в 1979 году.



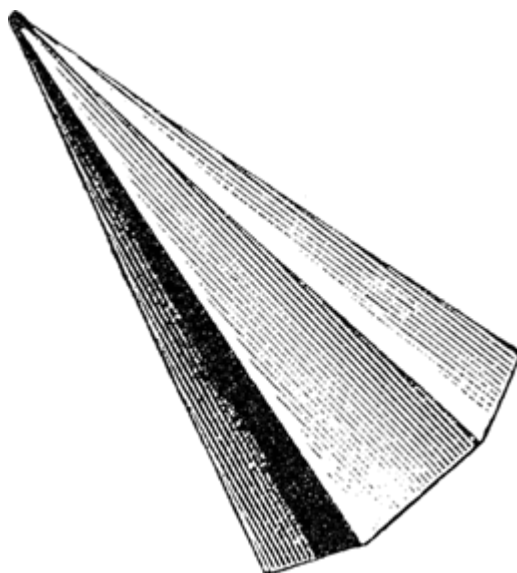
Ловушка Дина-Старка до сих пор используется в лабораториях. Она может применяться как аналитический инструмент – и для определения содержания воды в нефти (по соответствующему ГОСТу), и для выяснения влажности продающихся в аптеках растительных сборов (по

соответствующей статье Государственной Фармакопеи РФ). Но не только аналитики используют ловушку Дина-Старка. Если синтетик хочет получить какое-то вещество с помощью конденсации – реакции, протекающей с выделением воды, – ловушка Дина-Старка позволяет и получить хороший выход целевого продукта (собираясь в ловушке, вода не попадает в реакционную смесь и не может гидролизовать продукт, тем самым смещается равновесие), и понять, когда реакция завершилась. Тем самым нормальный химик может заранее просчитать, сколько воды должно выделиться в процессе реакции, а измерение объёма воды позволит ответить на стандартный студенческий вопрос: «А долго еще синтез будет идти?». Есть только одна проблема с ловушками Дина-Старка: в неумелых руках они часто бьются, причем разбивается наиболее тонкостенная часть – градуированная пробирка. Починить её, конечно, можно – даже не прибегая к помощи профессионального стеклодува, любой химик, освоивший базовые навыки работы с изготовлением пипеток и капилляров на стеклодувной горелке с этим делом справится. Но после починки ловушка уже перестает быть аналитическим устройством – градуировка в процессе починки искажается, восстановленная ловушка Дина-Старка может использоваться только в синтезе, да и там о завершённости реакции приходится судить уже не по количеству выделившейся воды, а следя за тем, когда уровень водяного конденсата прекратит изменяться.

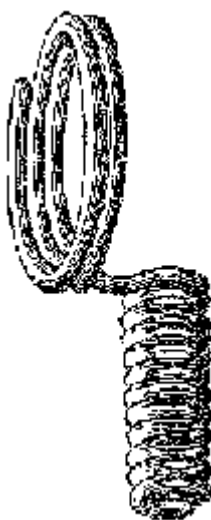


1936. Вискозиметр Уббелоде

Многие из нас предполагают, что на интуитивном уровне понимают, что такое вязкость, и даже могут похвастаться тем, что могут качественно отличить вязкость одной жидкости от другой – вязкость ртути очень небольшая, особенно в сравнении с вязкостью мёда.



Тем не менее, студенты, которых на занятиях по химической технологии или по полимерам я прошу дать понятие вязкости, объяснить её внутренние причины и сравнить *a priori* скорость течения жидкостей, не столь различных по свойствам, как ртуть и мёд, они обычно затрудняются с ответами. Их можно понять – вязкость представляет собой одно из самых странных и важных свойств текучих сред, в том числе важное и для живых организмов. Как отмечал лауреат Нобелевской Премии по физике 1952 года, создатель метода ядерного магнитного резонанса, Эдвард Миллс Парселл в своей лекции «Жизнь при низких числах Рейнольдса», впоследствии опубликованной Американским физическим журналом, вязкость может зависеть от размеров плавающего в жидкости объекта. Так, человек вполне свободно может плавать в воде, «отталкиваясь» от неё и преодолевая силы межмолекулярного взаимодействия, возникающие между водой и его телом, а вот сил микроорганизмов не хватает для преодоления сетки водородных связей воды, и им для перемещения приходится использовать другие стратегии. В наши дни измерение вязкости и индивидуальной жидкости, и растворов позволяет решать много задач – от более глубокого понимания природы межмолекулярных связей в текучей среде до определения средних молекулярных масс высокомолекулярных соединений. Ну а самое главное устройство для измерения вязкости разработал Лео Уббелоде, который изучал вязкость всю жизнь.

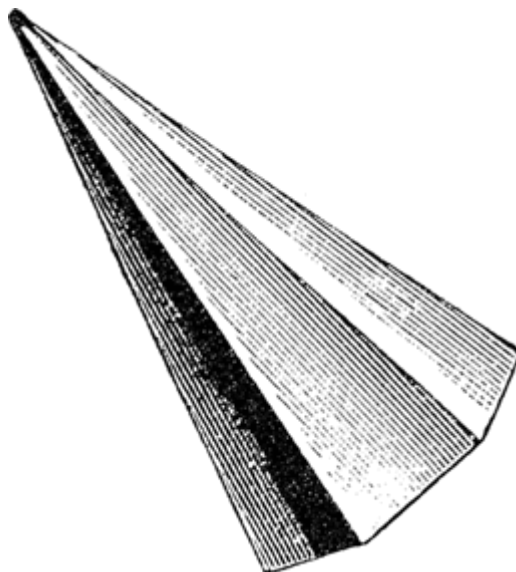


Уббелоде родился в 1877 году в немецком Ганновере, он рос среди шести братьев и сестёр, его семья занималась разработками торфа, но семейное предприятие обанкротилось в 1883 году, и семья разделилась – младшие дети вместе с матерью переехали в Нойштадт-ам-Рюбенберге. Учась в школе, Уббелоде показал склонность к естественным и техническим дисциплинам, и в 1890 году, когда семья объединилась, Лео делился с родственниками мыслями о том, что хочет продолжить изучение наук в университете. Беда пришла в 1894 году, когда отец семейства скоропостижно скончался, оставив семью без средств к существованию. В то время, когда его мать пыталась поправить дела, организовывая дело по производству тары из торфа, Уббелоде изучал химию в Техническом университете Берлина-Шарлоттенбурга, слушая лекции Ганса Генриха Ландольта (открывшего колебательную реакцию – «йодные часы») и Эмиля Фишера (получившего в 1902 году Нобелевскую премию по химии за исследования сахаров). Чтобы помочь семье, он возглавил разработку и строительство торфоперерабатывающего завода, разрабатывая для него оборудование. Однако наука привлекала его больше технологических задач, и, уйдя с завода, он устроился на работу в Берлинское бюро сертификации и испытания материалов.

Там для оптимизации перегонок с вакуумом он разработал компактный и портативный вакуумный насос. Фракции веществ, на которые разделялась смесь с помощью вакуумной перегонки, проводившейся с помощью нового насоса, охарактеризовывались в том числе и по их вязкости. Для изучения самых вязких фракций Уббелоде использовали вискозиметр Карла Энглера – термоизолированный сосуд с отверстием, через который истекала жидкость. Отношение времени истечения 200 мл жидкости ко времени истечения 200 мл воды при одинаковой температуре определялось как «градусы вязкости Энглера». Интересуясь вязкостью, Уббелоде присоединился к лаборатории Энглера в Техническом университете Карлсруэ. К 1910 году Уббелоде прошёл хабилитацию, получил право работать преподавателем и с 1911 года начал учить студентов. Его коллегами были три будущих лауреата Нобелевской премии – Фриц Габер, Герман Штаудингер и Леопольд Ружичка.

Темой научных исследований Уббелоде была химия нефти и жиров, а также переработка текстильных волокон, в равной мере он публиковал и научные статьи, и оформлял патенты. Исследования развивались, однако проблема вязкости оставалась одной из центральных для дальнейших работ. Дело в том, что вискозиметр Энглера не мог измерять абсолютные значения кинематической вязкости, обладая при этом весьма скромной точностью измерений. Точно измерять вязкость можно было с помощью устройства Вильгельма Освальда, в котором замерялось время истечения жидкости через капилляр. Но Уббелоде хотел рассматривать вязкость в целом и общем, а для этого у вискозиметра Освальда также были недостатки: по мере истечения жидкости из капилляра течение замедлялось (а это требовало корректировки), различие формы менисков в верхней области капилляра и его нижней области обеспечивало измерения систематической ошибкой, значение которой нельзя было оценить. Таким образом, для повышения точности измерения требовалось очень точно отмерять объёмы образцов, а из-за термического расширения жидкостей измеряемая вязкость ещё и сильно зависела от температуры.

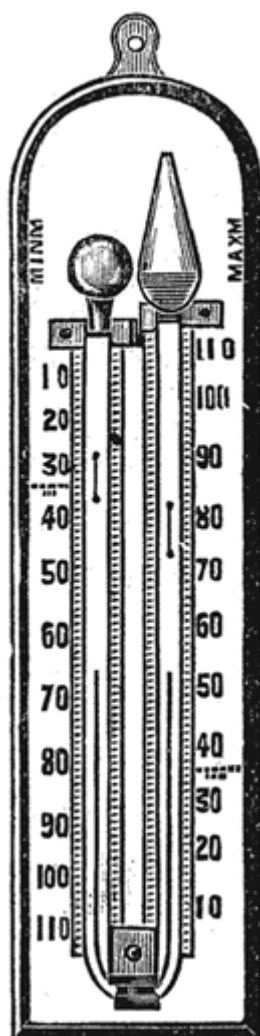
Уббелоде определил, что важным параметром, влияющим на скорость перемещения жидкости по капилляру в вискозиметре Энглера, была форма, которую принимала жидкость в процессе течения, и решил разработать устройство, в котором неопределённости измерения, связанные с капиллярными явлениями, можно было бы компенсировать. Под капилляром он поместил стеклянную полусферу, в которую стекала жидкость из капилляра, образуя плёнку, взаимодействие которой со стеклом полусферы компенсировало действие капиллярных сил. Вторая большая по размеру ёмкость была расположена над капилляром и служила резервуаром для текучей среды, вязкость которой измерялась. Новый вискозиметр был прост в использовании. С помощью вискозиметров разного размера, диаметры капилляров в которых и объёмы ёмкостей были тщательно рассчитаны Лео Уббелоде, появлялась возможность за минуты измерять вязкость текучих сред, даже если эти параметры вязкости различались на шесть порядков. Уббелоде убедил производителей лабораторного стеклянного оборудования организовать промышленное производство своего изобретения, что и было сделано. Вискозиметр этой модели и до настоящего времени является самым простым и удобным устройством для определения вязкости.



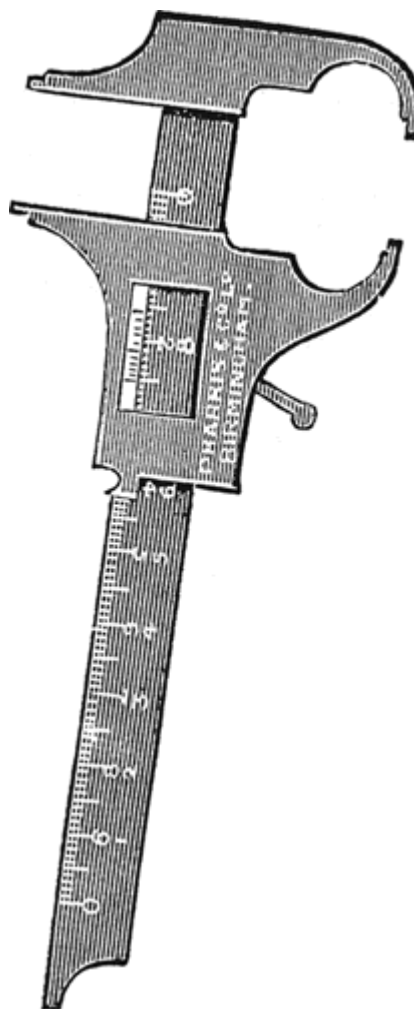
1950. Ротационный испаритель Крэга

Ротационный испаритель (ротаторный испаритель, ротаторник) благодаря стараниям Голливуда и подражателей тоже является архетипическим образцом оборудования современной химической лаборатории.

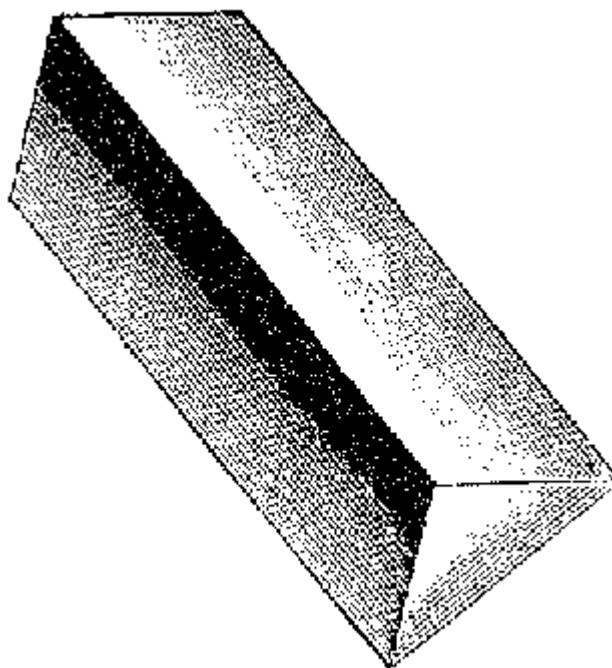
В любом фильме, в котором волею сценаристов героям приходится попадать в лабораторию (даже если это лаборатория судмедэкспертов) среди колб разной формы, зачастую заполненных ярко окрашенными жидкостями (такое происходит, когда создатели фильма экономят на услугах консультантов и подкрашивают воду пищевыми красителями), стоит устройство с вращающимися элементами. Всё верно – современная кино- или телекартинка по законам жанра должна быть динамичной, а из штатно работающего лабораторного оснащения динамичностью может похвастаться только работающий ротационный испаритель – все остальные процессы в лаборатории, которые экспериментаторы могут предоставить самим себе (точнее, управляющей ими автоматике) далеко не столь зрелищны.



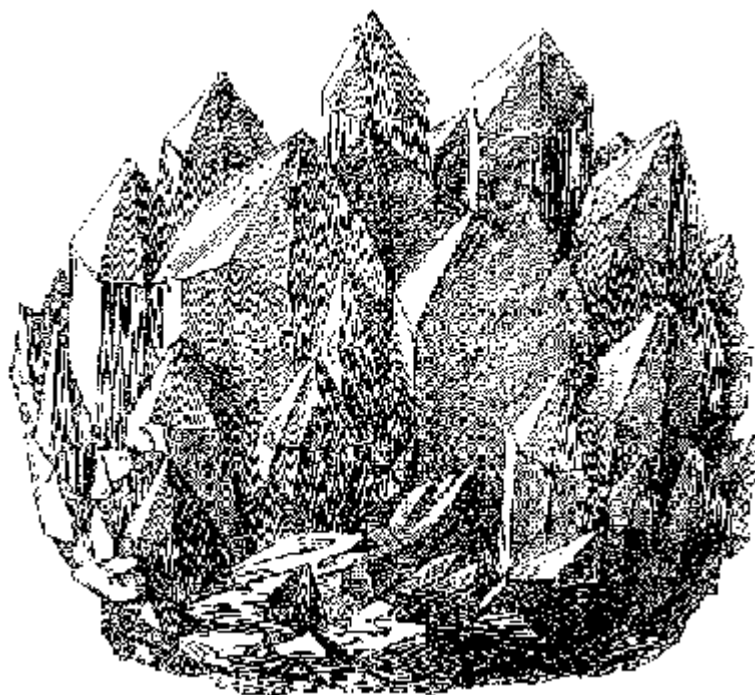
В наших, а не голливудских, лабораториях ротационный испаритель встречается не так часто. Так, наша исследовательская группа обзавелась этим полезным устройством лишь три года назад, по программе развития нашего Университета. Это высокотехнологичное оборудование сразу было освоено студентами-дипломниками, которые ныне уже получили заслуженные левел-апы до аспирантов и работают над диссертациями. Для них, как и для многих молодых коллег, роторники, закупленные кафедрой, казались оборудованием, порожденным двадцать первым веком, возможно, многие считали, что изобретение ротационного испарителя и мобильного телефона произошло в одну и ту же эпоху. Однако, на самом деле ротационный испаритель был изобретён задолго до появления сотовых телефонов, в те времена, когда и обычный проводной телефон, был далеко не в каждой квартире. Что же стало толчком к его изобретению?



Обычно после проведения реакции химику-органику приходится разрабатывать реакционную смесь для того, чтобы выделить из неё продукт. Чаще всего для этой операции необходимо удалять растворитель. Если продукт твёрдый, растворитель можно отогнать, открыв колбу с реакционной смесью и аккуратно её нагревая (нагревание до температуры кипения растворителя обычно не практикуется, так как высокие температуры могут привести к разрушению продукта, который так долго и с любовью получали). Чтобы ускорить процесс отгонки растворителя, можно вести её при пониженном давлении. Тем не менее, в обоих способах есть одна и та же проблема – чем концентрированнее получается раствор, тем более вязким он становится, а это, в свою очередь, может приводить к локальному перегреву содержимого колбы и опять же нежелательным трансформациям желанного продукта. У этих методов есть ещё одна проблема – очень редко отгонка растворителя позволяет получить кристаллы целевого продукта правильной формы (а они нужны для установления строения вещества с помощью рентгеноструктурного анализа), химикам приходится проводить перекристаллизацию продукта, теряя его. Поэтому химики давно пытались разработать метод, который позволил бы одновременно отгонять растворитель и получать кристаллы продукта.

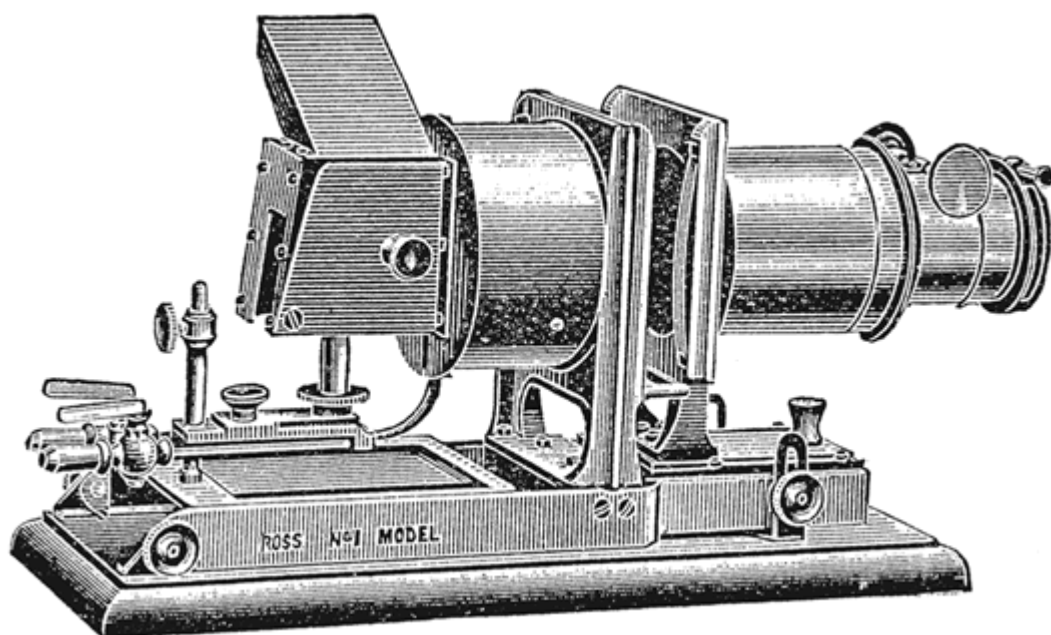


Некоторые, зная, что рост кристаллов ускоряется, если трясти колбу, пытались вызывать кристаллизацию, тряся весь собранный аппарат для перегонки при атмосферном или пониженном давлении. Признаюсь, в аспирантуре я тоже так делал – это далеко не так легко и увлекательно, как кажется. Позже оказалось, что достаточно трясти или вращать лишь один элемент аппарата – перегонную колбу. Это в 1924 году выяснил Эйвери Нортон и описал эффект в своём руководстве по технике лабораторных работ. В том же году ирландский химик Беккер сообщил, что он собрал из колбы, веревки и электрического моторчика устройство, позволявшее вращать колбу автоматически, а не руками. Вращение позволяло избежать локальных перегревов и создавало в колбе тонкую плёнку раствора, испарение растворителя из которой происходило быстрее. Идею сметливого ирландца быстро стали использовать промышленники, но приспособить к лаборатории такую технологию не удавалось.



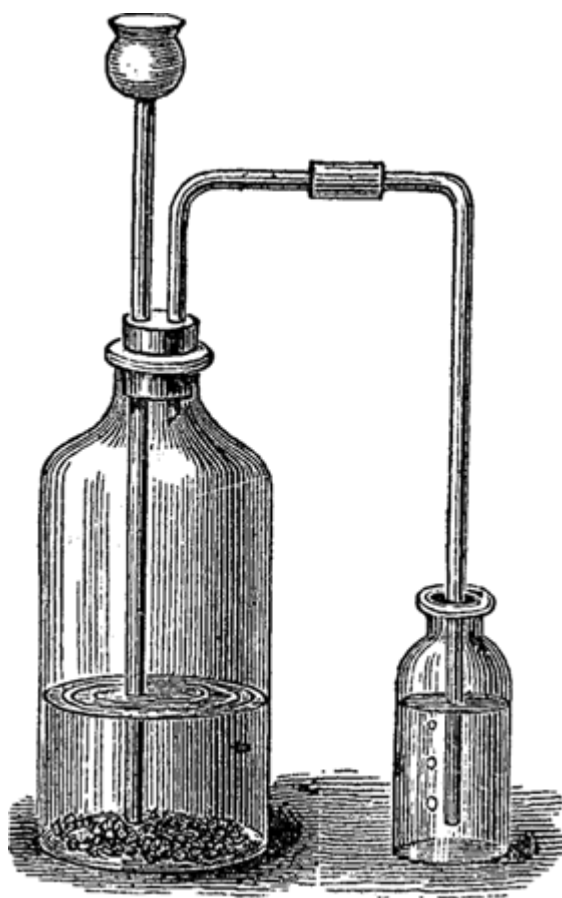
Во второй половине 1940-х годов появился новый подход к разделению веществ – экстракция во встречных потоках. Этот метод основывался на том, что химические вещества концентрировались и разделялись между несмешивающимися между собой растворителями, поэтапно перемещавшимися в противоположном направлении через серии колб. Новый метод позволял в мягких условиях разделять вещества, очень близкие по растворимости, например, соли лантаноидов. Для аминокислот и пептидов такую технологию разделения разработал и усовершенствовал американский химик Лайман Крег. Будучи искусным стеклодувом, Крег проводил многие часы, разрабатывая оборудование по собственному дизайну. Его эксперименты позволили модифицировать методики экстракции и выделить такие вещества, как грамицидин (пептидные антибиотики, вырабатываемые бактериями), желчные кислоты, инсулин и другие гормоны, рибонуклеиновые кислоты и другие биологически активные молекулы.

Тем не менее, методы экстракции требовали большого количества растворителей, от которого впоследствии было необходимо избавляться. В 1950 году в статье, объём которой не превышал одной страницы, он описал свое изобретение: колбу, приводящуюся во вращение электромоторчиком, из которой растворитель при пониженном давлении мог отгоняться во вторую колбу – это и была принципиальная схема современного ротационного испарителя. После первой публикации до наших дней схема выдержала несколько изменений, но не принципиального характера. В 1957 году швейцарский стеклодув Вальтер Бюхи начал продавать серийно изготовленные ротационные испарители. Они быстро приобрели популярность у химиков, причем их называли просто «Бюхи», и Кrega с его изобретением чуть было не забыли. Однако, все же нужно помнить, благодаря кому химики в наше время обязаны значительным увеличением производительности.



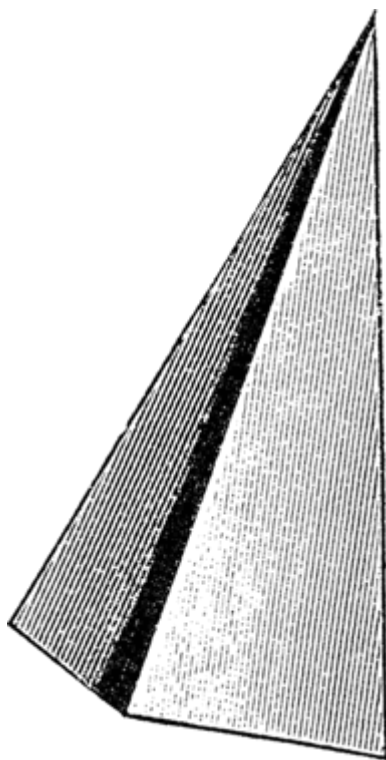
1954. Катализаторы Циглера и Натты

Во время «Битвы за Англию» – боёв Королевских военно-воздушных сил с Люфтваффе – британская пресса регулярно рассказывала, что британских пилотов усиленно кормят морковью, содержащей предшественник витамина А – бета-каротин, позволяющий летчикам-истребителям обрести ночное зрение.



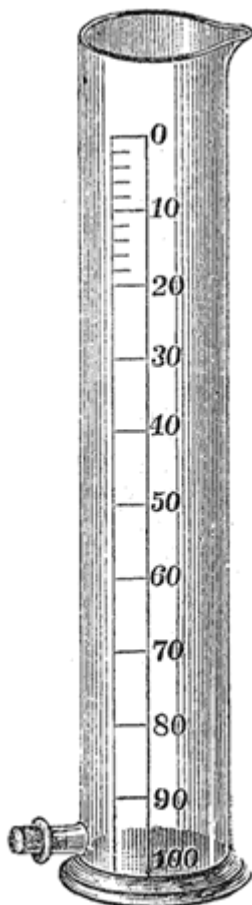
Конечно, это был миф – поедание моркови не приводит к никталопии, но этот миф служил достижению двух целей. Во-вторых – страна, в которой из-за блокады немецким флотом наблюдалась нехватка продуктов питания, пыталась заставить свой средний класс выращивать в палисадниках овощи вместо травы и цветов, хотя бы частично решая проблему с продовольствием. В первую же очередь, легенда об откормленных морковью и видящих ночью пилотах спитфайров и харрикейнов должна была скрыть главный секрет успеха ночных истребителей Королевских ВВС – они были оснащены сверхсекретными по тем временам компактными радаром. До конца 1930-х годов размеры и вес радаров не позволяли разместить их в корпусе истребителя, но эта ситуация была изменена благодаря двум разработкам британских инженеров и учёных – многорезонаторному магнетрону, компактному устройству для генерации электромагнитных волн и новому типу изоляционных материалов – политу (это британское торговое название знакомого всем полиэтилена).

Несмотря на то, что сейчас, когда наши руки отвыкли держать серебро и привыкли к пластмассе, без полиэтилена мы просто не можем представить нашу повседневную жизнь, получать этот полимер (как и другие карбоцепные полимеры) в то время было не так уж и просто. Можно сказать, что ученые обратили внимание на полиэтилен и начали работать с ним только из-за того, что он является отличным изолятором. Вскоре после Второй мировой войны было налажено массовое промышленное производство полиэтилена и других полимеров, и они превратились из экзотики и секретных военных разработок в обыденность. Революционным изменением в производстве полимеров мы обязаны Карлу Циглеру и Джулио Натте, разделившим в 1963 году Нобелевскую премию по химии.



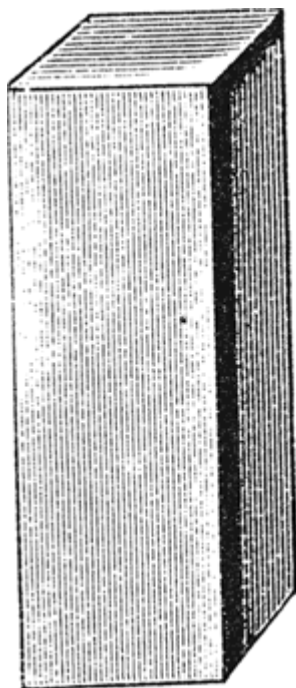
Открытиям Циглера и Натты предшествовал целый ряд счастливых случайностей. В 1898 году немецкий химик Ганс фон Пехман обнаружил, что при нагревании диазометана – достаточно опасной операции для того, чтобы кто-то взялся её повторять, – образуется инертное белое твёрдое вещество, первоначально получившее название «полиметилена». Кстати, в новых рекомендациях ИЮПАК по вопросам номенклатуры полимеров, опубликованных в сентябре 2017 года, полиэтилену рекомендуется вернуть название «полиметилена», но не из-за исторической справедливости, а из-за того, что всё же минимальной повторяющейся группой в полиэтилене является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$, а новые правила номенклатуры как раз

рекомендуют называть полимеры по регулярно повторяющейся группе, а не по структуре мономера. Потенциал полиметилена-полиэтилена оставался не изученным до 1933 года, пока ученые из британского Имперского химического треста (Imperial Chemical Industries, ICI) не получили полиметилен. Исследовательский отдел ICI провёл 50 экспериментов при высоких давлениях, из этих пятидесяти экспериментов только один дал результат, который можно было использовать далее. Реджинальд Гибсон и Эрик Фосетт нагревали смесь бензальдегида с этиленом при 170 °C и 1900 атмосфер, надеясь получить фенилэтилкетон, но получили при этом не то, что хотели, а воскообразное твердое вещество.



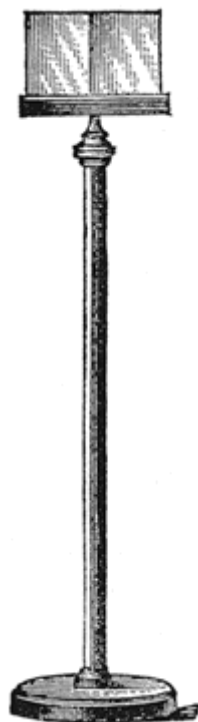
Вскоре продукт был идентифицирован как полимер этилена, его молекулярная масса составляла около 4000 атомных единиц массы. В 1935 году сотрудники ICI Эдмонд Уильямс, Майкл Перрин и Джон Пэйтон получили большие количества продукта, нагревая и сжимая только этилен – как это им казалось (чуть позже выяснилось, что использовавшийся исследователями этилен содержал следы кислорода, которые были необходимы для инициирования радикальной полимеризации). Для продукта было предложено несколько вариантов названий, и в итоге были выбрано название «политен» («polythene», далее я буду называть его привычным для нас словом «полиэтилен»). Полиэтилен как материал оказался критически важным для уменьшения размеров радара и уменьшения его веса, что в итоге и позволило размещать радарные установки на истребителях. ICI начал производить полиэтилен для изоляции подводных телефонных и телеграфных кабелей. Однако, когда угроза большой войны активизировала работы британских учёных и инженеров над радарной техникой, полиэтилен, как оказалось, стал исключительно эффективным изолятором для кабелей, по которым передавались сигналы с высокой частотой. Создатель радара Сэр Роберт Александр Уотсон-Уотт позже написал в воспоминаниях, что наличие полиэтилена изменило дизайн, способ производства, установки и обслуживания радаров, размещённых на летательных

аппаратах, превратив задачу размещения радара на борту лёгкого и быстрого самолёта из невыполнимой в реальную.



После войны процесс получения полиэтилена, разработанный в ICI, сохранил своё значение, но из-за больших затрат энергии на нагрев и сжатие этилена стоимость полиэтилена оставалась высокой. Ещё одной проблемой практического применения полиэтилена были низкая температура плавления полиэтилена и его низкая механическая прочность. В 1951 году Роберт Бэнкс и Пол Хоган из США разработали каталитический процесс получения полиэтилена, но для получения полимера таким способом также было необходимо приложение высокого давления. Прорыв в синтезе полимеров произошёл в 1953 году, когда Карл Циглер разработал способ каталитической полимеризации этилена, протекавшей в гораздо более мягких условиях.

Карл Циглер родился в 1898 году в Германии, в семье лютеранского священника. В 1916 году Циглер поступил в Марбургский университет, и, хотя от учёбы и научных исследований его оторвала обязательная военная служба, он получил степень доктора философии в 1920 году. В 1922 году Циглер женился на Марии Куртц, вместе они воспитали двух детей, а многие «научные дети» Циглера – его студенты – с теплотой вспоминали Марию как «Фрау профессор». После работы в университетах Гейдельберга и Галле в 1943 году Циглер был назначен директором Института исследования угля в Мюльхайме. Город Мюльхайм располагался в промышленном центре Германии, Рурском каменноугольном бассейне, инфраструктура региона регулярно подвергалась бомбёжкам авиации союзников, и Циглер руководил институтом из пригорода Галле, предусмотрительно посещая Мюльхайм только при необходимости (которая, скорее всего, совпадала с нелётной погодой). Его трудовой договор позволял ему вести исследования вдали от углеперерабатывающих предприятий, и параллельно выполнению обязанностей директора он продолжал работать профессором в Галле. Весной 1945 года вся семья Циглеров покинула Галле на легком грузовике армии США. Это произошло за несколько часов до вхождения в Галле советской армии, впоследствии до 1991 года Галле оставался территорией Германской демократической республики. В конце 1940-х годов Институт Мюльхайма был восстановлен (по программе плана Маршалла), и Карл Циглер сыграл существенную роль и в этом, и в химической промышленности Западной Германии. Когда в 1949 году произошло реформирование химического общества ФРГ, Циглер стал президентом этого общества.

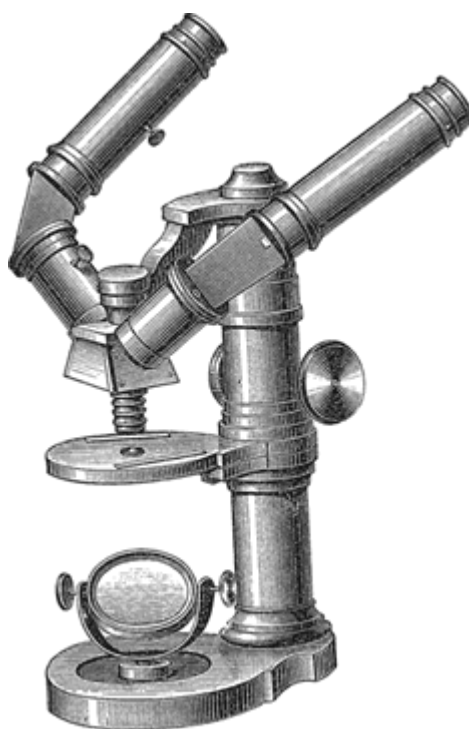


Одним из наиболее интересных для Циглера научных направлений была металлоорганическая химия, и в послевоенные годы в Мюльхайме он активно занялся изучением алкильных производных лития. Хотя эти вещества и являются полезными интермедиатами в органическом синтезе, они требуют аккуратного обращения, поскольку склонны к самопроизвольному возгоранию при контакте с воздухом. Циглер надеялся, что органические производные алюминия позволят конвертировать этилен – достаточно дешёвый сопродукт переработки каменного угля – в более ценные углеводороды. Полученные результаты значительно превзошли ожидания исследователя – триэтилалюминий взаимодействовал с этиленом (и алкенами с большей массой) при повышенном давлении. Образовавшиеся интермедиаты затем могли превращаться в углеводороды с большей молекулярной массой, при этом триэтилалюминий работал только как катализатор – его можно было выделить из продуктов реакции и использовать повторно. Тем не менее, химиков-технологов полученный результат не вдохновил: их аргумент в пользу того, что процесс, хоть и интересный, но для химической промышленности бесполезный, основывался на том, что смесь образующихся углеводородов будет слишком тяжело разделить. Потенциал процесса Циглера первоначально удалось рассмотреть только Роберту Робинсону, получившему в 1947 году Нобелевскую премию по химии «...за исследования растительных продуктов большой биологической важности, особенно алкалоидов...». Именно благодаря Робинсону фирма, в которой он работал, *Petrochemicals Limited*, приобрела патент на процесс Циглера. Ещё одним человеком, с энтузиазмом оценившим работы Циглера, был итальянец Джулио Натта, впоследствии в 1953 году поделивший с Циглером Нобелевскую премию по химии.



Натта родился в Италии в 1903 году в семье юриста. В студенчестве он изучал математику в Университете Генуи, но степень доктора философии получил, защитив в 1924 году диссертацию по химической технологии в Миланском политехническом институте, в нем же он и преподавал до 1933 года. Поработав профессором в университетах Павии, Рима и Турина, Натта вернулся в Милан в 1938 году, где получил должность директора Исследовательского Центра химической технологии, в котором и проработал всю оставшуюся жизнь. В 1935 году Натта женился на профессоре литературы Миланского университета Розите Беати, у семейной пары было двое детей.

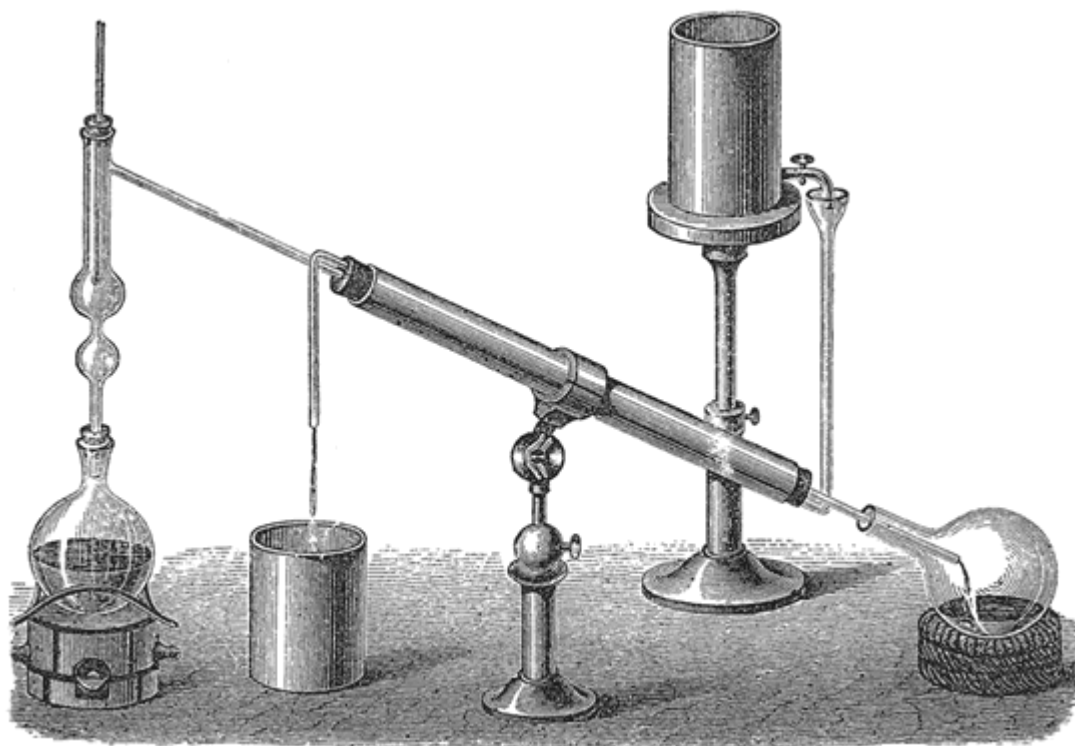
Во время посещения Германии в 1952 году Натта посетил лекцию Циглера и пригласил его в Милан для обсуждения совместных проектов с химической компанией *Montecatini*, получившей в итоге права на промышленное применение процесса Циглера в Италии. Финансовая помощь *Montecatini* позволила трём итальянским студентам присоединиться к исследовательской группе Циглера в Мюльхайме в феврале 1953 года.



Вскоре в результате совместной работы была найдена особенность каталитической реакции – один металл дезактивировал алюмоорганический катализатор, другой промотировал процесс катализа. Эти эффекты были обнаружены после того, как в одной серии экспериментов в результате олиго- и полимеризации этилена не удалось получить органические молекулы тяжелее бутена. Циглер предположил, что следы никеля на стенках реактора для синтеза под высоким давлением тормозили образование органических соединений с большой молекулярной массой. Он предположил, что если один металл может ингибировать реакцию, возможно, есть и другие, которые будут работать в обратном направлении – активировать катализатор полимеризации. Изначально полиэтилен не был целью творческого тандема Циглер-Натта, но в ноябре 1953 года исследователям удалось получить этот полимер при сравнительно низком давлении – всего лишь несколько атмосфер, добавив к триэтилалюминию производное циркония. В начале 1954 года двойной катализатор триалкилалюминий/галогенид циркония позволил получить первые образцы полиэтилена при нормальном атмосферном давлении. Один из ассистентов Циглера – Хайнц Мартина – ворвался в кабинет начальника, держа в руках образец полиэтилена и восклицая: «*Es geht in Glas!*» («Он [процесс полимеризации] идёт в стеклянной посуде!»)

Процесс получения полимера был достаточно прост. В инертной атмосфере этилен пробублькивали через инертный растворитель, содержащий триэтилалюминий и тетрахлорид циркония, постепенно из раствора осаждался полиэтилен. На молекулярном уровне, конечно же, всё происходило гораздо сложнее – комплексы и металлоорганические соединения, образовывавшиеся в результате взаимодействия этилена, производных этилена и циркония, переходили друг в друга в реакциях, в которых принимали участие вещества во всех трёх агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твёрдом (в наши дни механизм каталитического образования полимеров, катализируемого системой $\text{AlEt}_3 \times \text{ZrCl}_4$ является обязательной частью экзамена студентов химических специальностей по курсу «полимеры», и они не очень рады воспроизводить этот механизм во время экзаменационных ответов). Полученный в группе Циглера полиэтилен низкого давления отличался большей механической прочностью, чем полиэтилен высокого давления, полученный по технологии ICI, его температура плавления была выше. Свойства образцов различались в основном из-за того, что Циглеру удалось получить полиэтилен с большей молекулярной массой, но, как показали исследования образцов, была тут и другая причина. Как показали исследования с помощью метода рентгеновской дифракции, в полиэтилене низкого давления Циглера линейные нити

полимера были упакованы плотнее, чем разветвлённые макромолекулы в полиэтилене высокого давления ICI.



Тут пришёл звездный час Натты – изучение больших молекул с помощью рентгеновских лучей и электронных пучков было тем делом, которым Натта овладел в совершенстве, и здесь его опыт оказался неоценимым для совместной работы. Но сотрудничество в науке всегда имеет лёгкий (или не очень лёгкий) оттенок конкуренции – Натта хотел, чтобы *Montecatini* выделяла больше средств на его исследования, и он, услышав об успехах группы Циглера с полимеризацией при обычном атмосферном давлении, тайно от коллеги начал исследовать возможность, которой Циглер в своё время пренебрёг.

Пилотные эксперименты Циглера по полимеризации пропилена провалились. Он решил, что эта реакция невозможна, авторитетно заявив подчинённым и Натте: «*Es geht nicht*» («Она не идёт»). В ходе дальнейших изысканий Циглер сконцентрировался на поиске и разработке новых катализаторов, не став испытывать возможность применения $\text{AlEt}_3 \times \text{ZrCl}_4$ в полимеризации других типов мономеров, и в итоге полипропилен не был получен химиками из Мюльхайма до июня 1954 года. Оформляя заявку на способ получения полипропилена, Циглер был неприятно поражён – Натта опередил его. Итальянцы получили первые образцы полипропилена в марте 1954 года, запатентовали способ получения этого полимера в присутствии того, что Натта тактично назвал «катализатором Циглера». Несмотря на очевидный комплимент-прогиб (имя реактиву, реакции и катализатору с 1919 года имел право присваивать только Союз теоретической и прикладной химии), Циглер был взбешён. Он посчитал патент итальянцев личным оскорблением, небезосновательно полагая, что Натта нарушил условия их соглашения о совместной работе. Циглер разорвал все контакты с Наттой, и оба исследователя годы старались не замечать друг друга на конференциях и делать вид, что они незнакомы. В конечном итоге время, а точнее Нобелевская премия по химии, присуждённая им обоим, немного сгладили неприятные воспоминания (в особенности Циглера о Натте).

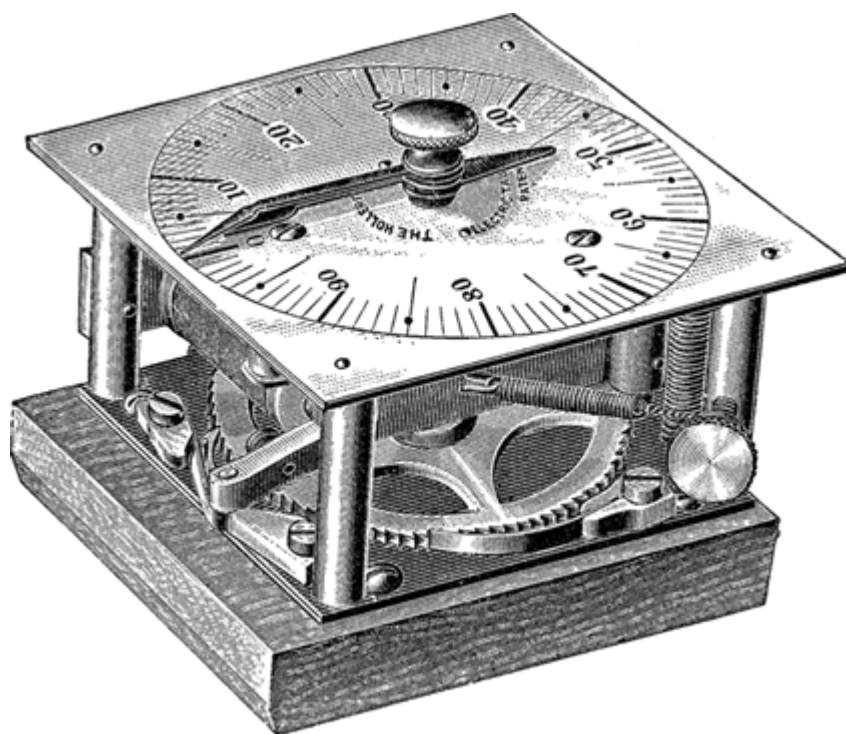
Разрабатывая способ получения полипропилена, Натта осознал важность влияния пространственной конфигурации боковых групп полимера на его свойства. Исследования Натты показали, что изменение строения катализатора и условий реакций может приводить к образованию полимеров с различными типами молекулярной структуры и, соответственно,

физическими свойствами. Оказалось, что изменение строения катализатора позволяет получить полимер с длинными или короткими, линейными или разветвлёнными цепями – все это позволяло вести направленное получение полимера со свойствами, адаптированными для тех или иных практических нужд.

Так, для полипропилена он обнаружил, что ориентация метильных групп ключевым образом влияет на свойства. Полимерным молекулам, отличающимся такой конфигурацией, Натта дал названия, изначально предложенные его женой. «Атактический» полипропилен с метильными группами, расположенными случайным образом, представлял собой аморфный эластичный материал, возможности практического применения которого из-за низкой механической плотности были ограничены. «Синдиотактический» вариант этого же полимера (метильные группы которого чередовали направление вверх и вниз относительно цепи), напротив, формировал регулярную спиралевидную структуру, образуя волокна со значительной механической прочностью. Благодаря возможности подстройки свойств полипропилен нашёл свою нишу на рынке химических продуктов, но химическую промышленность, производящую полимеры, в 1950-е годы изменил именно полиэтилен. Из этого полимера быстро начали выпускать самые различные изделия от мыльниц до труб, но производителей ждал неприятный сюрприз – через несколько месяцев активного применения изделия из полиэтилена начинали трескаться. Промышленников, производящих полимеры, спасла от разорения только счастливая случайность: исследователи быстро выяснили, что причиной повышенной ломкости полиэтиленовых изделий оказались недостаточно прочные межмолекулярные взаимодействия между линейными нитями, получавшимися по процессу Циглера. Для более эффективного сцепления полимерных нитей к этилену, подающемуся на полимеризацию, добавляли небольшое количество пропилена, бутилена – ненасыщенных углеводородов, способных при совместной с этиленом полимеризации образовывать на полимерной нити боковые цепи, заставляющие молекулы полимеров прочнее сцепляться друг с другом. Тем не менее, к тому моменту, когда появился этот материал с улучшенными свойствами, на складах заводов по производству полимеров скопились десятки тонн пластика, которые так и не нашли потребителя.

Патенты, оформленные Циглером, обеспечили его на всю жизнь. В 1969 году он вышел на пенсию, на его пожертвования в 40 миллионов дойчмарок (где-то около 6 миллионов долларов США по нынешнему курсу) был организован фонд для поддержки химических исследований, сам же Карл Циглер с семьёй стал путешествовать по миру, чтобы любоваться солнечными затмениями. Он скончался в 1973 году. У Джулио Натты судьба сложилась не так радужно – в 1956 году у Натты диагностировали болезнь Паркинсона, которая быстро прогрессировала, и к 1963 году, к Нобелевской премии, состояние учёного ухудшилось настолько, что участвовать в церемонии награждения и чтении Нобелевской речи ему помогал сын и коллеги.

Сейчас, через пятьдесят с лишним лет после присуждения Нобелевской премии Циглеру и Натте появились новые способы получения полимеров, как полиэтилена и полипропилена, так и новых макромолекул с принципиально новыми свойствами. Сейчас новое поколение катализаторов Циглера-Натты, и других катализаторов, появившихся уже трудами химиков второй половины XX века, а также новые реакторы полимеризации позволяют получать материалы, которые применяются не только для упаковочной тары и труб, но и для изготовления легкой спортивной обуви, протезов, имплантов. Однако возрастающие объёмы производства полимеров (и в особенности полиэтилена) порождают и одну большую проблему – 79 % всех полимеров, произведённых с 1950-х годов, уже нашли своё последнее пристанище на мусорных полигонах и свалках. Только 9 % из произведенных синтетических полимеров подверглось вторичной переработке, и 12 % было уничтожено с помощью сжигания. По оценкам, ежегодно в мировой океан попадает более 8 миллионов тонн полимеров. Все это приводит к тому, что химики стараются заменять полиэтилен на другие полимеры, биоразлагаемые, одним из которых является полимолочная кислота или полилактид.



1984. Зажим Кека

Рано или поздно все взрослеют. Во всех обществах и профессиях существуют ритуалы празднования момента, когда молодой человек становится взрослым или ученик становится профессионалом. Есть испытания силы или выносливости, есть государственные аттестации, показательные выступления и просто вечеринки по поводу. А как насчет химика? Может быть, это экзамен или защита квалификационной работы, где кандидат сталкивается с командой опытных дознавателей, способных задавать каверзные (как считают сами студенты) вопросы? Или церемония вручения дипломов, где все любят друг друга и говорят о прекрасных годах бакалавриата, специалитета или магистратуры? Возможно, в жизни химика есть менее формальный, но не менее значительный момент взросления, после которого обратного пути уже нет: «Сборка прибора для отгонки растворителя на ротационном испарителе».

Это бывает. Мы закрепляем колбу с раствором вещества, полученного нашим непосильным трудом, на втулке ротационного испарителя (спасибо Лайману Крегу), включаем создающий разрежение насос, нагревательную баню (спасибо Марии-Пророчице) и колба начинает вращаться. И тут к нашему ужасу колба с содержимым падает в разогретую баню, а в наших ушах при этом слышен визг сирен пикирующего бомбардировщика. Если нам повезло, и наше вещество не разлагается водой, мы, проклиная всё на свете и свои руки-крюки, экстрагируем в органическое вещество наш продукт и повторяем снова. Увы, у удобных пришлифованных стеклянных сочленений лабораторной посуды есть темная сторона – под действием беспощадной гравитации стеклянная посуда может просто соскользнуть, а результаты труда потеряться. Во времена моего студенчества мы решали ситуацию с помощью резинок – к стеклянной посуде были припаяны специальные рожки, которые позволяли сцепить колбу-приёмник и алонж резинкой. Тогда мы, студенты-первокурсники, еще не знали, что уже три года как запатентовано устройство, которое рано или поздно сильно облегчит жизнь тем из нас, кто останется в химии, и нашим ученикам – зажим Кека.

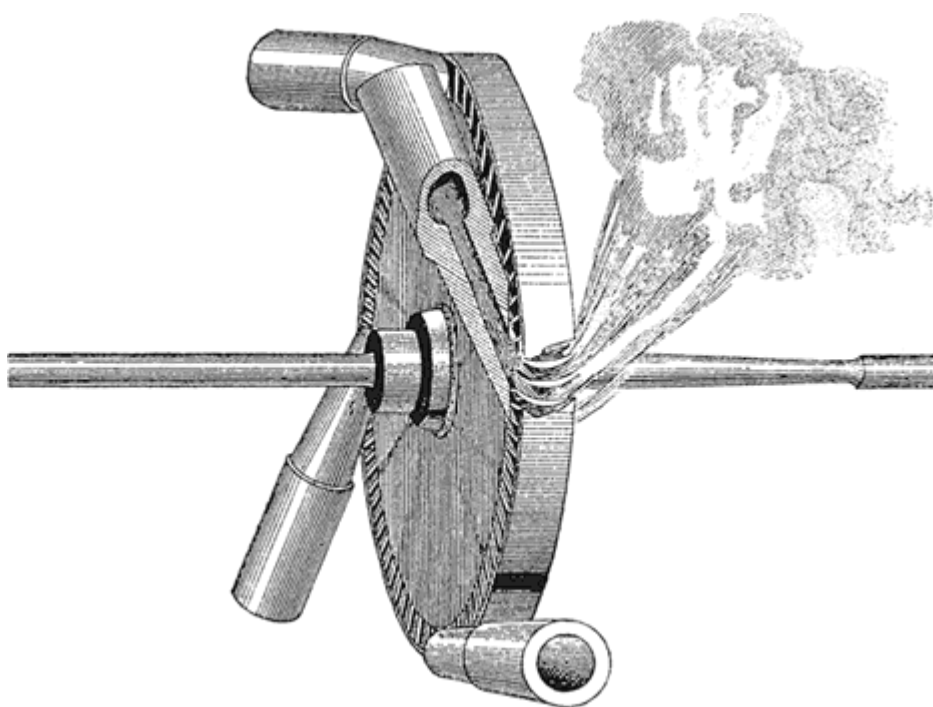


Германн Кек родился в 1919 году в немецком городе Трайза в земле Гиссен. К шестнадцатилетнему возрасту Кек потерял обоих родителей, и в 1935 году его дед по отцовской линии взял внука в Берлин и устроил на работу в музей, где подросток навсегда полюбил машины и механизмы. С началом Второй мировой Кек был призван в вермахт. Он нёс службу на западном фронте в ремонтно-тыловых подразделениях и закончил войну, не получив ни одной царапины, а в 1945 году был помещен в лагерь для военнопленных во Франции. Там, несмотря на тяжелые условия, перед Кеком открылся новый мир – друг семьи переслал ему в лагерь экземпляр Методических указаний по выполнению лабораторных работ в неорганической химии, который Кек прочитал от корки до корки и выучил наизусть. В лагере были и другие люди с химическим образованием, с которыми Кек обсуждал прочитанное, и в итоге он получил представление о химии. После освобождения Кек поступил в Марбургский университет имени Филиппа, где в конечном итоге получил степень доктора философии, защитив диссертацию, темой которой было получение и свойства класса кремнийорганических веществ – силиксенов. После защиты Кек поработал в компании Дегусса, потом отправился в Швейцарию, где работал в Университете Лугано и, как задолго до него Альфред Вернер, в конечном итоге получил швейцарское гражданство в 1970-х годах. Бросив работу в университете, он стал работать в

компании Сандоз, разрабатывая новые типы пищевых красителей и умягчителей воды. И, хотя с химией и с достатком всё было в порядке, юношеская страсть к машинам и механизмам не оставляла его, и в 1970-х годах параллельно с химией он стал заниматься изобретательством, патентуя свои интересные, но не всегда востребованные идеи – тормоза для лыж и тому подобные безделушки.



Самое главное свое изобретение он сделал в 1980-е годы – зажим для скрепления стеклянной лабораторной посуды друг с другом. Придуманное им пластиковое устройство позволяло надежно соединить два стеклянных лабораторных прибора – колбу и холодильник, алонж и приемник, обезопасить стеклянные устройства, собранные на ротационном испарителе. Для удобства применения зажимы разного размера, соответствующие стеклянным сочленениям разного диаметра, изготавливают из пластика, окрашенного в различные яркие цвета – один цвет для диаметра 14 мм, другой – для 29 мм и т. д. Как только первые опытные образцы зажимов увидели химики и производители химического оборудования, предприятие Кека стало получать все новые и новые заказы, оборот и продажи возрастали. Бизнес процветал, и Кек управлял своей компанией весьма активно для своего возраста. Часто он путешествовал, предлагая свои устройства лабораториям в разных концах света. Только в 1990-х он частично отошел от дел, продав права на патент кампании *Schott*, специализирующейся на изготовлении стеклянной лабораторной посуды, а в 2008 году продал свою компанию, которой управлял из дома в Тервиле около Базеля.



Зажимы Кека универсальны, благодаря чему не только спасли множество синтезов, но и временами помогают химикам вернуться в детство – их яркие цвета позволяют нам представить, что мы собираем химический прибор как в детстве собирали что-то из кирпичиков Лего, а в этом приборе, точно также как из кирпичиков Лего, из атомов буду собираться вещества, которые мы планируем получить.



1997. Сиборгий Сиборга

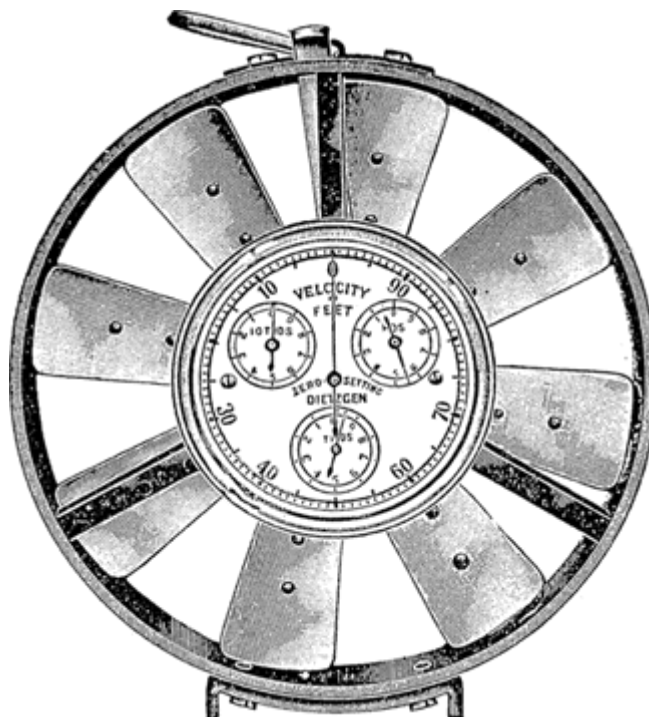
Открытие (или создание) ранее неизвестного химического элемента сразу же позволяет первооткрывателю попасть в элитный клуб учёных. Открытие двух и более химических элементов – еще более редкое достижение. Мари и Пьер Кюри открыли два химических элемента (хотя тут можно каждому члену семейного творческого коллектива засчитать по одному), Йонс Якоб Берцелиус открыл четыре химических элемента, и Хэмфри Дэви – шесть.



Тем не менее, есть один учёный, благодаря работам которого в Периодической системе появилось десять химических элементов – Гленн Сиборг. В 1997 году в честь признания заслуг Сиборга его именем был назван элемент № 106 – сиборгий (Sg). В отличие от Эйнштейна и Менделеева, «прописанных» в таблице посмертно, Сиборг прижизненно стал первым из двух «людей и химических элементов». Вторым человеком, в честь которого назвали химический элемент при его жизни, стал наш, российский физик-ядерщик Юрий Цолакович Оганесян, в честь которого в 2016 году назван элемент № 118 – оганессон (Og).

Сиборг прожил яркую и насыщенную жизнь. Он не только делал открытия, которые принесли ему Нобелевскую премию по химии в 1951 году. Сиборг участвовал в разработке ядерного оружия и атомной энергетики. Под его руководством было защищено 68 диссертаций, он был автором или соавтором пятисот научных статей, научным советником 10 Президентов США и даже участвовал в написании школьного учебника по химии и методических рекомендаций к

нему для учителей химии. Но при этом Сиборг не только отдавал всего себя работе – у него было шестеро детей, он был заядлым туристом и игроком в гольф, читал книги и работал в саду.

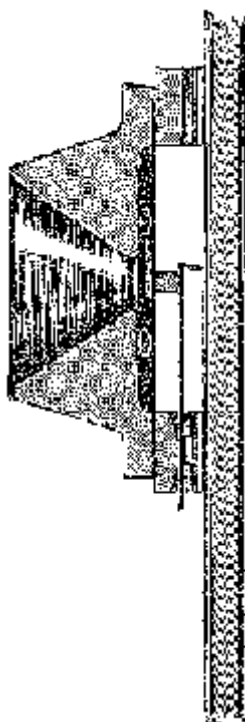


Гленн Теодор Сиборг родился 19 апреля 1912 года в Ишпеминге, шахтёрском городке штата Мичиган. Мать Сиборга, как и родители его отца, были эмигрантами из Швеции, поэтому Сиборг научился говорить по-шведски раньше, чем по-английски. В 1922 году семья Сиборга в поисках лучших перспектив переехала в маленькую калифорнийскую общину Хоумс Гарден, в наше время – пригород Лос-Анжелеса. Во 1920–30-е годы Сиборги переживали тяжелые времена: часто отец Гленна, работавший механиком, перебивался сезонными заработками или вообще сидел без работы. Тем не менее, в 1933 году Гленн Сиборг получил диплом химика в Университете Калифорнии Лос-Анжелеса, ему удалось самостоятельно оплатить обучение. В 1934 году Сиборг поступил в аспирантуру, где он изучал уже физику, и защитил диссертацию, получив степень доктора философии в 1937 году. Декан факультета химии в Беркли, Гилберт Льюис (тот самый, который под влиянием Вернера разработал принцип восьмизлектронных оболочек), нанял его на должность ассистента лаборатории. Сиборг занялся исследованиями, опубликовав в соавторстве с Льюисом десятки работ.

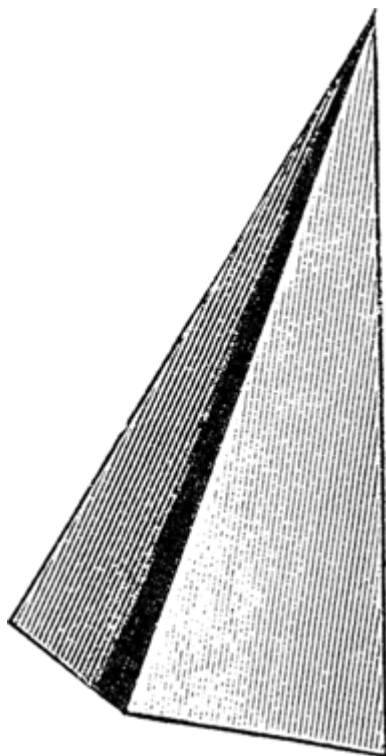


В 1939 году Сиборг стал инструктором в Беркли, и, возможно, его ждал бы обычный путь химика, направление исследований которого зависело бы от мейнстрима, однако в том году произошло два знаковых события, изменивших его судьбу – был открыт процесс распада атомных ядер, и началась вторая мировая война. К тому времени Сиборг уже успел получить навыки работы на одном из самых сложных в те времена научных устройств – на циклотроне. Принципы работы циклотрона были сформулированы в 1920-х годах Лео Силардом, а первый функционирующий циклотрон был построен в Беркли в 1931 году Эрнстом Лоуренсом и Милоном Ливингстоном. В этом приборе переменные электрические токи с высокой частотой ускоряли заряженные частицы до беспрецедентной скорости. Бомбардировка ускоренными частицами подходящих мишеней позволяла получать ранее неизвестные изотопы, ряд из которых находил практическое применение. Так, например, нуклид ^{131}I (йод-131) применялся для лечения злокачественных опухолей щитовидной железы. Однако, на первых порах участие Сиборга в этой исследовательской программе было неофициальным. Как позже он отмечал в воспоминаниях:

«Днём я проводил эксперименты с кислотами и щёлочами в роли персонального помощника лучшего физхимика всех времён и народов – Гилберта Льюиса, ночью же я проводил свободное время, изучая тайны атомов. Моя карьера началась с момента, когда физик, имевший доступ к работе на засекреченном тогда циклотроне, предложил мне проанализировать радиоизотопы, которые содержались в «горячем» образце. На небольшом лабораторном столе с помощью водопроводной воды, реактивов, тайно вынесенных с химического факультета, мне удалось провести разделение и продемонстрировать, что химик может быть полезен в области, в которой доминировали физики. Этот успех открыл мне дверь к сотрудничеству, которое в итоге и стало делом всей моей жизни».

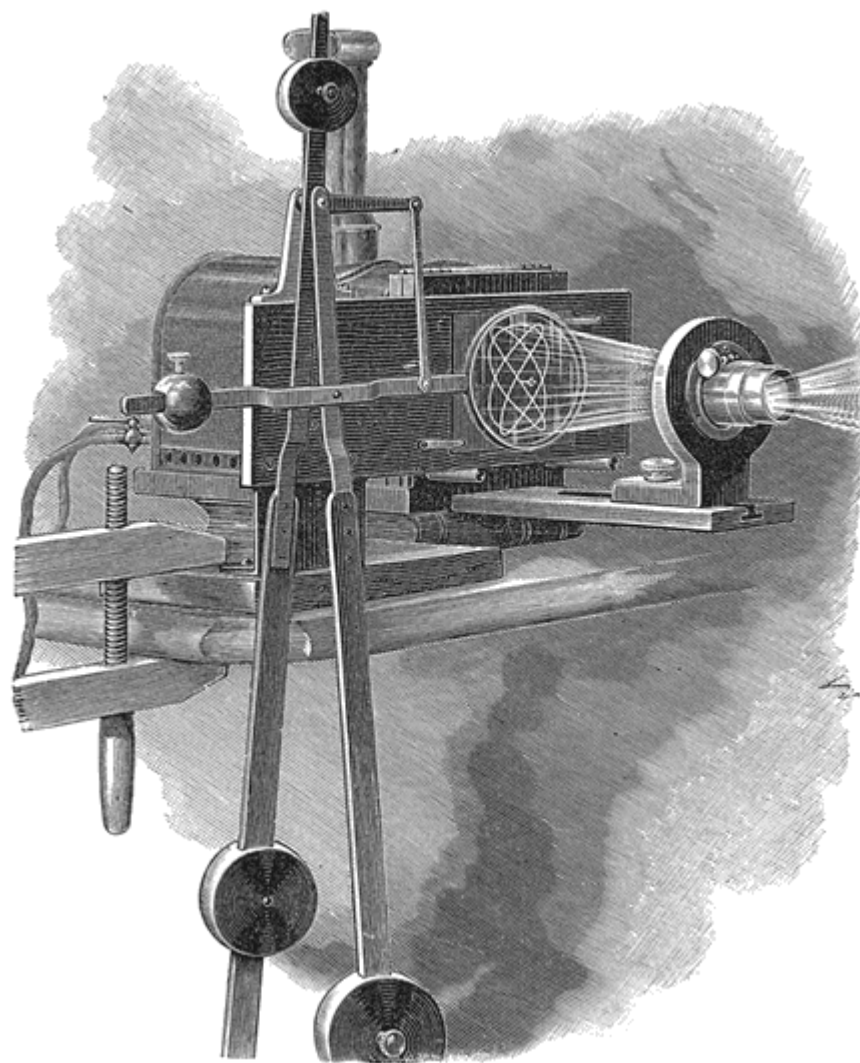


В 1939 году до Беркли дошли исключительно важные вести из Европы. В декабре 1938 года в Берлине Отто Хан и Фридрих Вильгельм Штрассман провели первый успешный эксперимент по расщеплению атомного ядра. В январе 1939 года их результат был правильно интерпретирован бывшей коллегой Гана Лизой Мейтнер, эмигрировавшей в Швецию, и её племянником, Отто Фришем. На фоне этих известий Эдвин МакМиллан (поделивший с Сиборгом Нобелевскую Премию по химии в 1951 году) интенсифицировал исследования. В мае 1940 года исследователи из группы МакМиллана получили крошечные количества первого искусственного химического элемента № 93, бомбардируя уран потоком нейтронов.



В Европе уже бушевала война, США еще сохраняли нейтралитет, но при этом наращивали свою военную мощь. В ноябре 1940 года МакМиллан оставил лабораторию ядерных исследований в Беркли и начал работу над секретным правительственным проектом по разработке радара, наказав Сиборгу продолжать исследования в области строения атомных ядер. В начале 1941 года Сиборг с ассистентами подтвердили синтез другого искусственного элемента – с номером 94. Для этого они облучали урановую мишень дейтронами – ядрами дейтерия. Поскольку новые элементы в Периодической системе следовали за ураном, их назвали нептунием и плутонием (по аналогии с тем, что в Солнечной системе после Урана расположены Нептун и считавшийся тогда планетой Плутон), но информация об их открытии не была опубликована.

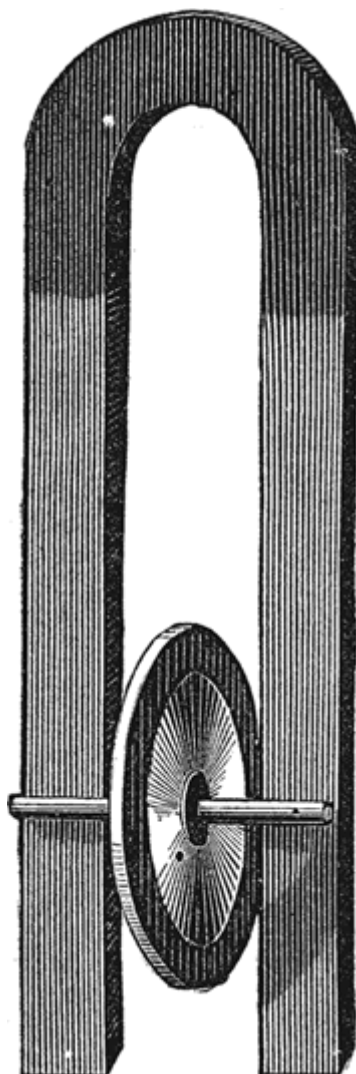
Такая секретность была связана с тем, что один из нуклидов плутония (плутоний-239) подвергался самопроизвольному распаду с выделением нейтронов, что делало возможным осуществление цепной реакции, протекающей с выделением огромного количества энергии. В США возможность создания ядерного оружия и создания атомной бомбы только рассматривалась – администрация Президента Рузвельта еще рассматривала написанное в августе 1939 года письмо Эйнштейна и других физиков, которое обращало внимание президента на то, что нацистская Германия ведёт активные исследования, в результате которых может вскоре обзавестись атомной бомбой; в письме также содержался призыв к началу широкомасштабных атомных исследований в США. В декабре 1941 года после атаки на Перл-Харбор и вступления США в войну, письмо Эйнштейна с сотоварищами дало старт новой исследовательской программе, получившей название «Манхэттенский проект». В июне 1942 года Сиборг присоединился к работе над проектом, почти мимоходом женившись по пути на новое место работы. Избранница Сиборга, Хелен Григгс работала в Беркли секретарём Эрнста Лоуренса. Она и Сиборг встречались с 1941 года, вместе они отправились на поезде из Беркли в Чикаго и на небольшой остановке в Неваде оформили свои отношения. Хотя процедура заключения брака была короткой и аскетичной, все последующие 56 лет до смерти Сиборга они прожили счастливо. У Сиборгов было шестеро детей, оба супруга разделяли увлечения друг друга, например – пешие прогулки по природе. Сам Гленн часто называл Хелен «Моё самое ценное открытие».



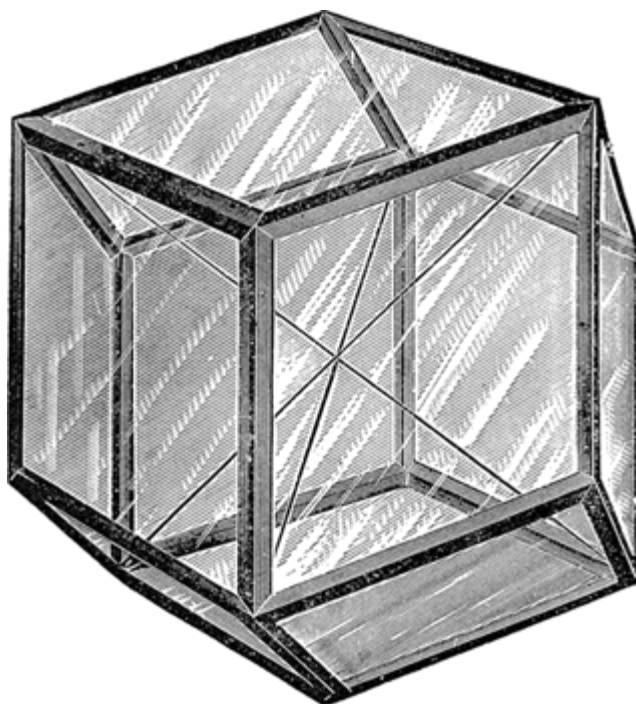
Молодожёны прибыли в Чикаго в тот момент, когда Манхэттенский проект достиг критической точки. В декабре 1942 года удалось осуществить первую контролируемую цепную ядерную реакцию в устройстве, которое под руководством Энрико Ферми было смонтировано под трибунами университетского футбольного стадиона Стэгг-Филд. Реактор Ферми называли «кучей» – он был сложен из брусков графита, которые должны были сдерживать скорость цепной реакции. Уран и оксид урана размещались между графитовыми брусками. Атомная гонка началась. Многонациональная команда Ферми, в которую вошли в том числе и эмигрировавшие в 1933 году из Германии учёные (Фриш, Бете, Силард, Фукс, Теллер, Блох и другие), а также Нильс Бор, вывезенный из оккупированной Германией Дании, знали, что немецкие учёные во главе с лауреатом Нобелевской премии Вернером Гейзенбергом работают над аналогичным проектом. Казались перспективными два направления работ. Часть учёных пыталась отделить активный уран-235 от менее активного (но более распространенного в земной коре) урана-238. В то же время другие исследователи во главе с Сиборгом пытались извлекать плутоний-239 из продуктов, наработанных в реакторе. Это было опасно и сложно. Сиборг писал:

«Моя цель казалась невыполнимой – разработать автоматический процесс для производства элемента, существующего в количествах столь малых, что никто его не видел. Производство должно было быть экранировано толстыми бетонными стенами, и после его запуска никто не мог бы оказаться на его территории для настройки оборудования или его починки, не получив при этом смертельной дозы радиации. Были и неудачи. Однажды ночью полка рухнула, потому что работник перегрузил ее, поставив экранирующий радиоактивное излучение свинец. Падение полки разбило пузырьёк на столе и четверть мировых запасов

плутония впиталась в номер газеты Sunday Tribune. Но нам как-то удавалось выдерживать график».

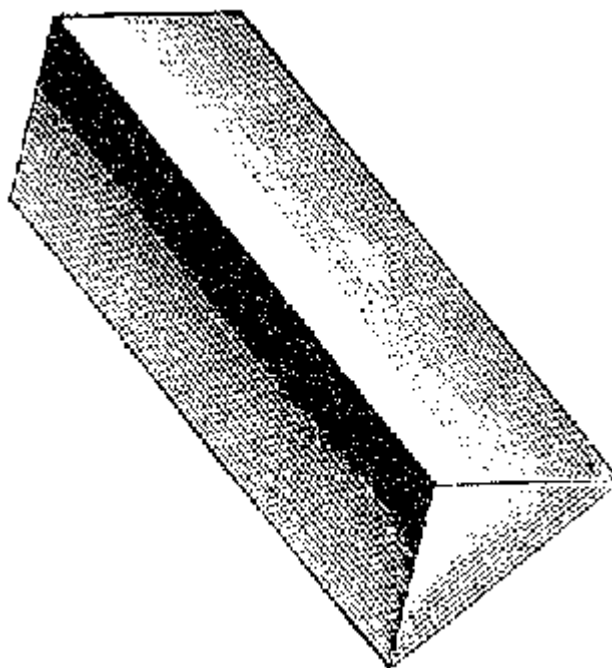


К концу 1944 года стало ясно, что война в Европе успеет закончиться до того, как любая из воюющих сторон успеет создать атомное оружие, но работа над проектом продолжалась. Новая цель проекта теперь заключалась в принуждении Японии к капитуляции. Многие учёные опасались, что применение атомного оружия вызовет значительные жертвы среди гражданского населения, и Сиборг был в числе этих учёных. Он подписал обращение в администрацию президента США, в котором излагалась идея того, что запугать Японию и принудить её к капитуляции можно будет простой демонстрацией действия атомной бомбы на необитаемом островке в Тихом океане. В администрации Трумэна сочли такой подход непрактичным, и в августе 1945 года Хиросима была разрушена урановой бомбой, а Нагасаки – плутониевой. Вскоре война закончилась, но атомная эра началась.



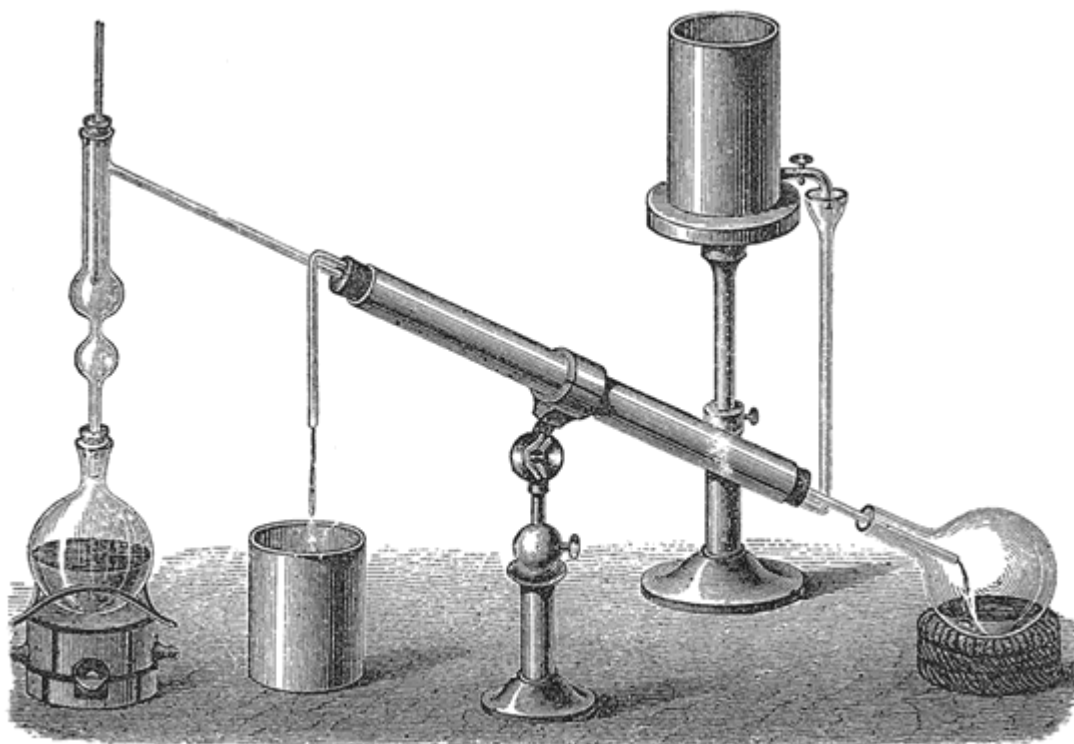
В 1946 году Сиборг вернулся к научной работе в Беркли. Работая с плутонием, он детектировал следы других трансурановых элементов, и ему хотелось завершить исследования и опубликовать их результаты. Однако помимо практических вопросов работы и обращения с этими элементами, возникали проблемы и общетеоретического характера – куда размещать эти элементы в Периодической системе? Вопрос был далеко не праздным. Редкоземельные элементы, более известные как лантаноиды, тоже не могли найти себе клетки в таблице Менделеева, пока Нильс Бор не разработал модель атома со стационарными орбитами.

В 1921 году Бор предположил, что 14 элементов, следующих в Периодической системе за лантаном, образуют внутренние переходные серии, а число их внешних, то есть валентных электронов остаётся равным трём, пока не заполнится внутренний $4f$ -электронный подуровень. Он предположил, что не открытый ещё в то время элемент, завершающий эту серию, должен находиться в Периодической системе в той же группе, в которой расположены гафний и цирконий. Этот элемент был открыт Дирком Костером и Дьёрдем де Хевеши, которые, убедившись, что свойства этого элемента соответствуют теоретическим предсказаниям Бора, назвали его гафнием (*Hafnia* – латинское название Копенгагена). Дальше – больше. Бор также предположил, что элементы под актинием должны образовать вторую внутреннюю переходную серию, в которой должен заполняться $5f$ -электронный подуровень. Большая часть химиков относилась к этому со скептицизмом. Они продолжали помещать торий (атомный номер 90, максимальное значение валентности – 4) в четвертую группу, под титаном, цирконием и гафнием, при том, что в те времена уран (атомный номер 92, максимальная валентность – 6) казался обитателем шестой группы и соседом хрома, молибдена и вольфрама. Когда были открыты первые трансурановые элементы, казалось логичным поместить нептуний в седьмую группу – под марганец и рений, а плутоний в восьмую – к рутению и осмию. Результаты исследований Сиборга говорили другое, и в 1945 году он опубликовал Периодическую систему с новой структурой, в которой актиноиды располагались в качестве отдельной серии элементов прямо под лантаноидами. Первоначально многие химики рассматривали такой редизайн как безумную идею, но со временем эта структура таблицы Менделеева стала стандартной.

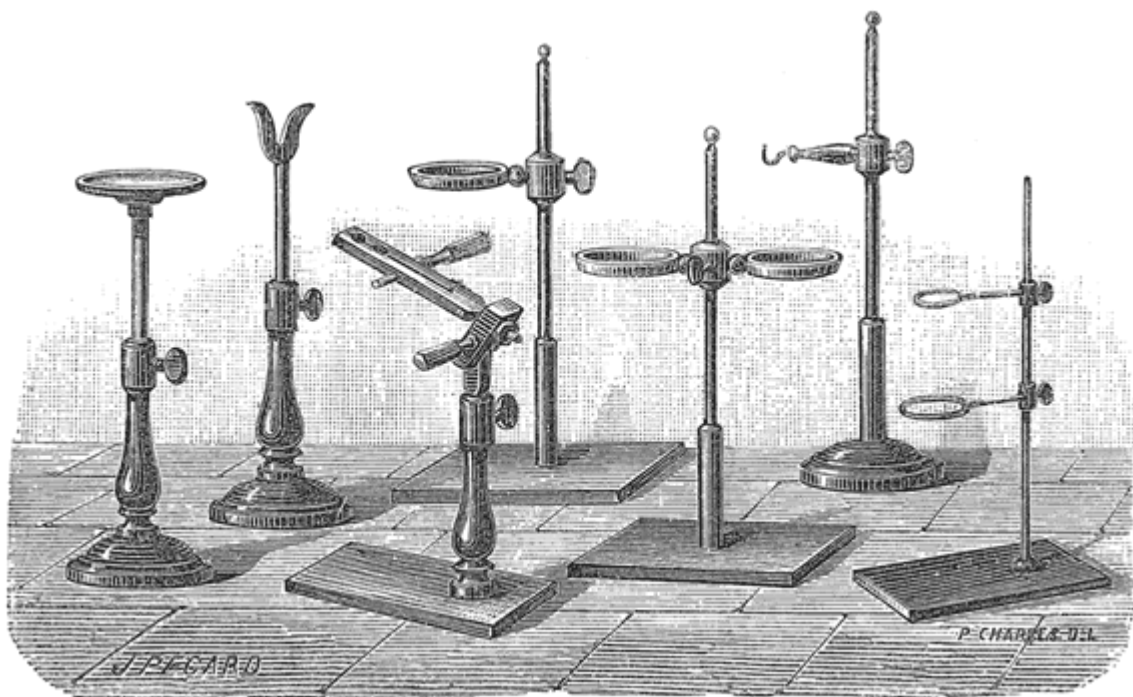


Исследования америция (№ 95) и кюрия (№ 96) подтвердили, что их наиболее устойчивой степенью окисления была степень окисления +3. Дальнейшие работы показали, что каждый трансурановый элемент также характеризуется степенью окисления +3. Далее Сиборг продемонстрировал близость химических свойств трансурановых элементов, их схожесть со свойствами лантаноидов, что давало все больше и больше свидетельств в пользу существования привычной сейчас для химии группы актиноидов. Аргументы Сиборга основывались на изучении химических свойств. Эту информацию удавалось получать с огромным трудом, так как для исследования были доступны лишь крошечные образцы новых элементов. Сиборг мог объяснить наблюдаемые явления и с точки зрения физики. Он отмечал в своей Нобелевской лекции:

«Энергии подуровней 5f- и 4d- настолько близки, что энергия перехода электрона с одного подуровня на другой пренебрежимо мала».



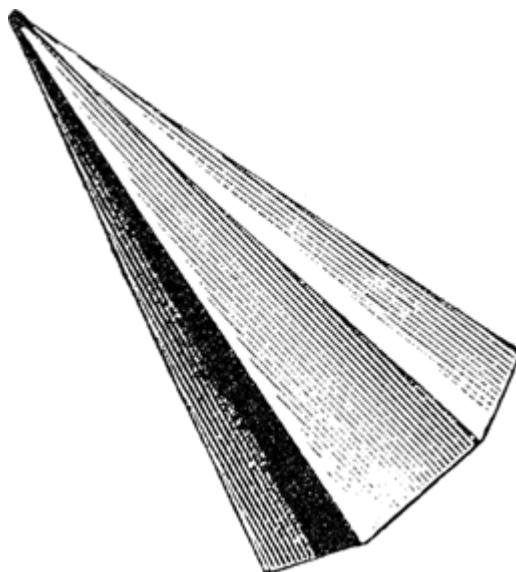
В последующие годы Сиборг с соавторами улучшал и разрабатывал методики для получения и изучения новых трансурановых элементов – берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделеевия, нобелия и, в конце концов, сиборгия. Продолжая координировать эту исследовательскую программу, Сиборг был вовлечён и в другие проекты. С 1958 по 1961 год Сиборг был ректором Университета Калифорнии, Беркли. В октябре 1958 года Сиборг объявил о снятии запретов на политическую деятельность, и запрет на поддержку коммунизма среди студентов был снят. Он был сторонником проведения спортивных мероприятий с участием университетской команды «Калифорнийские медведи», причём лозунг команды «Вперёд, медведи» (Go Bears) был анаграммой его фамилии – Seaborg. Калифорнийские Медведи выиграли свой первый и единственный Спортивный чемпионат Национальной студенческой ассоциации по баскетболу в 1959 году, во времена ректорства Сиборга. С 1961 по 1971 год Сиборг был председателем Комиссии по атомной энергии США, в которой он сыграл важную роль в международных переговорах, результатом которых в итоге стала декларация ООН о нераспространении атомного оружия (которая, увы, в наше время, не выполняется). Президенты США консультировались с Сиборгом, в его воспоминаниях есть эпизод, что Линдон Джонсон однажды вытащил учёного из бассейна для срочной консультации по телефону, которую он давал, стоя в плавках и даже не успев использовать полотенце.



Сиборг сохранял активность до последних дней жизни. В 1998 году в Бостоне на заседании Американского химического общества Сиборг перенес инсульт, что привело его к смерти полгода спустя, 25 февраля 1999 года в своем доме. Имя Сиборга увековечено не только в Периодической системе, но и в небесах. В 1984 году в его честь был назван астероид – 4856 Сиборг. Это подходящая честь для того, кто как герои вселенной Звездного пути, смело мог сказать: «Моя цель – смело идти туда, куда не ступала нога человека».

2007. Каталитические поверхности Эртля

Чтобы читатель имел представление о том, что происходит в химии в настоящий момент, впереди его ждет девять коротких сюжетов о Нобелевских премиях по химии 2007–2015 года и один длинный рассказ о Нобелевской премии этого года (рассказ об ученых и замечательных веществах, награжденных Нобелевской премией по химии в 2016 году, вошёл в «Жизнь замечательных веществ»).



Нобелевская премия по химии 2007 года была присуждена почетному профессору факультета физической химии Берлинского Института им. Фрица-Габера Герхарду Эртлю «...за новаторские исследования в области химии поверхности...».

Химические реакции на поверхности катализаторов играют определяющую роль во многих промышленных производствах. Химия поверхности объясняет суть многих процессов от коррозии металла до разрушения озонового слоя (в последнем случае ключевые стадии реакций могут протекать на поверхности маленьких кристаллов льда в стратосфере). Производство полупроводников – другая область, зависящая от информации по особенностям химии поверхности.

Герхард Эртль был одним из первых исследователей, оценивших потенциал химии поверхности. Шаг за шагом он разработал методологию химии поверхности, демонстрируя, как различные экспериментальные методики позволяют получить всестороннюю картину протекания реакции на поверхности.

Химия поверхности требует продвинутого высоковакуумного экспериментального оборудования, так как ее главная цель – наблюдение за поведением индивидуальных атомов или молекул, например, на высокочистых поверхностях металла. Малейшее загрязнение при выполнении такого рода наблюдательных и измерительных экспериментов подвергает опасности их результат. Получение полноценной картины реакции, протекающей на поверхности, требует высокоточных измерений и комбинации разносторонних экспериментальных методик.

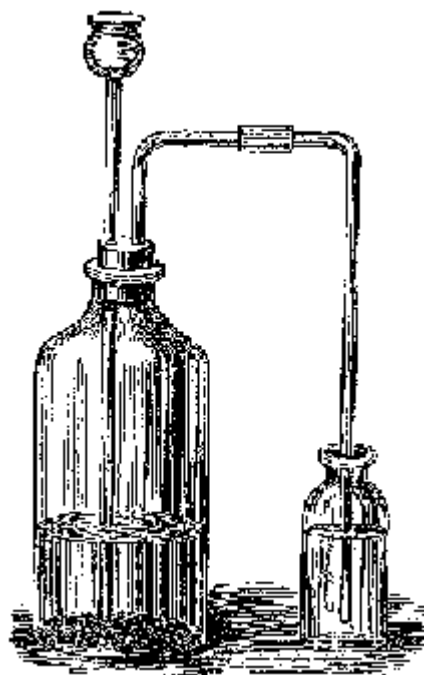
Герхард Эртль основал экспериментальную школу, продемонстрировав, как достоверные результаты могут быть получены в такой сложной области, как химия поверхности. Его разработки заложили научную основу современной химии поверхности, его методология используется как в фундаментальных исследованиях, так и в разработке химических производств.

Подходы, разработанные Эртлем, базируются не только на результатах, полученных им при изучении процесса Боша-Габера, используемого при фиксации атмосферного азота.

Эртль также изучал процесс окисления монооксида углерода на поверхности платины, реакции, используемой для каталитической очистки автомобильных выхлопов.

2008. Зелёный флуоресцентный белок Симомуры, Чолфи и Тсина

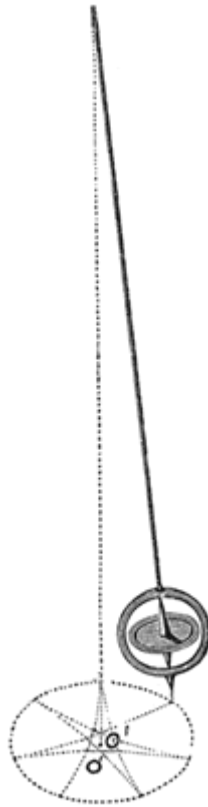
Нобелевскую премию по химии 2008 года разделили Осаму Симомура из Лаборатории Морской Биологии США, Мартин Чолфи из Университета Колумбии и Роджер Тсин из Университета Калифорнии в Сан-Диего «...за открытие и исследование зеленого флуоресцирующего белка [green fluorescent protein (GFP)] ...».



Обладающий зеленой флуоресценцией белок GFP впервые был выделен из медузы *Aequorea Victoria* в 1962 году. С момента открытия этот белок стал одним из наиболее часто используемых инструментов в биохимии. С помощью GFP исследователи разработали способы наблюдения за процессами, которые ранее было невозможно наблюдать – от роста нервных клеток до развития раковых опухолей.

Химические процессы в организме контролируются работой десятков тысяч белков. При нарушениях в работе белковых молекулярных машин организм может заболеть, все это обуславливает необходимость построения правильной карты белкового обмена и функционирования для различных организмов.

Нобелевская премия по химии 2008 года отмечает заслуги исследователей в открытии GFP и дальнейшем его изучении, позволившем использовать этот белок в качестве метки для биохимических исследований. Используя генную инженерию, исследователи в состоянии связывать GFP с другими важными, но невидимыми белками. Это позволяет отслеживать местоположение, движение и особенности межмолекулярных взаимодействий изучаемых белков в организме.



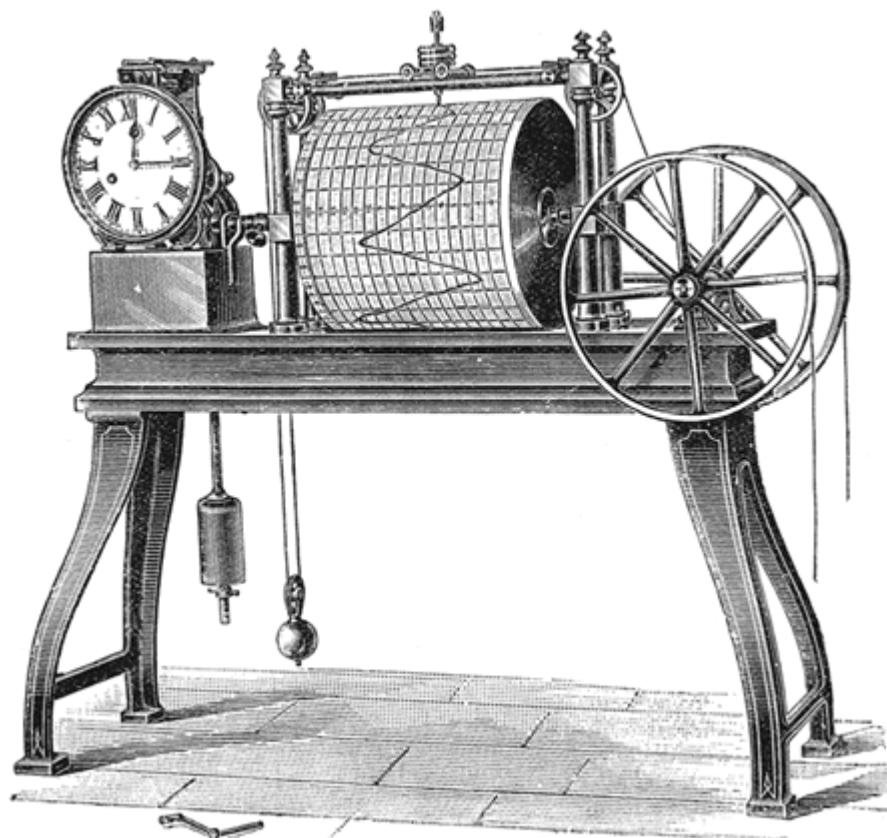
С помощью GFP биохимики могут отслеживать судьбу различных клеток: поражение нервных клеток, вызванных болезнью Альцгеймера, следить за тем, как в растущем эмбрионе образуются инсулин-производящие клетки.

Все эти аналитические методы биохимии и молекулярной биологии стали возможными после открытия и изучения GFP, в которых три новых Нобелевских лауреата приняли следующее участие:

Осаму Симомура был первым, кто выделил GFP из медузы *Aequorea Victoria*, обитающей у западного побережья Северной Америки. Он обнаружил, что белок проявляет зеленую флуоресценцию при облучении ультрафиолетом.

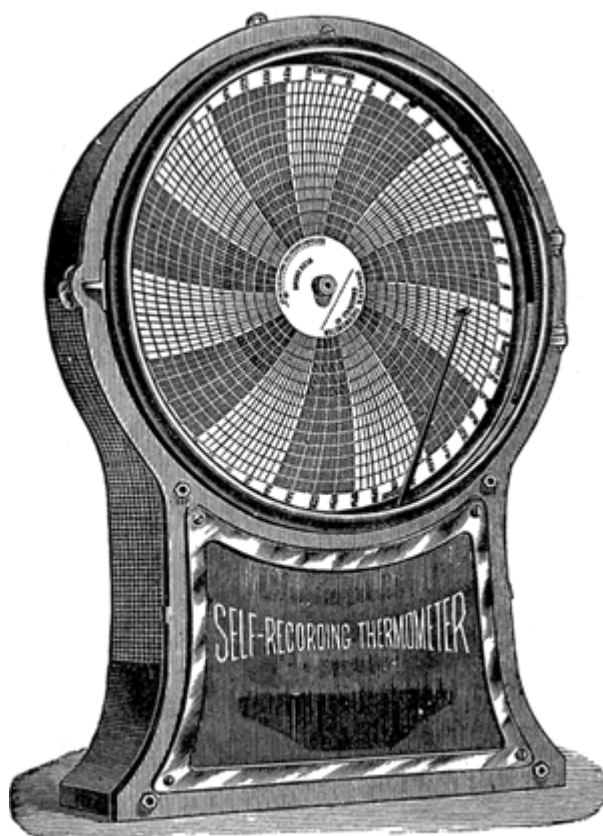
Мартин Чолфи первым продемонстрировал ценность использования GFP как люминесцирующей метки для изучения различных биологических явлений. Его пионерские эксперименты в этой области позволили «раскрасить» шесть индивидуальных клеток кольчатого червя *Caenorhabditis elegans* с помощью GFP.

Роджер Тсин изучил причины флуоресценции белка GFP. Он также расширил «световую гамму», модифицировав флуоресцирующие белки, что позволило метить разные клетки и разные белки разными цветами, позволяя отслеживать одновременно несколько различных биохимических процессов.



2009. Белковый завод. Рамакришнана, Стейнца и Йонат

В соответствии с решением Королевской Академии наук Швеции Нобелевскую Премию по химии 2009 года разделили Венкатраман Рамакришнан из Кембриджа, Томас Стейтц из Йельского Университета и Ада Йонат из Института Науки Вейцмана (Реховот, Израиль). Премия вручена «...за изучение строения и функций рибосом...».



Нобелевская премия 2009 года по химии вручается исследователям одного из главных процессов, лежащих в основе жизни: рибосома участвует в переводе информации, заложенной в ДНК, на белковый язык жизни. На рибосомах происходит синтез белков, определяющих индивидуальность и контролирующих обменные процессы всех живых организмов. Ключевая роль рибосом в белковом синтезе обуславливает и то, что в последнее время они рассматриваются как мишень для новых антибиотиков.

Лауреаты Нобелевской Премии 2009 года Венкатраман Рамакришнан, Томас Стейтц и Ада Йонат разделили высшую научную награду за то, что они изучили строение рибосомы и определили то, как она функционирует на атомно-молекулярном уровне, применяя для изучения сложного биологического объекта, состоящего из сотен тысяч атомов, метод рентгеноструктурного анализа.

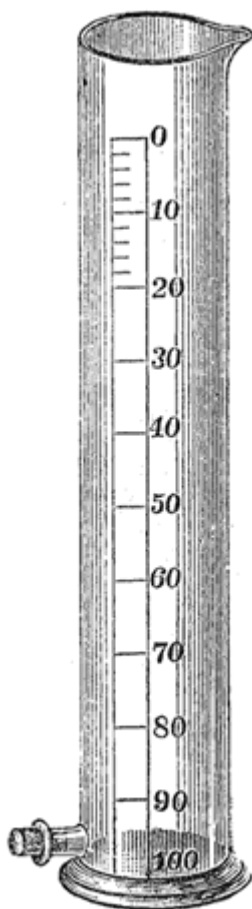
Каждая клетка живого организма содержит молекулы ДНК, хранящие генетическую информацию о любом живом объекте – от бактерии до человека. Тем не менее, сама по себе молекула ДНК еще не делает объект живым – без существования процесса трансляции ДНК была бы простой макромолекулой, не имеющей отношения к жизни.

Генетическая информация превращается в живую материю за счет процесса трансляции, протекающего с участием рибосом. На основании информации, закодированной в ДНК, на рибосомах синтезируются сотни и сотни тысяч типов белков, свойственных организмам определенного типа, отвечающих за все функции организма.

С одной стороны, понимание особенностей функционирования рибосомы критически важно для научно-философского понимания феномена жизни. С другой стороны, информация о строении рибосомы может уже сейчас непосредственно применяться на практике: многие антибиотики нового поколения работают, блокируя функции бактериальных рибосом, приводя, таким образом, к смерти безвредного организма.

Лауреаты Нобелевской Премии по химии 2009 года Венкатраман Рамакришнан, Томас Стейтц и Ада Йонат независимо друг от друга получили трехмерные модели рибосом, с помощью которых, в частности, можно определить, как различные антибиотики и другие низкомолекулярные вещества могут связываться с рибосомой. Полученные модели успешно

используются другими исследователями для разработки новых лекарственных препаратов, которые уже нашли применение в клинической практике.

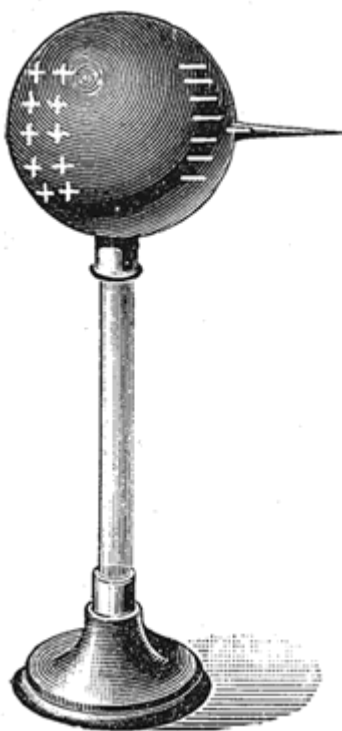


2010. Кросс-сочетание Хека, Негиси и Сузуки

Нобелевскую премию по химии 2010 года поделили между собой Ричард Хек из Университета Делавара, Еи-ичи Негиси из Университета Пэрдю и Акира Сузуки из Университета Хоккайдо.

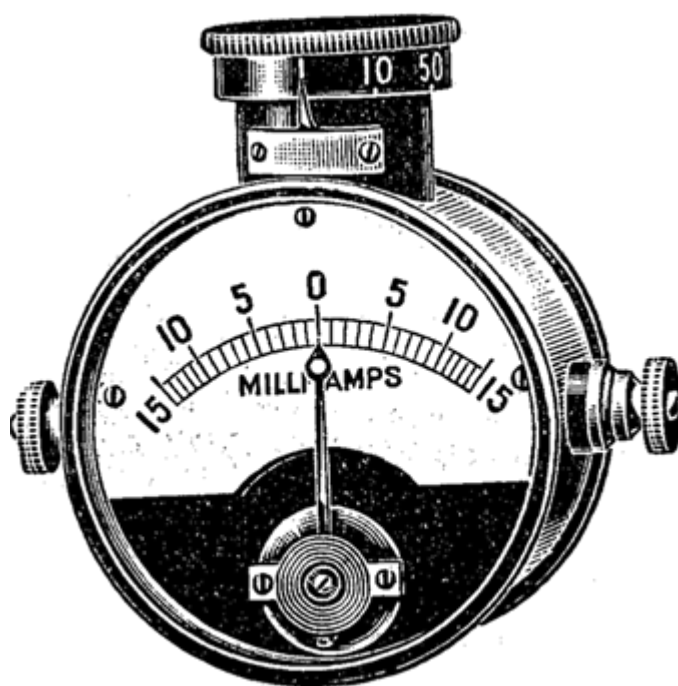
Исследователи разделили Нобелевскую премию «...за применение катализируемых палладием реакций кросс-сочетания в органическом синтезе...».

Органическая химия уже давно перестала быть просто наукой и скорее стала искусством, позволяющим получать самые уникальные «химические создания» в пробирке. Результаты ежедневного труда химиков-синтетиков применяются во всех областях от медицины до сверхточной электроники и новых технологических материалов. Нобелевская премия 2010 года по химии присуждена за создание одного из самых сложных инструментов, в настоящее время доступных химику-органику сегодня.



Нобелевской премией 2010 года награждаются Ричард Хек, Е-ичи Негиши и Акра Сузуки за разработку реакций кросс-сочетания, катализируемых производными палладия. Этот химический инструмент в настоящее время существенно увеличил возможности химиков-органиков, он позволил им получать химические соединения с таким сложным строением, которое до недавнего времени было доступно лишь самому лучшему химику-органику – природе.

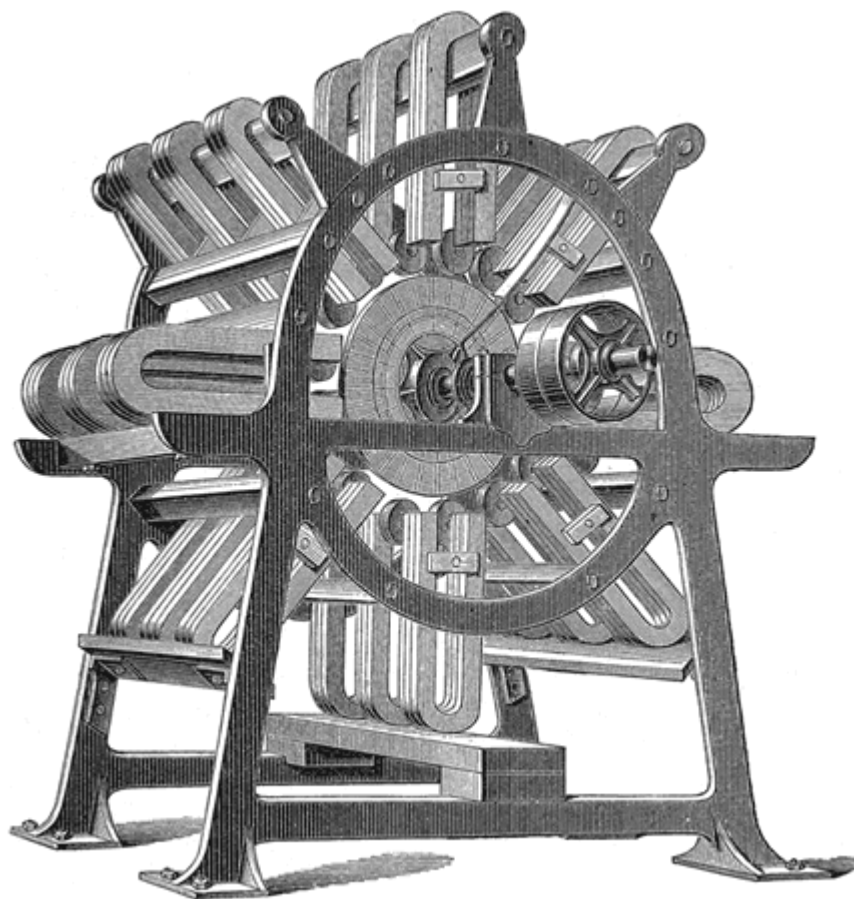
Органическая химия – основа жизни, именно органические соединения отвечают за бесчисленное количество процессов, протекающих в живой природе – окраска цветов, свойства змеиного яда или антибиотиков. Органическая химия позволила человеку даже превзойти природу, создав новые синтетические лекарства и полимерные материалы.



Одной из главных задач, связанных с получением новых органических соединений все более сложного строения, является получение связей углерод-углерод, которое не так-то просто осуществить. Ранее методы генерации связи C-C основывались на «активации» обычно химически инертных атомов углерода за счет получения новых простых органических соединений, которые затем реагировали друг с другом, образуя более сложные целевые структуры, однако такой подход приводит к образованию большого количества побочных продуктов.

Катализируемые палладием реакции кросс-сочетания решили эту проблему, вложив в руки химиков более точный и эффективный инструмент для получения сложных органических молекул. При протекании реакции Хека, реакции Негиши и реакции Сузуки атомы углерода активируются на палладиевых катализаторах, позволяющих осуществлять, в том числе, и самый сложный – асимметрический катализ.

Катализируемые палладием реакции кросс-сочетания в настоящее время повсеместно применяются в синтетической практике для получения самых разных органических соединений от фармацевтических препаратов до компонентов электроники.

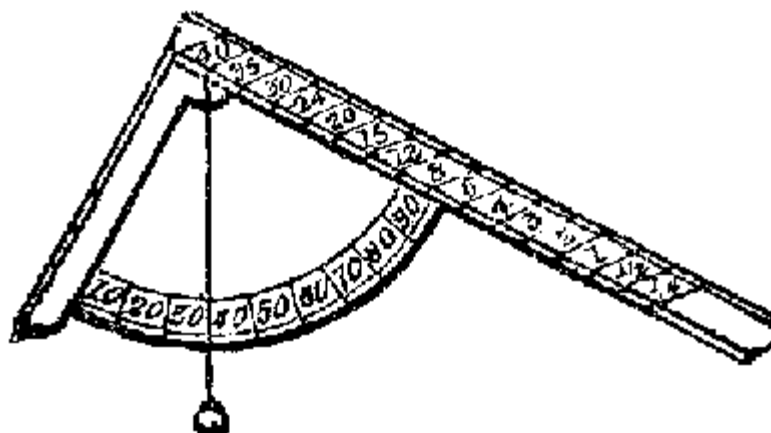


2011. Квазикристаллы Шехтмана

Нобелевская Премия по химии 2011 года была присуждена Даниэлю Шехтману из Технологического Института Израиля «...за открытие квазикристаллов...».

В квазикристаллах мы можем наблюдать уникальную мозаику атомов, расположенную таким образом, что упорядоченные структуры, характеризующиеся ближним порядком, не повторяются на уровне дальнего порядка. Долгое время считалось, что такая структура может

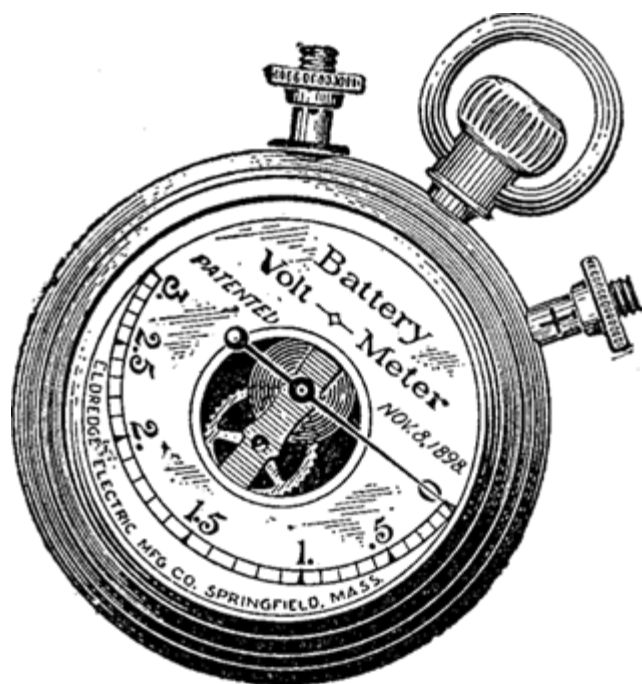
реализовываться только для жидкости, но не для твердого тела, и Шехтману пришлось, как пионеру-первооткрывателю возможности их существования, выдерживать вал критики, отстаивая свою позицию. Таким образом, Нобелевская Премия по химии отмечает неоспоримые заслуги Шехтмана в изменении представлений ученых о физике и химии твердого тела.



Работа над постижением квазикристаллов началась в марте 1982 года, когда Шехтман с помощью электронного микроскопа получил изображение первых квазикристаллов. Ученый работал с быстроохлажденным сплавом алюминия и марганца состава Al_6Mn . В отличие от привычных изображений кристаллов, рисунок расположения атомов в квазикристалле не повторялся, хотя и являлся периодическим. Первоначально опубликованные результаты Шехтмана показались коллегам по физике и химии твердого тела настолько противоречивыми, что его попросили либо опровергнуть свои выводы, либо покинуть исследовательскую группу, которой он руководил.

Тем не менее, его дальнейшая работа заставила исследователей пересмотреть свои взгляды на природу вещества – было обнаружено, что, хотя в квазикристаллах расположение атомов строго подчиняется математическим законам и правилам, регулярной структуры и наблюдаемого дальнего порядка в них не наблюдается.

Описание квазикристаллов, обнаруженных Шехтманом, подчиняется принципу золотого сечения – эта математическая концепция привлекала внимание еще древнегреческих математиков, поскольку часто появлялась в геометрии. В квазикристаллах расстояние некоторых атомов друг относительно друга также описывается принципом золотого сечения.

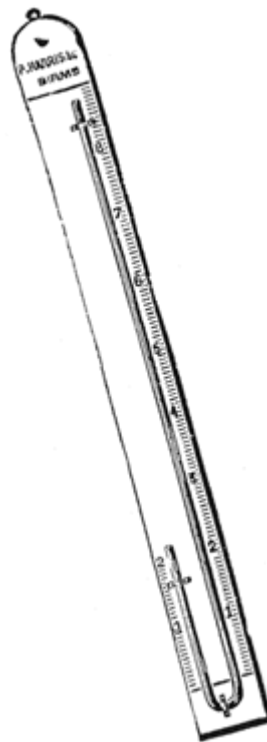


На основании открытия Шехтмана исследователям удалось получить новые типы квазикристаллов в лаборатории, а также обнаружить квазикристаллические минералы. Шведские металлурги также нашли квазикристаллические структуры в некоторых образцах стали, в которых они придают материалу большую прочность. В настоящее время исследователи экспериментируют, пытаясь использовать квазикристаллические материалы во многих конструктивных устройствах.

2012. Рецепторы Лефковица и Кобылки

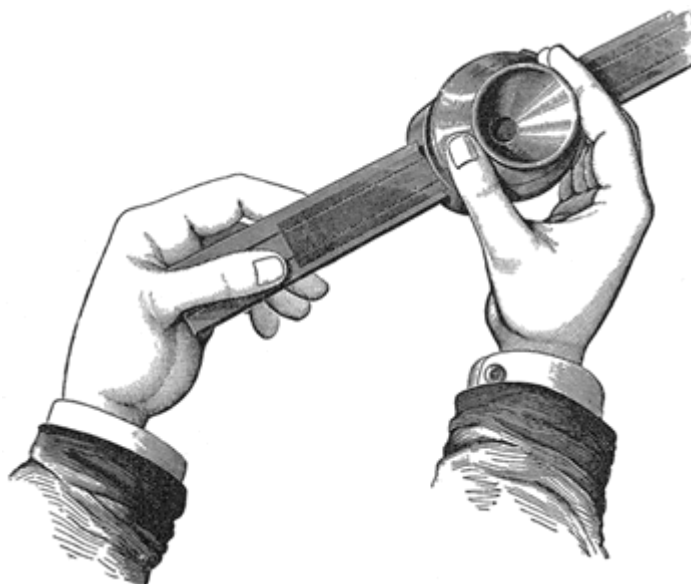
Наше тело может выполнять свои задачи, да и просто поддерживать свою жизнеспособность за счет прекрасно организованного взаимодействия между миллиардами образующих его клеток. Каждая из отдельных клеток обладает крошечными рецепторами, позволяющими ей чувствовать условия окружающей среды и адаптироваться к изменениям в ней.

Лауреатами Нобелевской Премии по химии 2012 года стали Роберт Лефковиц и Брайан Кобылка «...за пионерские открытия, позволяющие определить механизмы работы одного существенного класса таких рецепторов – рецепторов, сопряженных с G-белками...».



Длительное время оставалось загадкой то, как клетки могут чувствовать свое окружение. Исследователям было известно, что гормоны оказывают существенное влияние на организм. Например, адреналин способствует увеличению давления крови и ускорению сокращений сердечной мышцы. Предполагалось, что на поверхности клеток располагаются определенные мишени-рецепторы, способные реагировать с гормонами, однако природа этих рецепторов и механизм их действия оставались покрытыми тайной большую половину XX века.

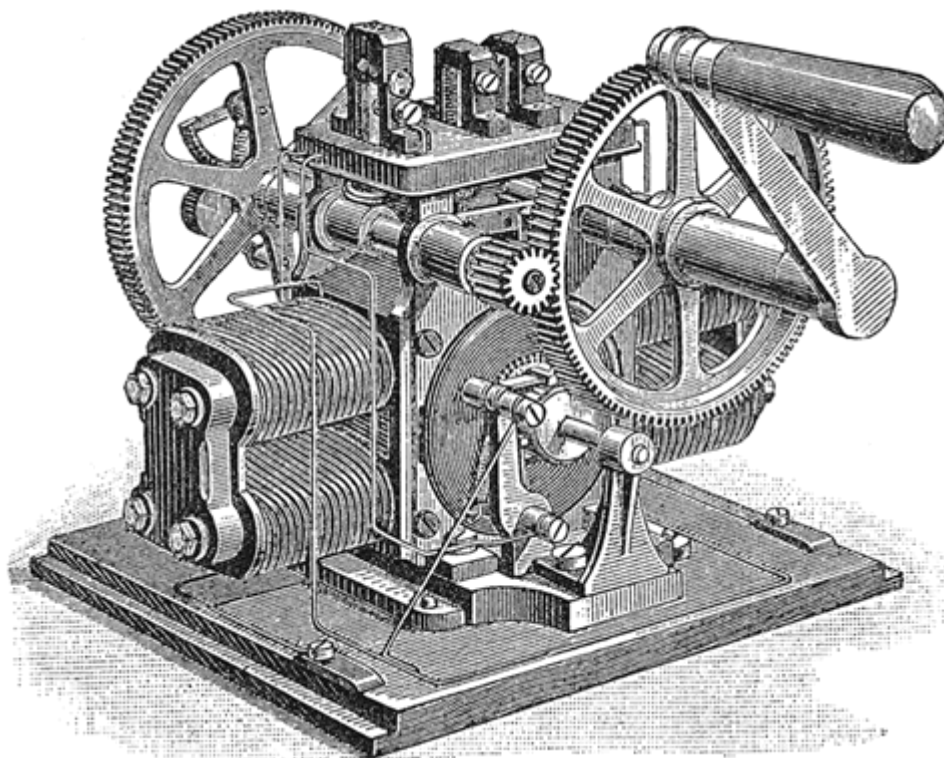
В 1968 году Лефковиц начал работу по слежению за клеточными рецепторами с помощью введения радиоактивных меток. Он получал гормоны с введенным в них радиоактивным нуклидом йода и, регистрируя излучение, смог найти ряд рецепторов, в том числе и рецептор адреналина – β -адренергический рецептор. Исследователи из его группы смогли выделить рецептор из его убежища в клеточной мембране и выяснить самые основы механизма его действия.



Следующий важный шаг был сделан исследователями в 1980 году. Тогда новичок в группе Лефковица – Кобылка – начал изучение гена, кодирующего синтез β -адренергического рецептора, и достиг успеха. Анализ гена показал определенную схожесть рецептора с одним из рецепторов глаза, на основе чего был сделан вывод о структурном соответствии целого класса рецепторов, имеющих близкое строение и функционирующих по близкому механизму.

В настоящее время это семейство рецепторов получило название «*рецепторы, сопряженные с G-белками*». Экспрессию таких рецепторов кодируют тысячи различных генов; к этим рецепторам помимо упомянутых относятся обонятельные рецепторы, рецепторы, распознающие допамин, серотонин и гистамин. Механизм действия огромного количества современных лекарственных препаратов так или иначе связан с взаимодействием с рецепторами, сопряженными с G-белками.

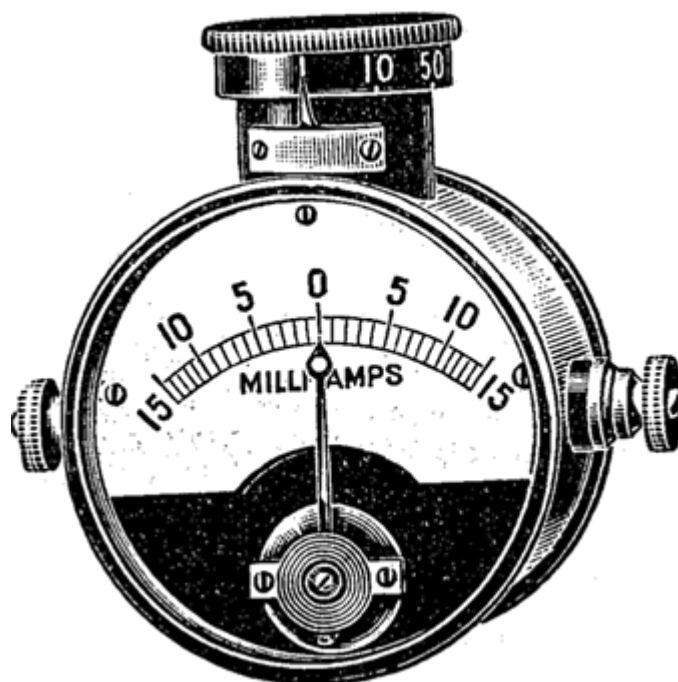
Исследования Лефковица и Кобылки являются ключевыми для понимания механизма действия рецепторов, сопряженных с G-белками. Более того, в 2011 году Кобылка добился еще одного прорыва в молекулярной биологии – исследователям из его группы удалось «заснять» рецептор в действии: они зафиксировали, как β -адренергический рецептор активируется гормоном и передает сигналы в клетку.



2013. Многомасштабные модели Карплюса, Левитта и Воршелла

Химические реакции протекают с огромной скоростью – электроны перемещаются между ядрами атомов, и это движение недоступно простому наблюдению ученых. Благодаря работам лауреатов Нобелевской Премии по химии 2013 года стало возможным найти тайные пути электронов в веществе, призвав на помощь компьютеры. Точная информация о протекании химических процессов помогает оптимизировать строение катализаторов, лекарств и других функциональных материалов.

Нобелевскую Премию 2013 года по химии получили Мартин Карплюс, работающий одновременно в Страсбургском и Гарвардском Университетах, Майкл Левит из Университета Стенфорда и Ари Воршелл из Университета Южной Калифорнии «...за разработку *многомасштабных моделей сложных химических систем...*».

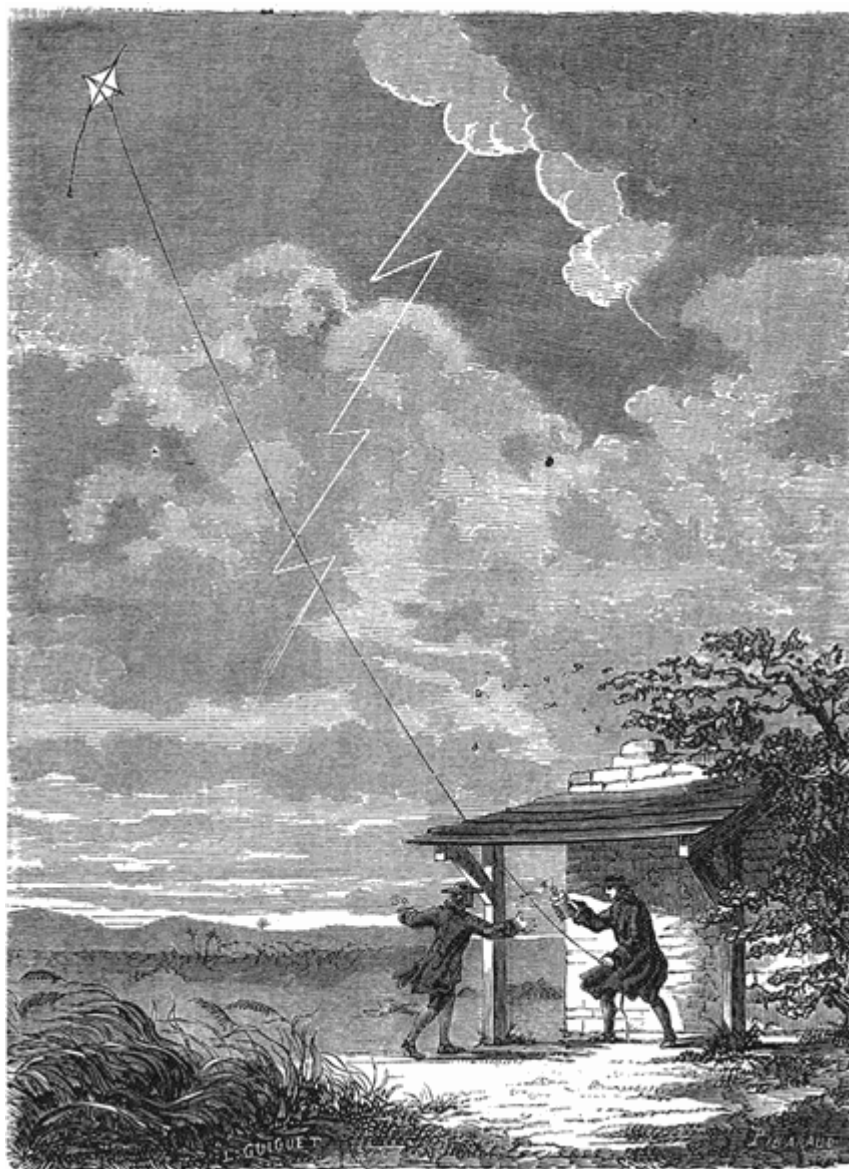


В настоящее время химики всего мира используют компьютерные технологии для подготовки и проведения экспериментов чуть ли не ежедневно. Во многом это происходит благодаря тем методам, которые были заложены этими лауреатами еще в 1970-е года. Именно работы Карплюса, Левитта и Воршелла позволили нам понимать суть процессов, которые мы не можем наблюдать ни невооруженным глазом, ни с помощью «медленных» методов анализа веществ и реакций.

Суть работ Нобелевских лауреатов по химии 2013 года состоит в том, что они смогли упрячь в одну телегу классическую ньютоновскую физику и квантовую механику. Сила классической физики придала моделям лауреатов относительную простоту и экспрессность, позволяющую анализировать сложные химические системы, но физика Ньютона первоначально не могла помочь в анализе динамики химических процессов – собственно теоретическом изучении реакций. Для этого используются закономерности квантовой физики, однако до работ Карплюса, Левитта и Воршелла расчеты, основанные только на квантовых моделях, требовали огромных затрат вычислительных мощностей и могли использоваться только для молекул небольшого размера.

Красота подхода Нобелевских лауреатов этого года в том, что им удалось взять все лучшее от обоих физик и разработать комбинаторные методы, в которых используется и классическая физика, и квантовая механика. Например, для моделирования взаимодействия лекарство-белок компьютер использует квантовые подходы только для тех атомов белка-мишени, которые непосредственно взаимодействуют с лекарством, а остальная (большая по размеру) часть белка обчисляется исходя из методов классической физики.

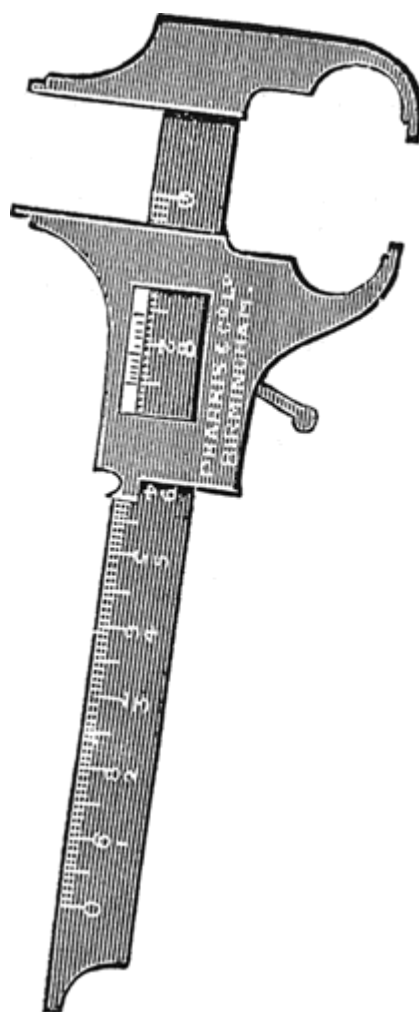
Таким образом, решение Нобелевского комитета обусловлено тем, что для современного химика компьютер является таким же обязательным и важным инструментом, как пробирки и колбы, компьютерное моделирование стало настолько точным, что хорошо предсказывает исход настоящих экспериментов, а сделано это было благодаря работам Карплюса, Левитта и Воршелла.



2014. Наноскоп Бетцига, Хелля и Мернера

В 2014 году Нобелевская Премия по химии была присуждена Эрику Бетцигу, Штефану Хеллю и Уильяму Мернеру «...за разработку метода флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения...».

В течение длительного времени возможности оптической микроскопии были ограничены одним, казалось бы, непреодолимым барьером — невозможно получить изображение с разрешением выше, чем половина длины волны света. Использование молекул, способных к флуоресценции, позволило нобелиатам-химикам 2014 года преодолеть этот барьер, и их работы, которые можно считать прорывом, открыли эру применения оптической микроскопии.



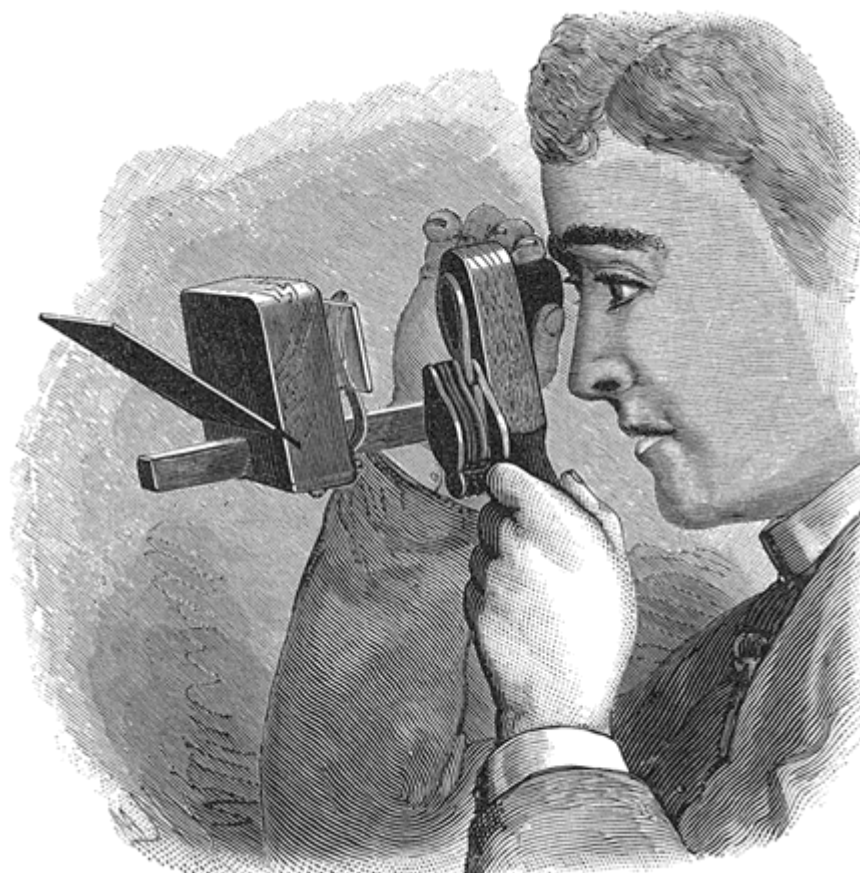
Благодаря модификации метода оптической микроскопии, получившего название «наноскопия» (*nanoscopy*), стало возможным отслеживать пути отдельных молекул непосредственно в живых клетках. Теперь можно наблюдать, как молекулы формируют синаптические окончания между нервными клетками мозга, или увидеть, как агрегируют белки, ответственные за такие нейродегенеративные заболевания, как болезни Паркинсона, Альцгеймера и Хаттингтона, можно шпионить за отдельными белками в оплодотворенных клетках, подвергающихся делению.

До определенного времени не было очевидным то, что когда-либо ученым удастся изучить живые клетки в мельчайших молекулярных деталях. В 1873 году специалист по микроскопии Эрнст Аббе постулировал, что разрешение, которое может быть достигнуто с помощью традиционной оптической микроскопии, не может быть меньше, чем 0,2 мкм, однако Бетциг, Хелль и Мернер смогли преодолеть эту планку.

Несмотря на общность формулировки, награда присуждена за два несколько отличных друг от друга принципа. Один из них представляет собой метод микроскопии стимулированного истощения эмиссии [*emission depletion (STED)*], и он был разработан Хеллем в 2000 году. В данном случае используется два лазерных луча, один из которых стимулирует эмиссию флуоресцентной молекулы, а другой способствует гашению всей флуоресценции, кроме флуоресценции на наноразмерном участке образца. Сканирование образца нанометр за нанометром позволяет получить изображение исследуемого образца с разрешением лучшим, чем предел Аббе.

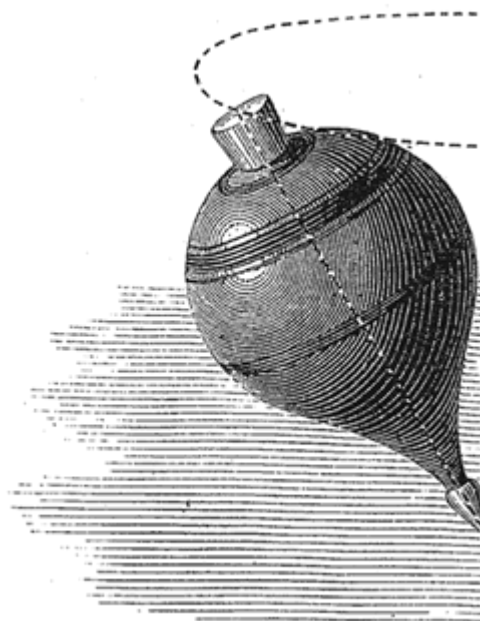
Бетциг и Мернер, работая независимо друг от друга, заложили основы второго метода – мономолекулярной микроскопии. Этот метод опирается на возможность контролируемого включения и выключения флуоресцентного сигнала отдельной молекулы. Исследователи получали изображение одного и того же объекта несколько раз, при каждой регистрации

изображения позволяя светиться только некоторым из присутствующих в образце молекул. Наложение полученных изображений позволяет получить суперизображение с наноразрешением, что было продемонстрировано Бетцигом впервые в 2006 году.



2015. Репарация Линдала, Модрича и Санджара

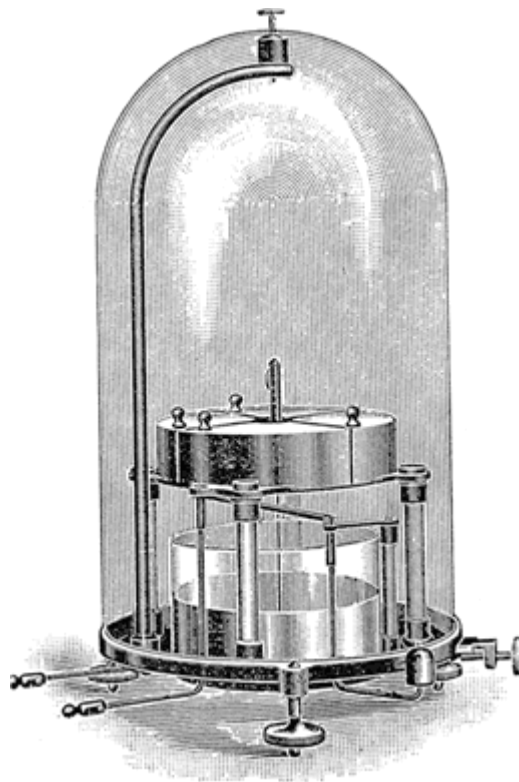
Лауреатами Нобелевской Премии по химии 2015 года стали Томас Линдал, Пол Модрич и Азиз Санджар «...за картографирование с молекулярным разрешением клеточных процессов репарации (исправления) поврежденной ДНК и безопасного хранения генетической информации...».



Результаты их работы обеспечивают фундаментальную информацию о том, как работает живая клетка, эта информация, например, может быть использована для разработки и создания новых способов лечения злокачественных опухолей.

Ежедневно молекулы ДНК наших клеток повреждаются в результате воздействия ультрафиолета, свободных радикалов и других потенциальных канцерогенов. Даже без внешнего воздействия наш генетический аппарат оказывается нестабильным – молекулы ДНК изменяют свое строение постоянно. Считается, что ежедневно в клетке происходят тысячи мутаций (тех или иных изменений ДНК), а в многоклеточном организме суточное количество таких мутаций исчисляется миллиардами и большими числами. Образующиеся в результате мутации ДНК дефекты могут умножаться в процессе клеточного деления, и часть из них может приводить к нежелательным последствиям.

Причиной того, что наш генетический материал не разрушается, не превращается в неуправляемый хаос, является сложный набор молекулярных машин, который непрерывно отслеживает повреждения ДНК и исправляет их. Процесс исправления мутаций в ДНК клетки называется репарацией, и Нобелевская Премия по химии 2015 года вручена трем исследователям, внесшим свой вклад в изучение и построение карт систем репараций ДНК на молекулярном уровне.

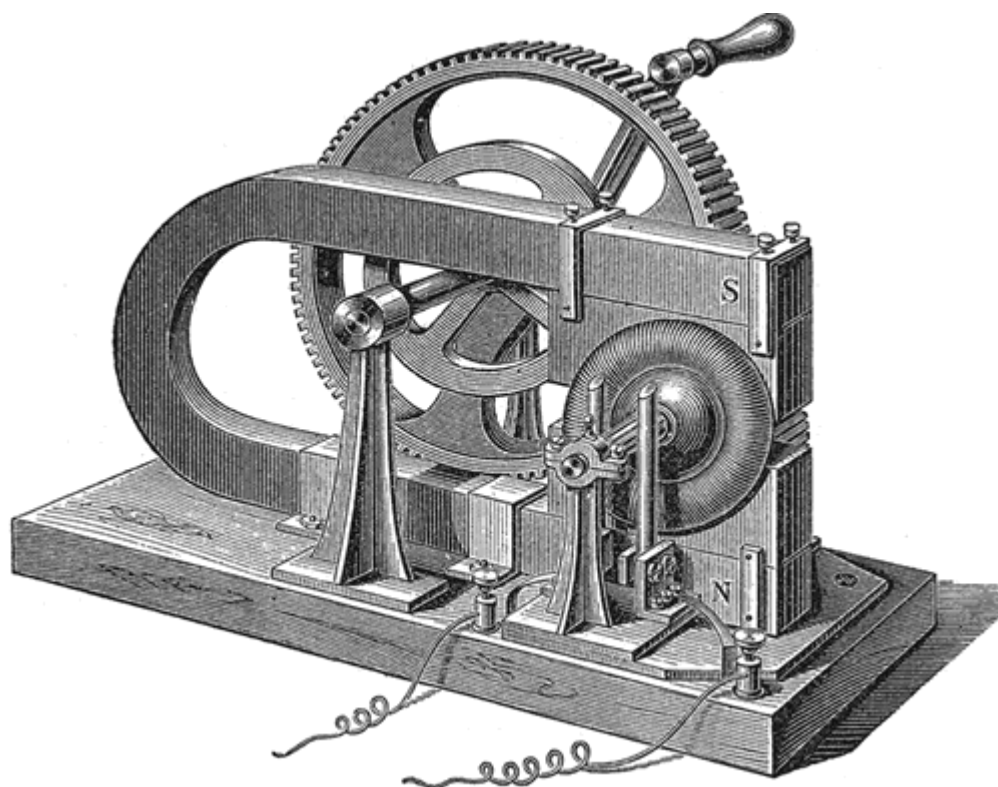


В начале 1970-х годов исследователи были уверены, что ДНК представляет собой исключительно устойчивую молекулу, однако эти представления были опровергнуты Томасом Линдалем, продемонстрировавшим, что свободная ДНК меняется и разрушается с такой скоростью, которая теоретически говорила о невозможности существования жизни на Земле. Эти наблюдения привели исследователя к открытию молекулярных систем, которые постоянно противодействуют коллапсу наших ДНК.

Азиз Шанкар в деталях изучил механизм эксцизионной репарации, тот самый, которые клетки используют для исправления повреждений ДНК, вызванных воздействием ультрафиолета. Люди, рожденные с дефектом в этой системе «самолечения ДНК», подвергаются повышенному риску развития рака кожи и вынуждены минимизировать свое пребывание на солнечном свете. Клетка применяет эксцизионную репарацию также и для исправления дефектов, вызванных другими мутагенами.

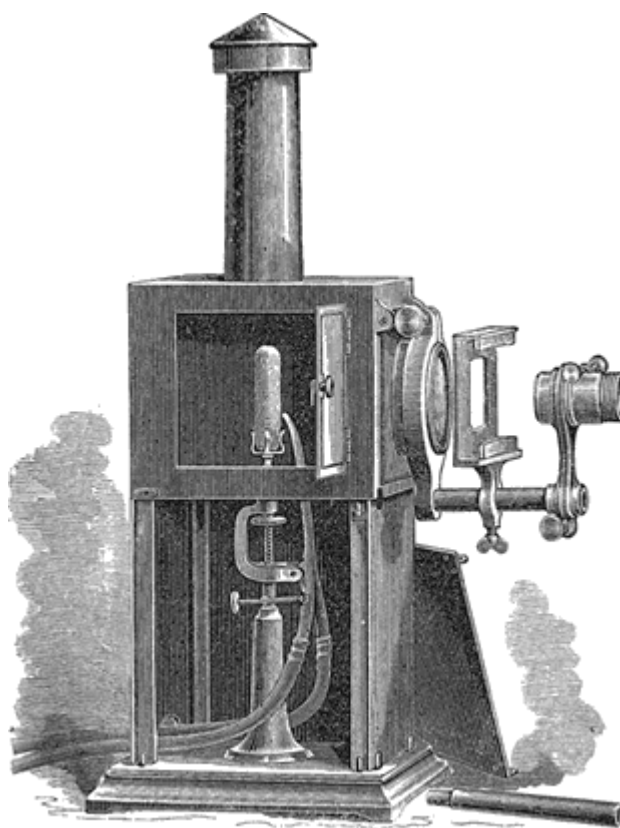
Роль Пола Модрича в изучении процессов репарации ДНК заключается в том, что он изучил, как клетки исправляют дефекты ДНК в процессе деления клетки. Механизм такой починки ДНК в тысячи раз снижает частоту ошибок, возникающих в процессе репликации, приводя к тому, что вероятность ошибки ДНК в процессе деления клетки составляет 1:1000000. Дефекты в молекулярной машинерии, обуславливающей такой способ репарации ДНК, например, отвечают за генетическую предрасположенность к раку прямой кишки.

Лауреаты Нобелевской Премии по химии 2015 года детально изучили механизмы, обуславливающие устойчивость генетической информации, и результаты их работы могут оказать существенное влияние на способы лечения тех заболеваний, которые связаны с повреждениями строения ДНК.



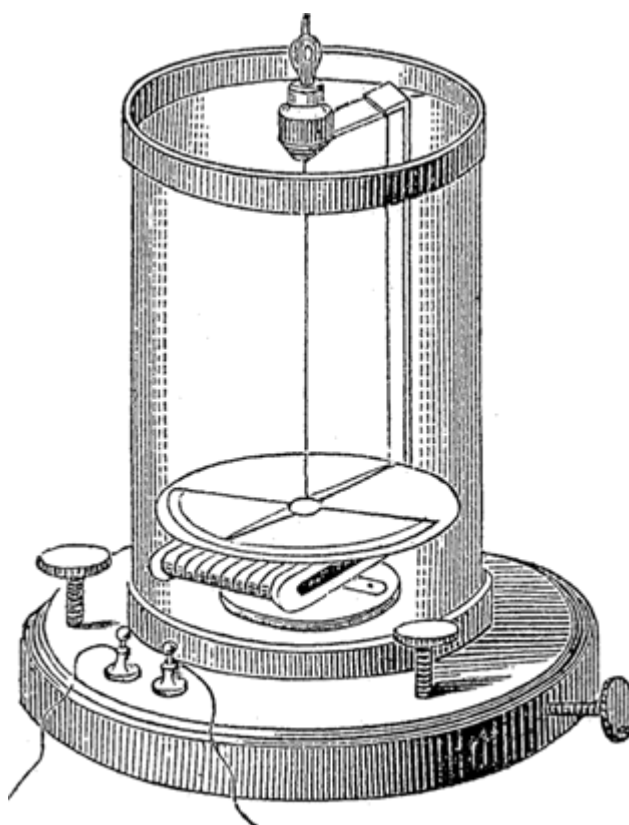
2018. Криоэлектронная микроскопия Дебюше, Франка и Хендерсона

Лауреатами Нобелевской премии по химии за 2017 год стали работающий в швейцарском Университете Лозанны Жак Дюбоше, профессор Колумбийского университета в Нью-Йорке Йохим Франк и представитель британского Кембриджа Ричард Хендерсон. Поводом для присуждения награды стала «...разработка методов криоэлектронной микроскопии высокого разрешения для определения структур биомолекул в растворе...». Пресс-релиз Нобелевского Комитета сообщал, что метод криоэлектронной микроскопии перевел биохимию в новую эру, позволяя заполнить множество пробелов в «карте биохимии».



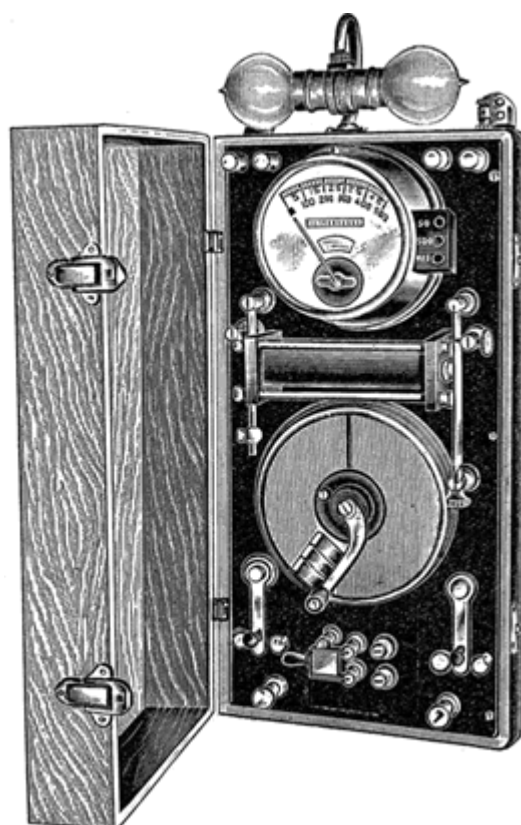
Некоторые интернет-ресурсы прямо в день объявления о лауреатах Премии отреагировали броскими заголовками, как, например: «Нобелевскую премию по химии дали за мгновенную заморозку биологических образцов». Так что же важно в этом методе – сам процесс заморозки, адаптация электронной микроскопии к нуждам биохимии, сочетание методов или что-то иное? Давайте попробуем разобраться.

В 1968 году была опубликована заключительная часть научно-популярной трилогии физика Георгия Гамова «Мистер Томпкинс в стране чудес». Она называлась «Мистер Томпкинс внутри самого себя. Приключения в новой биологии». В этой книге рассказывалось, как мистер Томпкинс в сопровождении своего семейного врача изучает клеточное строение своего тела и плавает по своим кровеносным сосудам. Рассказывая о деталях строения клеток и их органоидов, экскурсовод пояснял Томпкинсу, что вся эта информация получена с помощью электронного микроскопа.



Для читателей научно-популярного труда Гамова становилось очевидным, что электронная микроскопия уже позволяет вести изучение биологических тканей и отдельных клеток, допуская получать изображения биологических объектов с невиданной до определенного времени четкостью и детализацией. Однако в отличие от Мистера Томкинса ещё лет десять назад ученым оставалось только мечтать о возможности применения электронного микроскопа для изучения атомно-молекулярной архитектуры биологически активных молекул. Фактически, эта мечта стала былью совсем недавно, лишь спустя четыре десятка лет после углубления Мистера Томпкинса в самого себя. То, что сейчас мы действительно в состоянии применять электронную микроскопию в биохимии, практически полностью является заслугой лауреатов Нобелевской премии по химии 2017 года Жака Дюбоше, Иохима Франка и Ричарда Хендерсона. Именно благодаря их открытиям и разработкам стало возможным установление всех деталей структуры не образующих монокристаллы биомолекул непосредственно в растворе с помощью криоэлектронной микроскопии.

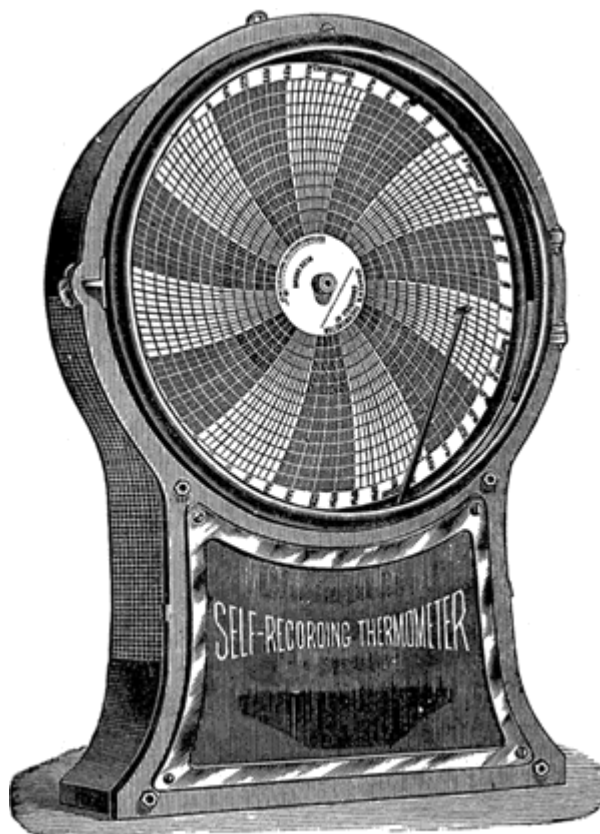
Путь электронной микроскопии в биохимию не был усыпан розами. Так, вскоре после того, как в 1931 году Эрнст Август Фридрих Руска продемонстрировал принцип работы электронного микроскопа – того устройства, которое принесло ему Нобелевскую Премию по физике 1986 года, венгерский физик Ладислав Мартон написал статью, в которой утверждал, что какой бы интерес не представляло собой новое устройство, шансы его на применение в изучении биологических материалов в настоящем его виде равны нулю из-за того, что «...интенсивная бомбардировка живых клеток электронами будет приводить к их разрушению...» (Nature, 1934, 133, 911–911; DOI:10.1038/133911b0).



Возможно, мы вполне имеем право назвать Мартона одним из тех учёных, благодаря работам которых и стала возможной разработка метода, а перед Дюбоше, Франком и Хендерсоном встала дополнительная, но, согласитесь, приятная задача – подготовка Нобелевской лекции. Дело в том, что именно в том письме в редакцию *Nature* 1934 года Мартон предложил возможные методы решения адаптации электронной микроскопии для исследования биологических объектов – их заморозка или применение подхода, похожего на ещё на разработанный в те годы метод негативного контрастирования. Тем не менее, предложенные Мартоном подходы к решению в то время можно было назвать ничем иным, как академическим теоретизированием.

Ещё одна проблема, путей решения которой Мартон не видел – как бороться с неизбежным испарением воды из биологического образца в условиях разрежения рабочей камеры электронного микроскопа и связанным с этим испарением изменением форм изучаемых белков и нуклеиновых кислот. Невооружённым глазом было видно и другие проблемы – биологические объекты могли отличаться крайне низкой контрастностью изображения при прохождении через них электронов с высокой энергией; энергию электронного пучка нельзя было делать очень высокой для предотвращения повреждения образца уже на химическом уровне организации; для предотвращения вторичного рассеивания электронов образцы должны были быть не просто тонкими, а представляющими собой идеальный монослой, состоящий из изучаемых объектов. Также было очевидно, что для записи изображений нужно использовать быстрые детекторы – изучаемые биомолекулы могли менять свою форму или даже перемещаться из-за незначительного дрейфа температуры или взаимодействия с бомбардирующими их электронами.

Необходимость изучать низкоконтрастные биологические материалы с использованием электронов, обладающих как можно меньшей энергией, стимулировала разработку новых подходов к приготовлению и подготовке биологических материалов для анализа. Первым методом, применение которого позволило значительно увеличить качество получаемого изображения, был метод негативного контрастирования, разработанный в 1940-х годах и модифицировавшийся следующие два десятилетия после изобретения (*J. Applied Physics*, 1945, 16, 459-465 DOI: 10.1063/1.1707615; *J. Mol. Biol.*, 1965, 11, 403-423; DOI: 10.1016/S0006-3495(89)82799-7).



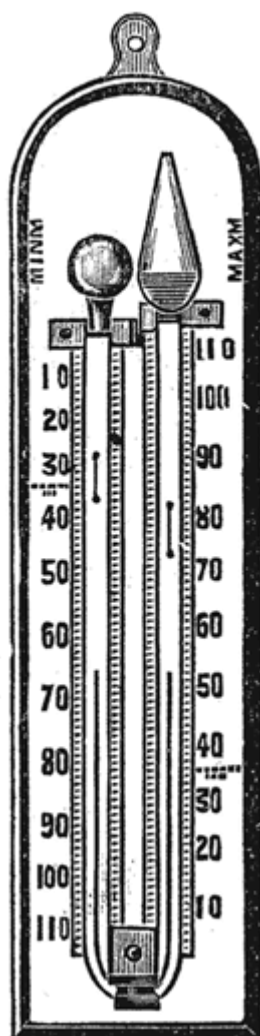
Метод негативного контрастирования основан на том, что биологический материал внедряют в тонкую аморфную плёнку соли тяжелого металла (например, фосфата вольфрама), формирующую определенный шаблон вокруг биомолекул. Полученный шаблон рассеивает электроны эффективнее инкапсулированного в него биологического материала, он более устойчив по отношению к повреждению потоком электронов и не дает биологическим молекулам менять форму во время их сушки в вакууме в камере электронного микроскопа.

Негативное контрастирование образцов позволило получать детальную информацию о строении бактерий, вирусов и клеточных органоидов. Однако, при уменьшении масштаба, например, при попытке изучить положение молекул в молекулярных комплексах, можно получить, в лучшем случае, только изображение «конверта», в который помещались биомолекулы; разрешение этого изображения ограничивалось величиной зерна шаблона. Несмотря на изъяны, такой метод подготовки пробы позволил исследователям получить информацию о структуре ряда соединений, правда, в низком разрешении. Разработанные в то время экспериментальные и теоретические подходы, применявшиеся для получения информации о трехмерной структуре объекта с помощью суммирования его двумерных проекций, полученных с помощью электронного микроскопа, заложили основы криоэлектронной микроскопии.



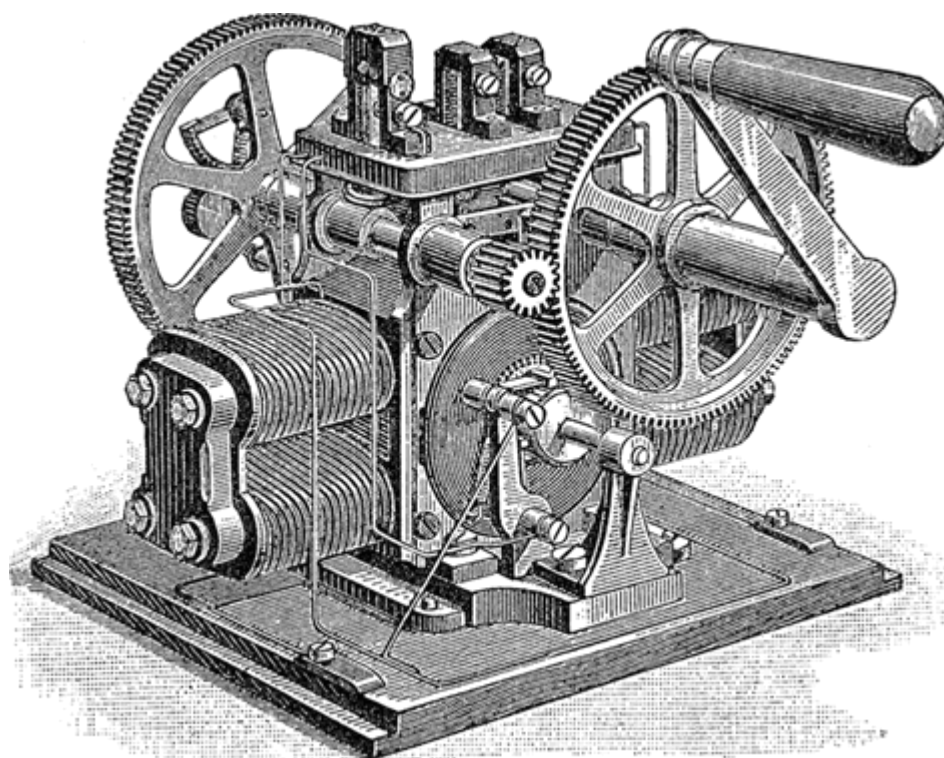
Улучшения в методы исследования биологических объектов с помощью электронной микроскопии внёс в том числе и Аарон Круг, получивший в 1982 году Нобелевскую премию по химии «...за разработку метода кристаллографической электронной микроскопии и прояснение структуры биологически важных комплексов нуклеиновая кислота – белок...». Он одним из первых пришел к тому, что для уточнения трехмерной структуры объекта, полученного с помощью метода негативного контрастирования, необходимо получать двумерные проекции с различных направлений, что можно организовать, изменяя угол, под которым на образец направляется поток электронов, или проводя анализ большого количества частиц, ориентированных различным образом. В 1960-х годах Круг применил свои подходы, с помощью электронного микроскопа изучив тонкие кристаллы каталазы (*Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1970, 74, 1129-1137; DOI: 10.1002/bbpc.19700741109).

В 1968 году Круг совместно с Давидом ДеРозье сообщили о первом удачном примере вычисления трехмерной модели биологического объекта на основании информации о двумерных проекциях, полученных с помощью электронного микроскопа. Исследователи изучили хвост бактериофага Т4, он был выбран в качестве объекта исследования благодаря своей спиралевидной симметрии. Для него трехмерную модель можно было построить, анализируя лишь одну двумерную проекцию, которая давала ровно такую же информацию, которую можно было получить, анализируя хвост вируса под другими углами (*Nature*, 1968, 217, 130-134; DOI:10.1038/217130a0).

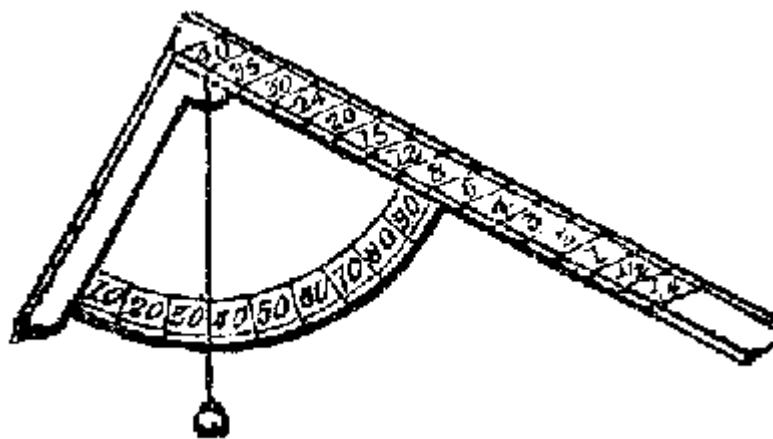


Получение информации о трёхмерной структуре частиц, не обладающей спиралевидной симметрией, требует комбинирования данных от нескольких двумерных проекций этих частиц. В 1970 году Круг совместно с ДеРозье и Энтони Краутером разработал подход, получивший название подхода общих линий, с помощью которого была определена трехмерная структура икосаэдрических конвертов вирусов (*Proc. R. Soc. London.*, 1970, A 317, 319-340; DOI: 10.1098/rspa.1970.0119). В работе предполагалось, что аналогичный метод можно применить к частицам, не обладающим симметрией, но более эффективные результаты он даёт при анализе симметричных образцов.

Ещё одним шагом к применению электронной микроскопии в биохимии была разработка способов, позволяющих сохранить гидратированное состояние биомолекулы в камере электронного микроскопа, а также определить условия, в которых излучение прибора не разрушало бы анализируемый объект. Для этого Дональд Парсонс разработал конструкции камер электронного микроскопа, в которых поддерживалась влажность и комнатная температура (*Science*, 1974 186, 407–414; DOI: 10.1126/science.186.4162.407). Эти камеры позволили ему использовать электронную микроскопию для изучения кристаллов фермента-каталазы и найти условия, в которых облучение электронами не оказывает влияние на строение белка.

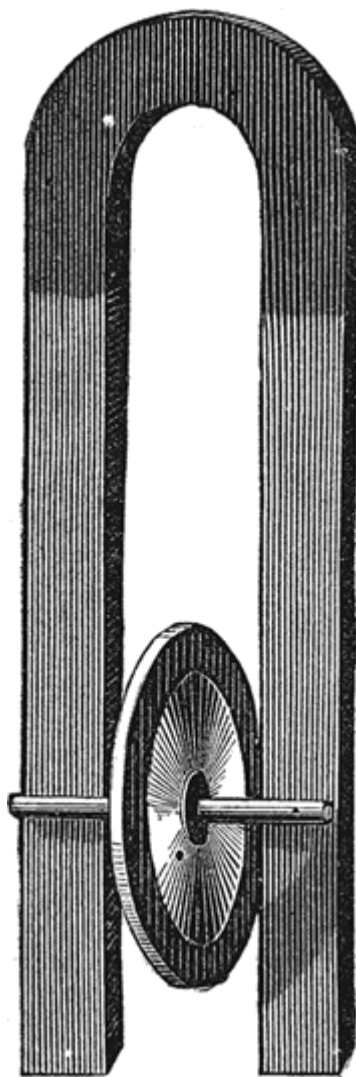


Также в 1970-е Роберту Глэйзеру удалось количественно оценить степень повреждения кристаллической каталазы и низкомолекулярных органических соединений в результате облучения потоком электронов (*J. Ultrastruct. Res.*, 1971, 36, 466-482; DOI: 10.1016/S0022-5320(71)80118-1). Он же пришёл к выводу о том, что применение для анализа небольших доз электронов будет приводить к необходимости использования большого количества анализируемых объектов, что может увеличить соотношение сигнал-шум. Другими словами, изучение с помощью электронной микроскопии большого количества частиц приведет к тому, что та энергия излучения, которая могла бы повредить небольшое количество изучаемых объектов, будет просто равномерно распределена между большим количеством биомолекул одного и того же типа (*J. Mol. Biol.*, 1975, 94, 425-432; DOI: 10.1016/0022-2836(75)90212-0). Охлаждение объекта исследования считалось ещё одним способом, который одновременно может понизить скорость испарения воды и защитить биологический материал от повреждения электронным пучком. В 1950-60-х годах Умберто Моран изучал возможности заморозки образцов и приготовления чрезвычайно тонких препаратов для их изучения с помощью криоэлектронной микроскопии (*Annals of the New York Academy of Sciences*, 1960, 85, 689-713; DOI: 10.1111/j.1749-6632.1960.tb49990.x). Однако при охлаждении вода обычно замерзает с образованием мельчайших кристалликов льда, на которых происходит дифракция электронов, в значительной степени искажающая сигналы, полученные при изучении образца, не говоря уже про то, что кристаллики льда могли изменить строение изучаемого объекта. О проблемах, связанных с образованием кристалликов льда при охлаждении клеток было известно ещё с 1940-х годов. Пытавшийся подбирать способы безопасного охлаждения Базиль Люе предлагал снизить негативное влияние холода на биологические образцы за счет ускорения процесса заморозки: быстрая заморозка способствует тому, что при этом вода затвердевает, формируя не кристаллическую, а аморфную твёрдую структуру. В 1960-е годы быстрая заморозка в первую очередь была применена для изучения белков с помощью рентгеноструктурного анализа. Помимо ударной заморозки образованию кристалликов льда препятствовало введение в образец антифризов – сахарозы или глицерина (*Acta Crystallogr B*, 1970, 26, 998-1004; DOI: 10.1107/S0567740870003485).



Чуть позже Глейзер и Кеннет Тейлор показали, что при быстрой заморозке электронная микроскопия позволяет изучить кристаллы каталазы, получая картинку с разрешением в 3 Å, не прибегая при этом к контрастированию. Доступная в то время технология заморозки позволяла проводить исследования при температуре выше -120°C, при которой уже наблюдается переход от аморфного к кристаллическому льду. Тем не менее, в условиях эксперимента кристаллики льда не образовывались, причиной чего исследователи предположили взаимодействие молекул воды с поверхностью белка (*Nature* 271, 1978, 659-660; DOI:10.1038/271659a0). Тейлор и Глейзер также разработали методы, позволяющие хранить биологические образцы при криогенных температурах, показав, что охлаждение образца позволяет использовать зондирование с помощью электронных пучков большей интенсивности, говоря другими словами – охлаждение образца увеличивает его информационную ёмкость. На какое-то время развитие методов, эксплуатировавших электронную микроскопию в биохимии, прекратилось – до 1990-х годов существенных модификаций методов не предпринималось, казалось, что электронный микроскоп позволяет биохимикам узнать если не всё про биомолекулы, а хотя бы всё то, что позволяла существующая в то время техника.

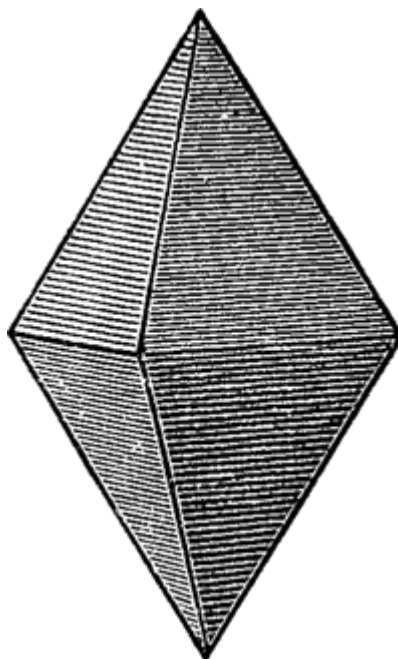
Однако человек устроен так, что ему всегда хочется большего, и желание получить больше информации об объекте с помощью электронной микроскопии не было исключением. Начало 1990-х годов вполне можно считать вехой в развитии криоэлектронной микроскопии: в 1990 году первый из Нобелиатов по химии 2017 года – Хендерсон – с коллегами впервые продемонстрировал возможность практического применения криоэлектронной микроскопии для получения высококачественных изображений биологических объектов за счет совмещения и усреднения копий изображений, полученных для одного и того же объекта, организованного в двумерный кристалл.



Для своей пионерской работы Хендерсон с коллегами смогли получить качественную информацию о строении бактериородопсина, используя для его исследования сразу несколько электронных микроскопов, расположенных в различных научных центрах и оптимизируя информацию, полученную с каждого устройства (*J. Mol. Biol.*, 1990, 213, 899-929; DOI: 10.1016/S0022-2836(05)80271-2). В ходе исследования был обнаружен ряд технических ограничений, свойственных этим микроскопам, а также обозначены проблемы, связанные с приготовлением образцов. Хендерсон сделал вывод о том, что ни один из электронных микроскопов, использованных в исследовании, не был идеален, предположив тем не менее, что ряд модификаций как принципиального устройства электронных микроскопов, так и подготовки образца для исследования в конечном итоге может превратить криоэлектронную микроскопию в быстрый и обычный метод определения строения биологических препаратов, который, в конечном итоге, может оказаться способным изучать в том числе и ассоциаты биологически активных молекул, не обладающие кристаллической и симметричной структурой. Главной проблемой изучения асимметрических частиц, располагающихся без формирования дальнего порядка, было определение положения и ориентации каждой частицы в исследуемом образце на основании генерируемого этой частицей слабого сигнала по измерению соотношения сигнал-шум, однако решение этой задачи силами компьютерной техники, доступной исследователям в 1990 году, было просто невозможно (*J. Struct. Biol.* 128, 3-14; DOI: 10.1006/jsbi.1999.4172). За последующее десятилетие подходы, похожие на подходы Хендерсона, были использованы другими группами для получения качественных изображений целого ряда биомолекул, среди которых были светопоглощающий комплекс хлорофилл-белок, тубулиновый димер и аквапорин.



Спустя пять лет после выхода статьи про структуру бактериородопсина, полученную с большим разрешением, Хендерсон представил детальный анализ задач, который требовалось решить для изучения с высоким разрешением не формирующих кристаллические структуры ассоциатов биологически активных молекул (*Q. Rev. Biophys.*, 1995, 28, 171-193; DOI: 10.1017/S003358350000305X). Его выводы сводились к тому, что при применении малоинтенсивного неdestructивного облучения электронами при проведении исследований с помощью электронной микроскопии в присутствии фазового контраста будет возможно определить двумерное положение индивидуальных частиц в плоскости двумерного кристалла и их трёхмерную ориентацию в том, правда, случае, если частицы обладают достаточной молекулярной массой. Выводы Хендерсона были таковы – для биомолекул (и ассоциатов биомолекул) с молекулярной массой больше 50 килодальтон возможно получить образец, содержащий достаточное количество частиц (около 10000 частиц) для усреднения результатов их исследования с помощью электронной микроскопии и определения их строения с атомным разрешением, которое будет составлять ~ 3 Å. В последующие годы число частиц, необходимых для получения результатов изучения структуры с таким разрешением, постоянно корректировалось в сторону уменьшения, и к началу XXI века Глейзер пришёл к выводу, что минимальное значение молекулярной массы объекта, который можно проанализировать с разрешением в три ангстрема, составляет 20 килодальтон (*J. Struct. Biol.*, 1999, 128, 3-14; DOI: 10.1006/jsbi.1999.4172). Хотя биомолекулы с этим значением молекулярной массы пока еще никому не удалось изучить, и самой тяжелой молекулой, строение которой помог изучить электронный микроскоп, является молекула гемоглобина с молекулярной массой 64 кДа (*Nature Comm.*, 2017, 8, 16099; doi:10.1038/ncomms16099), разрешение, с которым удастся изучить строение некоторых молекул, уже составляет величину, меньшую, чем 2 Ангстрема.

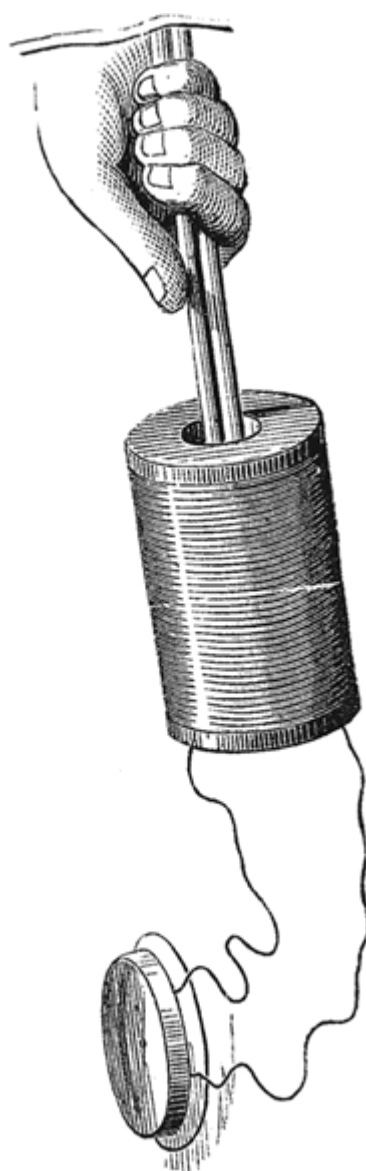


Второй из Нобелевских лауреатов 2017 года, Иоахим Франк, еще в середине 1970-х годов стал заниматься фундаментальной проблемой изучения неконтрастированных, некристаллических асимметрических частиц, случайным образом ориентированных в растворе (*Ultramicroscopy*, 1975, 1, 159-162; DOI: 10.1016/S0304-3991(75)80020-9). Его работа стала основой для дальнейших исследований. Основным способом решить задачу Франк полагал: «...создание условий для выравнивания тех признаков частиц, сигналы которых могут быть четко различимы на фоне значительных шумов...».

В 1977 году Франк с коллегами описал количественный подход, способный обеспечить такое выравнивание с помощью взаимной корреляции сигналов от различных частиц (*Ultramicroscopy*, 1977, 2, 219-227; DOI: 10.1016/S0304-3991(76)91385-1). Был сделан вывод о том, что существует возможность определить неупорядоченное расположение исследуемых частиц с помощью пучков электронов, мощность которых недостаточна для разрушения самих объектов, и далее выстроить изображение с высоким разрешением, усредняя сигналы, полученные от каждой отдельно взятой частицы. Правомерность такого вывода была продемонстрирована при изучении строения фермента глутаминсинтетазы (*Ultramicroscopy*, 1978, 3, 283-290; DOI: 10.1016/S0304-3991(78)80038-2).



В принципе, в идеале для некристаллических образцов, состоящих из одинаковых частиц, требовалось не так уж много информации, описывающей их положение в условной плоскости и ориентацию в трёхмерном пространстве – для решения математической задачи, определяющей эти вопросы, требуется определить всего пять параметров. Однако реальные биологические системы отличаются от идеализированной математической модели тем, что образующие их частицы редко бывают однородными по строению, да и содержат примеси. Это приводило к необходимости создания уточнённых математических моделей, тех, которые учитывают неоднородность изучаемой системы и создания алгоритмов, позволяющих сортировать результаты исследования объекта, учитывая то, какие сигналы использовать далее для построения усреднённой картины, а от каких избавляться. В 1981 году Франк с коллегами описал метод, позволяющий сортировать образы частиц на основании их ориентации и особенностей строения (*Ultramicroscopy*, 1981, 6, 187-194; 10.1016/0304-3991(81)90059-0). В последующих работах Франк оптимизировал и во многом уточнил методы математического анализа, позволяющие отделить зёрна полезной информации, полученной в ходе электронной микроскопии, от неизбежных плевел. В 1981 году он обобщил математические модели в компьютерной программе SPIDER (*System for Processing Image Data from Electron microscopy and Related fields* – Система для Обработки Данных Электронной микроскопии и Связанных областей, первая публикация: *Ultramicroscopy*, 1981, 6, 343-357; DOI: 10.1016/S0304-3991(81)80236-7). Этот программный пакет для обработки изображений, полученных с помощью электронной микроскопии, существует и обновляется до сих пор (https://spider.wadsworth.org/spider_doc/spider/docs/spider.html), более того – эти программы свободны к распространению, что, безусловно, облегчает работу учёных во всём мире.



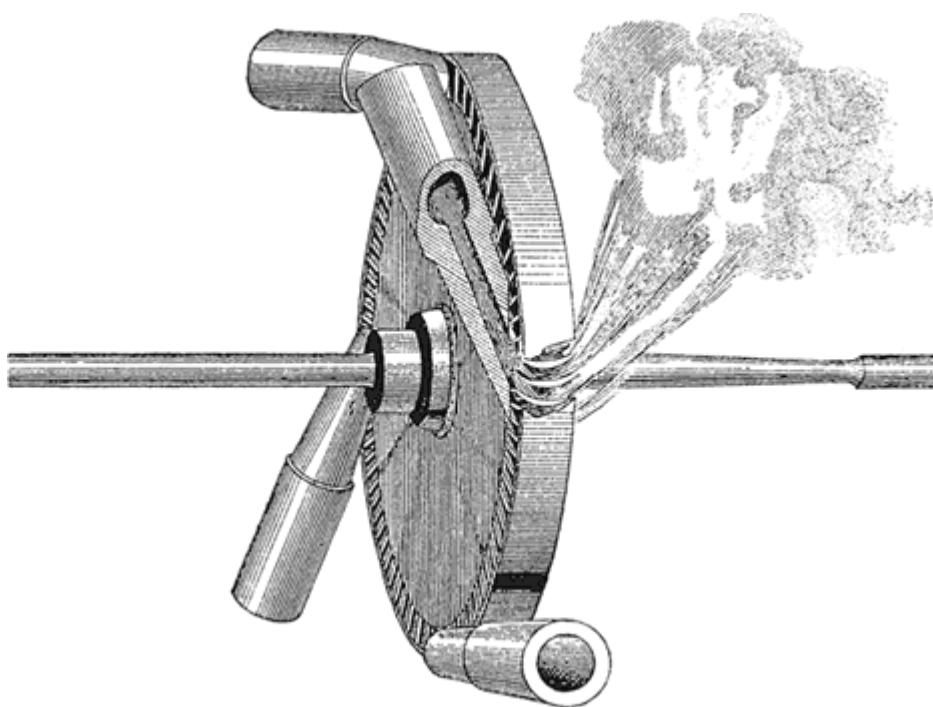
Как уже говорилось выше, ожидалось, что быстрое охлаждение избавит электронную микроскопию от целого ряда ограничений и позволит применять её к биомолекулам. Предполагалось, что проблемы, связанные с образованием кристалликов льда, удастся преодолеть с помощью быстрой заморозки, благодаря которой вода будет превращаться не в кристаллическую, а стеклообразную твердую фазу. Однако до 1980-х годов сама принципиальная возможность получения твердой стеклообразной воды была дискуссионной – предполагалось, что скорость охлаждения, необходимая для превращения воды в «правильное» агрегатное состояние, никогда не будет достигнута.

В 1980 году дискуссии на тему стеклообразного состояния воды были закрыты – исследователям удалось заморозить микрометровые капли воды, переведя её в стеклообразное состояние (*Nature* 288, 1980, 569-571; DOI: 10.1038/288569a0). Годом позже Жак Дюбоше и Алесдер МакДауэлл продемонстрировали метод, позволяющий получить тонкую плёнку твердой некристаллической воды для заморозки образцов и их последующего изучения с помощью электронной микроскопии (*J. Microsc.*, 1981, 124, 3-4; DOI: 10.1111/j.1365-2818.1981.tb02483.x).



Предложенный метод заключался в следующем: воду распыляли на углеродную плёнку, поверх которой была размещена сетка, которую быстро погружали в жидкий этан или пропан с температурой около -190°C , которая поддерживалась за счет охлаждения жидким азотом. Как было показано, тонкий слой стеклообразной твёрдой воды демонстрировал однородное поглощение электронов в процессе изучения криоэлектронной микроскопии. От аморфного состояния воды к кристаллическому можно было перейти, нагревая образец до -140°C . В последующие годы Дюбоше усовершенствовал метод заморозки и приготовления образца для электронной микроскопии, а также описал результаты подробных исследований чистой воды, водных растворов и суспензий бактериофагов и молекул ДНК при криогенных температурах (*J. Microsc.*, 1982, 128, 219-237; DOI: 10.1111/j.1365-2818.1982.tb04625.x).

Полностью потенциал метода Дюбоше был оценен в 1984 году, когда его группа опубликовала электронные микрографии суспензий вирусов (*Nature*, 1984, 308, 32-36; DOI: 10.1038/308032a0). Используемая для получения этих микрографий методика позволяла получать слои воды достаточно тонкие для быстрого превращения воды в стеклообразное состояние, но при этом достаточно толстые для того, чтобы в этом слое мог поместиться монослой биологически активных молекул или молекулярных комплексов в их естественной конформации.



Достижения электронной (в том числе и криоэлектронной) микроскопии последнего десятилетия связаны с улучшением конструктивных элементов электронных микроскопов – сейчас в них применяются новые детекторы, позволяющие уверенно детектировать меньшее количество электронов, новые электронные пушки (источники электронов) и новые камеры, позволяющие практически исключить влияющие на точность микроскопического исследования колебания температуры. Вся эта модернизация, произошедшая уже в XXI веке, позволила и значительно повысить соотношение сигнал-шум, что дает возможность получать более детальные результаты анализа, и увеличить скорость анализа образца, в результате чего отдельные микрографии объектов можно склеить в «фильм» из их жизни. Всё это, как и предполагал Хендерсон в прошлом веке, действительно превратило электронную микроскопию в распространённый и доступный метод исследования, применяющийся повсеместно – от материаловедения до исследования биологических систем. Можно отметить, что настоящий расцвет криоэлектронной микроскопии как метода для изучения биологических систем начинается с 2012-13 годов и связан с появлением прямых электронных детекторов, применение которых, например, позволило в деталях изучить ионный канал клеточной мембраны TRPV1 (*Nature* 504, 2013, 107-112; DOI: 10.1038/nature12822). И, наконец, в этом, 2017 году, спустя почти шесть десятилетий после кристаллографического определения строения миоглобина и гемоглобина Джоном Кендрю и Максом Перутцом (именно благодаря этой работе в 1962 году они стали Нобелевскими лауреатами) и спустя четыре года после опубликования первых работ, ставших основой для разработки метода криоэлектронной микроскопии высокого разрешения, электронный микроскоп позволил определить структуру гемоглобина – криоэлектронная микроскопия позволила исследовать одну молекулу гемоглобина, к тому же находящуюся в растворе (*Nature Comm.*, 2017, 8, 16099; doi:10.1038/ncomms16099).

Чем плохи другие методы, например – рентгеноструктурный анализ и ядерный магнитный резонанс?

Известные до криоэлектронной микроскопии и применяющиеся и сейчас методы изучения вещества, в том числе и живого вещества, нельзя назвать плохими, криоэлектронная микроскопия не отменяет, а дополняет их. Более того, как знает любой химик – чем большим количеством методов установлена структура того или иного вещества или системы веществ, тем более надёжными являются результаты исследования. Многие из классических методов позволяют получить исчерпывающую информацию о белках, нуклеиновых кислотах, а в ряде случаев – о молекулярных комплексах, образуемых биологически активными молекулами. Проблема заключается не столько в самих классических методах, сколько в подготовке образцов

для исследования. Подготовить пробу для её изучения с помощью криоэлектронного микроскопа несколько проще – можно сказать, что в этом случае способ подготовки пробы заключается в приготовлении водного раствора чистого образца биологически активного вещества



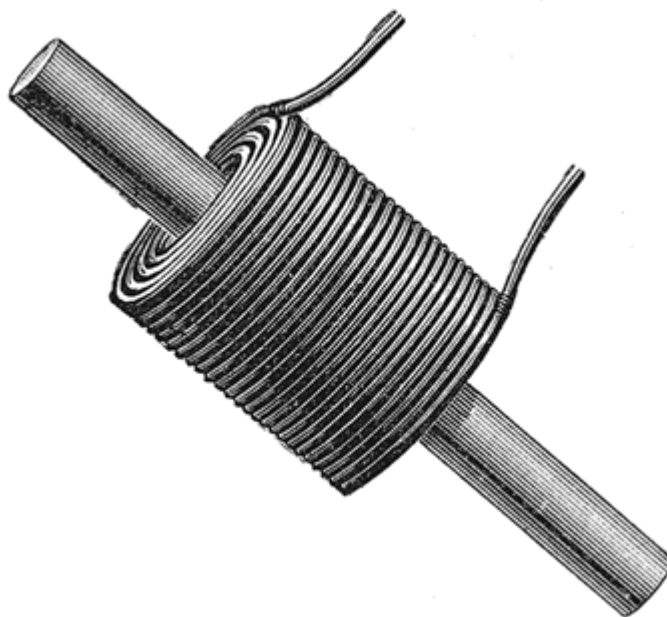
Так, считающийся в настоящий момент главным доказательным методом в химии рентгеноструктурный анализ (РСА) также позволяет получать изображения биологически активных молекул с очень высоким разрешением и значительной степенью детализации – зачастую его сравнивают со способом, позволяющим «сфотографировать» молекулу, определив положение атомов в её составе с точностью до одного ангстрема. Более того, за изучение белков и нуклеиновых кислот методом рентгеноструктурного анализа была присуждена не одна Нобелевская премия. Наиболее известна Нобелевская Премия по физиологии и медицине 1962 года, которую получили Джеймс Уотсон, Френсис Крик и Морис Уилкинсон, которые установили двуспиральное строение ДНК именно с помощью рентгеноструктурного анализа. Любопытно, что в этот же 1962 год лауреатами «химической» Нобелевской премии стали Макс Перуц и Джон Кендрю, использовавшие рентгеноструктурный анализ для изучения строения гемоглобина и других белков. Тем не менее, для того чтобы изучить белок или другую биологически активную молекулу с помощью РСА, необходимо получить кристаллический образец предмета исследования. Бывает, что между определением первичной структуры белка и подготовкой кристаллического образца для определения третичной структуры проходят годы, бывает, что белок просто не кристаллизуется. В ряде случаев в процессе кристаллизации белок принимает форму, значительно отличающуюся от той, которая характерна для него в естественном биологическом окружении. Для изучения биомолекул с помощью криоэлектронной микроскопии не нужно готовить кристаллические образцы, это позволяет и снизить время на исследование, и использовать меньшее количество изучаемого образца. То, что для криоэлектронной микроскопии биосистем нужен только раствор, содержащий образец, а свойства такого раствора (кислотность, солевой фон и т. п.) можно менять перед заморозкой,

позволяет применять метод для определения строения биомолекулы в тех условиях, которые недоступны для рентгеноструктурного анализа.

Наиболее распространённый среди химиков, изучающих вещества, для которых пока не удалось получить кристалл для изучения методом РСА, или химиков, изучающих химические процессы в растворах, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющий различать атомы какого-либо химического элемента в составе разных структурных фрагментов, помогает исследовать биохимические процессы в растворах, предоставляя исчерпывающую информацию об изменениях конфигурации биологически активных молекул. Однако и этот метод ограничен – для его успешного применения нужно получить достаточно концентрированный раствор препарата, поэтому ЯМР можно применять лишь для исследования хорошо растворимых небольших по размеру белков, причём тех, которые растворимы во внутри- или внеклеточной жидкостях, а вот для изучения белков, например, связанных с клеточными мембранами, ЯМР бесполезен.



Изучение больших белков, белков-рецепторов, связанных с клеточной мембраной или межмолекулярных ассоциатов, образованных сразу несколькими биологическим активными молекулами, значительно облегчается (а в ряде случаев становится исключительно возможным) при применении криоэлектронной микроскопии.



Преимуществом криоэлектронной микроскопии является то, что для изучения биологической молекулы этим методом нет необходимости готовить её кристаллический образец, а значит, для анализа требуется очень небольшое количество вещества, метод позволяет анализировать частицы, масса которых находится в диапазоне от десятков килодальтон до нескольких мегадальтон. Разновидность метода – криоэлектронная томография – может изучать и более крупные объекты – от комплекса биологически активных молекул до клеточного органоида и даже клетки. Криоэлектронная микроскопия позволяет изучать структуры не только в статичном состоянии – ионный фон, концентрацию низкомолекулярных веществ и pH охлаждаемого для анализа раствора можно систематически менять, что позволяет определять структуру биомолекул и более сложных биологических объектов в окружении, свойства которого максимально близки их естественному окружению в клетке, метод криоэлектронной микроскопии даже позволяет изучить изменения строения фермента в ходе протекания ферменто-катализируемой реакции (*Nature*, 2015, 521, 241-245; DOI: 10.1038/nature14365). Результаты таких исследований могут применяться на практике – для детального изучения биохимических процессов, изучения строения патогенных вирусов, создания новых и модификации существующих лекарственных препаратов.

Проанализировав историю криоэлектронной микроскопии и ее роль в изучении биохимических систем, Нобелевский комитет решил, что уже доступным в настоящее время и будущим возможностям метод обязан людям, достойными стать лауреатами в 2017 году: Жаку Дюбоше, разработавшему метод приготовления образцов для криоэлектронной микроскопии, Иоахиму Франку, разработавшему математические методы обработки сигналов от ансамблей частиц в растворах и Ричарду Хендерсону, впервые продемонстрировавшему возможность применения криоэлектронной микроскопии для определения структур биомолекул с высоким разрешением.

