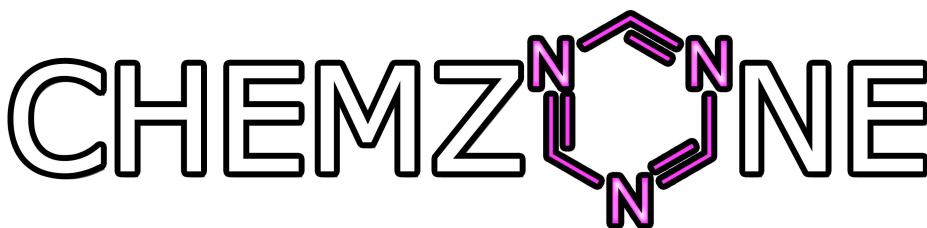


ББК 24г
С60

Рецензент кандидат химических наук, профессор
ИВАНОВ-ЭМИН Б. Н.

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books are available on <https://vk.com/chemzone>



vk.com/chemzone

Соловьев Ю. И.

С60 История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. — 2-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1983. — 368 с., ил.

В книге излагается история химии с древнейших времен до конца XIX в. Главное внимание уделено основным направлениям развития химии. Показан сложный путь становления химии как науки. Большое внимание уделено возникновению и развитию атомно-молекулярного учения. Отражена роль отечественных ученых в развитии химии. Материал книги поможет формированию диалектико-материалистического мировоззрения учащихся, в воспитании их в духе интернационализма и патриотизма. Второе издание переработано. В нем шире освещены вопросы, связанные с программой средней школы. Пособие окажет помощь учителю при подготовке к урокам, а также и во внеклассной работе.

С 4306011400—320 134—82
103(03)—83

ББК 24 г
54(09)

© Издательство «Просвещение», 1976 г.

© Издательство «Просвещение», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная химия — интенсивно развивающаяся область науки. Перспективы развития химической науки и химической промышленности в нашей стране определены решениями XXVI съезда КПСС. В связи с этим перед школой встают актуальные вопросы: как передать молодому поколению знания, как справиться с огромным экспериментальным и теоретическим материалом? Ведь надо не только передать учащемуся определенную сумму знаний, но и развить в нем самостоятельное научное мышление. Иначе говоря, призвать познающего «побывать» Бойлем, Лавуазье, Дальтоном, Менделеевым, Бутлеровым... «Побывать»... а значит, и пережить творческий миг вдохновения. В этом не только познавательный, но и нравственный и гуманистический смысл истории науки, без которой подлинно научное и по-настоящему плодотворное образование немыслимо. Без применения исторического подхода к изучению действительности невозможно глубоко понять современность, трудно постигнуть логику движения химического знания.

В. И. Ленин подчеркивал, что к теоретическому решению научного вопроса «можно солидно, с уверенностью подойти, лишь бросив исторический взгляд на все развитие его в целом»¹.

Для педагога история науки не только источник новых фактов и иллюстраций, но и могучее средство педагогического воздействия. История науки возбуждает интерес, развивает критическое мышление. Учебные руководства, освещающие главные результаты современной химии, не дают учащимся представлений о процессе исторического развития химической мысли. Представить науку как живой поток возникающих и отмирающих гипотез и теорий, принадлежащих творцам химии, может только история. Именно поэтому история химии должна заинтересовать читателя-современника, нынешнего студента, юношу-школьника. Ему вовсе не покажется праздным такой, например, вопрос: как были получены знания, которые в XX в.

¹ Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 39, с. 68.

привели к столь существенным изменениям материальной и духовной жизни?

История имеет также и нравственно-поучительный смысл. А. М. Бутлеров писал: «При взгляде на прошлое молодые химики будут черпать для себя наставление для того, чтобы работать с большею пользой в будущем»¹. Д. И. Менделеев считал², что изучение истории науки нужно не только для понимания сложного пути развития науки, но и для пробуждения активного интереса к современным ее проблемам. А это в значительной степени достигается только тогда, когда у человека появляется масштаб для их разносторонней оценки, позволяющий окинуть общим взором научные исследования, оглянуться назад и лишь потом вновь обратиться к дню нынешнему, к дню завтрашнему.

Только история науки может преодолеть предрассудок о бесполезности прошлого, предрассудок, еще живущий порой в надменном сознании «всезнающего» современника. Именно прошлому нынешняя химия обязана своим удивительным взлетом, происшедшим за последние два столетия: от эмпирического применения природных веществ к их преобразованию разнообразно поставленным целям, а затем к сознательному их использованию в производстве.

На протяжении своей длинной истории химия решала две взаимосвязанные кардинальные проблемы: получение веществ с полезными свойствами, объяснение причин происхождения и обусловленности различных свойств веществ. Уходили века. Одни поколения химиков сменялись другими. Преобразовывались формы мышления. Как будто предавались забвению многие теоретические представления. Но эта программа познания вещества оставалась, лишь усложняясь во времени.

Химия развивалась не в безвоздушном пространстве. Без влияния запросов практики, взаимодействия со смежными науками (физикой, минералогией, биологией) нельзя понять и вскрыть причины развития химии.

В истории химии можно выделить следующие главные периоды:

I. Зарождение и развитие химического искусства (с древнейших времен до XVII в.).

II. Становление химии как науки (со второй половины XVII в. до конца XVIII в.).

III. Обоснование и развитие химической науки на основе кислородной теории и атомно-молекулярного учения (конец XVIII в. — 1860-е годы).

¹ Бутлеров А. М. Исторический очерк развития химии в последние 40 лет. — Соч. М., 1963, т. 3, с. 230.

² См.: Менделеев Д. И. Предисловие к книге Э. Мейера «История химии от древнейших времен до настоящих дней». СПб., 1899.

IV. Превращение химии из описательной науки в науку, изучающую причинную связь между составом, структурой и свойствами веществ, а также и механизм их превращений (с 1860-х годов).

Для первых двух этапов характерно главным образом описание фактического материала, создание первых классификаций веществ по их составу и свойствам. Последующие два периода отражают постепенный переход от накопления и систематики к глубокому изучению природы вещества на атомно-молекулярной основе и выяснению зависимости между свойствами веществ и их составом и строением. К концу XIX в. приобретают большое значение исследования, посвященные изучению причин химических превращений. Вот та канва, по которой идет наше последующее изложение.

Автор считал необходимым «включать» голоса участников минувших эпох, чтобы донести до современного читателя дух времени, рисунок своеобразного мышления. Все это и любопытно, и поучительно для нынешнего поколения, творчески наследующего то, что приобретено великим трудом людей.

Задача автора состояла не столько в том, чтобы изложить все наблюдения, гипотезы и факты истории химии, а скорее в том, чтобы выявить характерные черты и направления в развитии химии, выявить их историческую обусловленность.

Большие и малые открытия, как капли дождя, вливались в общий поток развития науки, увеличивая его мощь. Рассмотреть все эти отдельные «капли» через призму времени одному историку не по силам. Но не в этом суть дела. Важно другое — увидеть, какой поток они образовали и в какое русло этот поток влился.

«История химии» включает две книги: первая книга посвящена истории классической химии (с древности до конца XIX в.), вторая книга — истории современной химии. Первая состоит из пяти частей: «Становление химии как науки», «Создание и утверждение атомно-молекулярного учения», «Структурная химия», «Периодический закон», «Физическая химия».

Во второе издание автор внес исправления и дополнения, основанные на данных новейших исследований по истории химии.

В V главе раздел «Открытие химических элементов» (до рунения) написан совместно с В. И. Куринным.

Автор приносит искреннюю благодарность И. П. Соловьевой за помощь в подготовке этой книги к изданию.

ЧАСТЬ I

СТАНОВЛЕНИЕ ХИМИИ КАК НАУКИ

●

Первая часть книги, включающая главы I—VI, посвящена рассмотрению длительного процесса возникновения и развития химического искусства и постепенного превращения его в химическую науку — периода с древнейших времен до конца XVIII в. За это время химическое искусство прошло длинный путь — от начальных представлений об элементах-стихиях до учения о реальных химических элементах, путь от чисто гипотетических рассуждений о составе вещества к опытному изучению отдельных химических элементов и их соединений.

В мастерской ремесленника, в лаборатории алхимика, в аптеке фармацевта добывались крупницы знаний, сумма которых к XVIII в. приобрела большое практическое и теоретическое значение.

В XVI—XVII вв. встает жизненно важная проблема — изучение состава и свойств соединений и продуктов, применяемых в обыденной жизни и в технике. В связи с этим возникают первые производственные лаборатории для испытания руд, минералов, металлов и сплавов. Почвой, взрастившей учение о химическом элементе, был опыт, с очевидностью доказывающий, что элементы обладают определенными, характерными признаками. Ученые стремились определить, не только какие элементы входят в состав тех или иных сложных веществ, но и их количественное соотношение.

Учение о флогистоне, направив внимание химиков на изучение процессов горения, окисления и восстановления веществ, привело А. Лавуазье к количественным исследованиям этих процессов, которые показали, что для их объяснения флогистон излишен.

К концу XVIII в. химия уже приобрела положение самостоятельной науки, изучающей состав и свойства веществ. Оформление химии в науку произошло в результате четкого определения предмета и задач данной науки, разработки количественного метода исследования, установления ряда основных понятий (химический элемент, соединение, смесь, химическая реакция) и открытия основополагающих законов (закон сохранения массы, стехиометрические законы).

ГЛАВА I

**ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ
В ДРЕВНОСТИ И В СРЕДНИЕ ВЕКА**

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСКУССТВА

Химическое искусство возникло в глубокой древности, и его трудно отличить от производства, потому что, подобно сестрам-близнецам, оно одновременно рождалось у горна металлурга, в мастерской красильщика и стекольщика. Корни химии¹ проследи в плодородной почве металлургической и фармацевтической практики. Письменных источников, по которым можно было бы судить об уровне древней ремесленной химии, сохранилось мало. Изучение археологических объектов с помощью современных физико-химических методов приоткрывает завесу в мир ремесла древнего человека. Установлено, что в Месопотамии в XIV—XI вв. до н. э. применяли печи, в которых при сжигании угля можно было получить высокую температуру (1100—1200 °C), что позволяло выплавлять и очищать металлы, варить стекло из поташа и соды, обжигать керамику.

Технохимия и металлургия достигли высокого уровня в Древней Индии.

Многочисленные рецепты изготовления мазей, лекарств, красок, изложенные в папирусах², показывают высокий уровень развития ремесленной химии, косметики и фармации уже в середине II тысячелетия до н. э. По выражению А. Лукаса, «косметика так же стара, как человеческое тщеславие»³. Широкое распространение в древности получили рецепты изготовления пищевых продуктов, обработки и окраски кож и мехов. В V тысячелетии до н. э. были хорошо развиты практическая технология дубления, крашения, парфюмерное дело, изготовление моющих средств.

В одной из сохранившихся рукописей Древнего Египта, в так называемом «Папирусе Эберса» (XVI в. до н. э.), приве-

¹ Слово «химия» (chemeia), по всей вероятности, связано с очень древними понятиями, обозначающими «наливание, наставление». Слово «химейя» греки производили от «хюмос» — сок, «хюма» — литье, поток, а «химевсис» — смешивание. Древнекитайское «ким» означало «золото». Древнеегипетское название chemi — «чернозем», название Египта. Название «химия», обозначающее искусство превращать неблагородные металлы в золото и серебро, встречается в указе римского императора Диоклетиана (296 г. н. э.) и в рукописи греческого ученого Зосимы (300 г. н. э.).

Современное название химии произошло от позднелатинского chimia и является интернациональным.

² Лейденский и Стокгольмский папирусы (III в. до н. э.) содержат более 250 рецептов изготовления (сплав меди, олова, мышьяка и серебра) серебряно- и золотоподобных предметов, поддельных драгоценных камней, способов окраски тканей.

³ Лукас А. Материалы и ремесленные производства Древнего Египта. М., 1958, с. 149.

ден ряд рецептов изготовления фармацевтических препаратов. Описаны способы извлечения из растений различных соков и масел путем выпаривания, настаивания, выжимания, сбраживания, процеживания. Приемы возгонки, перегонки, экстрагирования, фильтрации широко применялись в различных технологических операциях.

Древние специалисты химического искусства: плавильщики, стеклодувы, красильщики, мыловары — были «химиками-технологами». Это были люди чистой практики, для которых «теория» значила мало или вообще ничего не значила. Они устно передавали свой богатый опыт каждому новому поколению. Никто в то время этот опыт не обобщал и не описывал, и если в папирусах сохранились отдельные рецепты, то это было далеко не то, что могли делать руки мастера. А могли они делать немало. Достаточно напомнить о красивой глазури (обливные облицовочные плитки, для окраски которых применялись такие оксиды, как CuO , CoO , FeO , PbO) (III тысячелетие до н. э.), о получении стекла (3500 лет до н. э., Египет), об изготовлении булатной (углеродистой) литой стали (IV—III вв. до н. э., Индия, Персия, Сирия), а также бумаги (Цай-Лунь, Китай, 105 г.) и фарфора (III—VI вв. н. э.).

В Древнем Египте был разработан способ получения чистого золота. Обработку породы начинали с дробления кварца, содержащего золото, затем куски кварца сплавляли в герметически закрытых тиглях с поваренной солью, свинцом, оловом, при этом серебро переходило в хлорид серебра. Кроме золота, в древности были известны серебро, железо, олово, ртуть, медь, свинец¹. Согласно учению древних, семь металлов олицетворяло семь планет (табл. 1).

Археологические раскопки в Египте, Вавилоне, Финикии, на Кавказе показали, что в V—III тысячелетиях до н. э. были известны различные металлические сплавы; например, в Египте умели изготавливать «казем» — светлый сплав серебра с золотом. Путем обжига медных и оловянных сплавов в Египте и Месопотамии в III тысячелетии до н. э. и в Китае во II тысячелетии до н. э. получали бронзовые сплавы, из которых изготавливали

¹ Установлено, что медь была открыта за 7000 лет до н. э., а свинец — за 6500 лет. В Египте изделия из свинца появились не ранее чем за 3000 лет до н. э. Свинцовый глет (PbO) начал использоваться в III тысячелетии до н. э., сурик (Pb_3O_4) — в VIII в. до н. э. В первые столетия новой эры в Риме из свинца изготавливали водопроводные и канализационные трубы. Свинец играл важную роль в медно-бронзовой металлургии древнего мира как элемент, легирующий медь (увеличивает жидкотекучесть сплава). Ртуть была найдена в небольшом сосуде в Египте (XVI—XV вв. до н. э.). Более подробно см.: Дилс Г. Химия в античном мире. — В кн. Античная техника. М. — Л., 1934, с. 109; см. также: Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химических знаний с древнейших времен до XVII в. М., Наука, 1980.

Таблица 1. Семь металлов древности и их названия

Металл	Планета	Символ	День недели
Золото	Солнце	☉	Sunday Воскресенье
Серебро	Луна	☾	Monday Понедельник
Железо	Марс	♂	Tuesday Вторник
Ртуть	Меркурий	☿	Wednesday Среда
Олово	Юпитер	♃	Thursday Четверг
Медь	Венера	♀	Friday Пятница
Свинец	Сатурн	♄	Saturday Суббота

различные предметы. В Индии и других странах наряду с оловянной бронзой выплавляли медно-мышьяковые сплавы¹.

Усовершенствование процесса получения бронзы вызвало рождение технологии тепловой обработки сплавов. Значительная твердость бронзы и латуни делала эти сплавы незаменимыми при изготовлении режущих инструментов и других металлических изделий. В зависимости от того, для какой цели использовали инструменты, предъявляли совершенно определенные требования к качеству сплава (свойства его изменяли либо при термической и механической обработке, либо при помощи добавок, влияющих на состав и структуру сплава). Уже в те отдаленные времена основным вопросом металлургического производства являлся вопрос о зависимости свойств металлического сплава от его состава.

По-видимому, впервые один из методов физико-химического анализа, а именно измерение плотности системы золото—серебро, был использован знаменитым греческим ученым Архимедом (287—212 гг. до н. э.). Он в 240 г. до н. э. решил задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим, — определить количество серебра в царской короне. Сравнив плотность золота и серебра с плотностью короны (сплав золота и сереб-

¹ Латушь впервые была приготовлена около середины I в. н. э.

ра), Архимед пришел к выводу, что в сплаве содержится серебро. В основу решения он положил правильное (но тогда еще не доказанное) допущение, что численное значение физического свойства (плотности) индивидуального вещества (золота) должно измениться, если к нему примешать другое вещество, в данном случае более легкое — серебро.

Метод определения или проверки состава тела по плотности был значительно усовершенствован арабскими учеными (Омаром Хайямом и ал-Бируни).

Тысячелетний эмпирический путь изучения свойств металлических сплавов, способов их получения и обработки дал возможность накопить большой запас практических сведений и навыков. Знакомство с горными рудами, минералами и металлами привело к открытию новых веществ.

Во второй половине первого столетия в Риме появилось энциклопедическое сочинение Кая Плиния-Секунда (Второго) «Естественная история». В книгах 32—37 Плиний описывает свойства металлов: золота, серебра, меди, железа, олова, свинца, ртути и их соединений; описывает купоросы, киноварь, ярьмедянку, свинцовые белила, сурик, сурьму, реальгар, аурипигмент, квасцы и многие другие вещества. Плиний описывает и органические вещества — смолы, нефть, клеи, крахмал, сахаристые вещества, воск, а также некоторые растительные краски — крапп, индиго и др., бальзамы, масла, различные душистые вещества.

В своем развитии ремесло рождало не только средства и методы удовлетворения жизненных потребностей человека, одновременно оно будило разум. Рядом с магической обрядностью и фантазиями первобытного мышления, порожденными верой в существование сверхъестественных сил, появились ростки совершенно нового строя мыслей, основанного на постепенно увеличивающемся доверии к силе разума, прогрессирующего по мере усовершенствования орудий труда. Первое завоевание на этом пути — желание понять внутреннюю природу вещей, обуславливающую окраску, запах, горючесть, ядовитость и многие другие их качества¹. Как определить эти свойства и могут ли они существовать отдельно?

Так возникли те кардинальные вопросы, которые составили программу дальнейших химических исследований.

¹ Уже в ту раннюю пору человек наблюдал, что железо при нагревании превращалось в окалину, дерево сгорало, превращаясь в дым и золу. При всех этих превращениях изменялись свойства веществ. Возникал вопрос, нельзя ли попытаться «выделить» те или иные свойства, например «сладость», «горючесть», «красноту». Наблюдения над процессами горения, выплавки металлов, крашения показали, что свойства веществ скрыты в самих телах и прочно с ними связаны.

НАТУРФИЛОСОФСКИЕ УЧЕНИЯ О ПЕРВОПРИЧИНАХ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

В самых ранних философских учениях о природе вещей нашло отражение дуалистическое мировоззрение о существовании противоположных мировых начал (например, светлых — активных и темных — пассивных), при взаимодействии которых образуются все вещи в мире.

Учение о двух противоположностях появилось в Китае в III в. до н. э. Древние китайские ученые предполагали, что первичная материя при своем вращении постепенно разделилась на две части — Инь и Ян. Ян отождествлялась с Солнцем, Инь — с Луной. Их взаимодействие порождало пять элементов (воду, огонь, дерево, землю, металл), каждый из них отождествлялся с планетой. Элемент, соединенный с Ян, считали наделенным положительными свойствами, а тот же элемент, соединенный с Инь, — отрицательными свойствами. Согласно этим представлениям о пассивном и активном началах, в основе всех вещей лежат независимые от вещества свойства, способные переходить из одного тела в другое. Согласно древней индийской философии, «из атмана возник эфир, из эфира — ветер, из ветра — огонь, из огня — вода, из воды — земля».

Новое направление в учении о первичной материи возникло в Древней Греции — родине многих натурфилософских систем, отразивших различные поиски решения проблемы мировых начал или причин. Греческие философы впервые выработали понятия об элементе, атоме и химическом соединении. Фалес Милетский (625—547 гг. до н. э.) развивал представление о воде как первоначале всех веществ¹. Анаксимандр (611—545 гг. до н. э.) отказался признать воду за первоначало. По его мнению, не могут теплота и холод, влажность и сухость произойти из воды, которая не сухая и не холодная. Он высказал мысль о существовании «апейрона» — единого, первичного неопределенного первоначала. «Апейрон» непрерывен, безграничен; он гуще воздуха и тоньше воды.

Анаксимен (585—525 гг. до н. э.), не соглашаясь с мнением Фалеса и Анаксимандра, принимал воздух за первичное вещество и считал, что при его охлаждении и сгущении получается вода (дождь), а из воды путем дальнейшего уплотнения (и охлаждения) возникает земля, примером может служить рост раковин, отмелей и т. д.

Согласно Эмпедоклу (490—430 гг. до н. э.), в мире существуют четыре основных элемента: огонь, воздух, вода и земля. При их смешении и разделении образуется все многообразие природных объектов. Эмпедокл наделил свои материальные

¹ В натурфилософских системах Древней Индии воду также считали первоэлементом.

элементы началом Любовь и началом Вражда (силами притяжения и силами отталкивания). Дружба и Вражда или Любовь и Ненависть представляют две противоположности, заложенные в свойствах тел, которые приводят материю в движение. Соль, например, может раствориться в воде (Дружба), но в известных условиях происходит разделение кристаллов соли и воды (Вражда), и тогда частицы соли, соединяясь друг с другом, выпадают в осадок в виде крупных кристаллов¹.

Анаксагор (500—428 гг. до н. э.) в отличие от Эмпедокла не признавал соединения противоположностей (частиц разных элементов), сопровождаемого переходом количества в новое качество. В основе изменения материи он видел сочетание (сцепление) однородных частиц — гомеомерий². Он отрицал возможность появления новых качеств в результате сочетания различных элементов в тех или иных количественных соотношениях, так как свойства, по его мнению, не возникают, а существуют извечно. Анаксагор считал, что имеется бесконечное множество элементов — начал. Каждое вещество содержит некоторую долю всех гомеомерий. Характерные качества каждого вещества обусловлены преобладающим в нем количеством определенного рода частиц. Гомеомеры Анаксагора были еще далеки от атомов, поскольку, по его учению, материя делима беспрестанно, но это был уже шаг к атомам Демокрита и Эпикура.

АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЕМОКРИТА — ЭПИКУРА

Способность материи к бесконечному делению, признававшаяся Анаксагором, была отвергнута Демокритом (460—370 гг. до н. э.). Отсюда и название «атом», т. е. неделимый, абсолютно прочный, а следовательно, вечный, изначальный. Весь окружающий нас мир, согласно Демокриту, образован в результате соединения и разъединения атомов, вечно движущихся в бесконечной пустоте.

Вещества отличаются друг от друга формой атомов и их размерами. Наибольшие атомы — у землеобразных тел, наименьшие — у огня. Форма — основная характеристика атомов, существующих в действительности. Такие свойства, как вкус, цвет, теплота и холод, воспринимаются только органами чувств, поэтому их называют условными.

При образовании нового вещества появляются качества, зависящие от формы и взаимного расположения в пространстве соединяющихся атомов. Благодаря особенностям своих разме-

¹ Осаждение поваренной соли из морской воды при действии солнечных лучей греки объясняли как рождение соли под влиянием солнца. Отсюда и название «соль», т. е. «солнцем рожденная».

² Соединение и разъединение частиц не самопроизвольное, а происходит под влиянием «Мирового Разума».

ров и формы (например, шероховатость, выступы, углубления, зубцы, крючки на поверхности атома) частицы материи могут при непосредственном соприкосновении сцепляться друг с другом и давать соединения с новыми качествами. Атомы в таких соединениях сохраняют свою индивидуальность и могут быть выделены в результате отрыва друг от друга.

С критикой механистических взглядов Демокрита выступил Эпикур (341—270 гг. до н. э.), который утверждал, что «не может существовать ни крючкообразных, ни трезубцеобразных, ни закругленных атомов»¹. Эпикур, в противоположность Демокриту, не признавал бесконечного разнообразия форм атомов. Он предполагал неопределенно большое, но не бесконечное число различных форм атомов. Эти атомы абсолютно плотны, имеют определенные размеры, обладают маленькими отростками, посредством которых переплетаются. Эпикур высказал интересное предположение о «мельчайших частицах», которые всегда существовали в атоме и неотделимы от него.

«Атомы, — писал Эпикур, — не обладают никакими свойствами предметов, доступными чувственному восприятию, кроме формы, веса и величины всех тех свойств, которые по необходимости соединены с формой»². Эпикур допускал спонтанное отклонение атома от его прямолинейной траектории движения (при этом происходит соударение и образование агрегатов из атомов). Он высказал гипотезу соединения атомов, чтобы объяснить возникновение сложного тела, но оставил открытым вопрос о силах взаимодействия между атомами.

Эпикур предвосхитил будущий научный синтез учения об атомах с учением о химическом соединении, но совместить, казалось тогда, несовместимое, т. е. атомизм с учением об элементах, он не смог. Античному мышлению оказалось не под силу синтезировать представления об атомах с процессом их взаимодействия и образованием химического соединения. Более того, в рамках античного учения произвести этот синтез вообще не представлялось возможным. Ведь свойства образуемого химического соединения не являются суммой свойств составляющих его компонентов. Так возникло глубокое противоречие — образование химического соединения требовало утраты индивидуальности атома, но атом (античный) не мог утратить эту индивидуальность, ибо он неизменен и вечен.

В середине I в. до н. э. римский поэт Тит Лукреций Кар в шести книгах своей поэмы «О природе вещей» изложил атомистическое учение Эпикура. Эта знаменитая поэма была напечатана в 1473 г., а переиздана в 1486 г.

Учение об атомном строении вещества — плод научной абстракции, позволяющей отрешиться от случайностей экспери-

¹ Лукреций Я. О природе вещей. М., 1947, т. 2, с. 143—144.

² Материалисты Древней Греции. М., 1955, с. 186.

мента. Породив атомы своею мыслью, творцы атомной теории сочли их затем объективно существующими. Но было бы неправильно думать, что только абстракция породила это учение. У греческих философов абстракция и наблюдение взаимно дополняли друг друга.

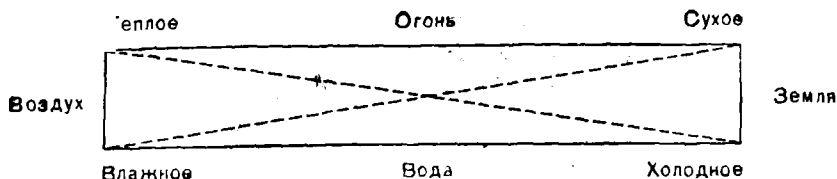
Обыденные наблюдения подтверждали идею о существовании невидимых движимых частиц. Так, кусок холста или сукна, промоченный дождем, высыхал на солнце, при этом глаз человека не замечал видимого отделения воды от материи. Пахучее вещество наполняло своим запахом комнату, но никто не видел частичек, распространявших запах, однако убыль ароматической жидкости в сосуде через некоторое время замечали. Было также известно, что воздух, заключенный в закрытом пузыре, оказывал сопротивление давлению и что с увеличением давления сопротивление заметно и быстро возрастало. Отсюда следовал вывод, что невидимый воздух может служить доказательством реальности существования незримых тел — атомов.

Но в древности наблюдения и эксперименты служили не столько для открытия новых истин, сколько для иллюстрации заранее принятого положения. Эксперимент не выступал в роли решающего арбитра, ибо было ясно, что конкретные детали атомного мира недоступны «грубому» опытному изучению. Ведь атомы нельзя наблюдать нашими органами чувств. Все физические свойства вещества не являются признаками, характеризующими отдельные атомы. Они отражают свойства большого числа атомов, как-то воздействующих друг на друга. Если бы атомы не существовали, то все вещества разрушились бы под влиянием неумолимого времени. Таков был исходный пункт атомистической концепции Эпикура и Лукреция.

УЧЕНИЕ АРИСТОТЕЛЯ

Великий мыслитель древности Аристотель (384—322 гг. до н. э.) принял учение Эмпедокла о четырех материальных элементах, присоединив к ним начало движения — пятый нематериальный элемент — *quinta essentia*. Он предполагал существование первичной материи, признаки которой могут изменяться. В качестве характерных свойств первичной материи Аристотель принял теплоту и холод, сухость и влажность. Свойства теплоты и сухости олицетворялись элементом — огнем, а холод и влажность — водой, которая противопоставлялась огню. Земля была холодной и сухой, тогда как воздух — теплым и сырым.

Соединение элементов с противоположными свойствами было невозможно: теплота не могла соединяться с холодом, а влага — с сухостью. По Аристотелю, свойства в элементах комбинируются попарно:



Первичная материя + теплота и сухость = огонь.
 Первичная материя + холод и сухость = земля.
 Первичная материя + теплота и влажность = воздух.
 Первичная материя + холод и влажность = вода.

Элементами Аристотель называет последние составные части в пределах данного тела, которые больше не делятся. «Элементом называется то основное в составе вещи, из чего вещь складывается, причем [само] оно не делится [далее]»¹. Превращаемость элементов друг в друга — основное положение учения Аристотеля. Элементы могут превращаться не только друг в друга, но в результате их соединения возможно образование более сложных состояний или сложных тел.

С точки зрения Демокрита, в соленой воде при помощи особого «глаза» можно увидеть отдельные частицы воды и соли. Аристотель считал, что увидеть частицы воды и соли в соленой воде нельзя, так как в ней уже нет ни воды, ни соли. При растворении соли получалось новое вещество — соленая вода, при разделении ее на самые мельчайшие капельки получают капельки соленой воды, а не частички чистой соли и воды. Соль и вода не просто механически смешались, а превратились в соленую воду (перешли в более сложное состояние). При ее выпаривании вода и соль как бы вновь рождаются.

Аристотель различал смеси механические и совершенные. В механических смесях компоненты существуют самостоятельно, а в совершенных превращаются в сложные однородные вещества, в которых даже вооруженным глазом нельзя увидеть отдельные части, т. е. образуется новое вещество, в котором уже нет исходных веществ. Разрушить такие смеси может только огонь.

В качественном отношении химическое соединение — «миксис» — есть однородное гомогенное целое. По образному выражению Аристотеля, никто, даже мифический Линкей, обладавший исключительной зоркостью, не в состоянии увидеть составные части «миксиса». Именно качественно новое химическое соединение (так можно передать понятие о «миксисе», хотя у Аристотеля оно имело более широкое значение и включало сплавы, растворы и т. д.) заставило ученого отказаться от чисто механистического представления древних атомистов, по ко-

¹ Аристотель. Метафизика. М. — Л., 1934, с. 81.

тому качества оказывались вторичными свойствами. Если корпускулы недоступны наблюдению, то нет доказательства их существования — таков был вывод Аристотеля. Если у всех атомов, говорил Аристотель, одна и та же природа, то как они образуют разные вещи, а если разные, то в чем же именно это различие? Сущность волновавшей Аристотеля проблемы лучше всего можно понять из следующего его рассуждения. Как отдельные буквы и слоги составляют слова, так сложные тела слагаются из элементов. И подобно тому как слово и слог есть нечто большее, качественно отличающееся от отдельных букв, так сложное тело в своем качественном своеобразии есть нечто новое по сравнению с элементами или их суммой, из которых оно состоит.

Огонь, воздух, вода и земля, по Аристотелю, — это не реальные вещества, знакомые каждому из повседневной жизни, а четыре различных состояния или формы единой первичной материи. Следовательно, элементы способны превращаться друг в друга. Для такого изменения необходимо только образование комбинации качеств, характеризующей новый элемент.

Идея о возможности превращения веществ легла в основу учения Аристотеля о процессах образования в недрах земли металлов и минералов. Он считал, что существуют два вида испарений: влажное и сухое. Сухое испарение, соединяясь с землей, образует минералы, влажное — металлы. Это учение оказало огромное влияние на развитие представлений о превращаемости веществ.

АЛХИМИЯ

Идея Аристотеля о превращаемости элементов составила как бы «теоретическую» программу более чем тысячелетнего поиска трансмутации металлов, а изучение металлов породило «экспериментальные» истоки алхимии.

Возникла алхимия¹ во втором веке в Александрийской Академии, в которой преподавалось «священное тайное искусство» имитации благородных металлов. Одной из существенных причин, породивших представление о превращаемости «элементов», явилось изучение ртути² и ее соединений. Еще в XV в. до н. э. в Египте, Месопотамии, Китае ремесленники получали ртуть из киновари³. Затем было сделано замечательное открытие — способность ртути образовывать с металлами (золотом, серебром, медью и др.) амальгаму (Диоскорид, I в. н. э.). Изучение процесса амальгамирования, помимо большого практи-

¹ Термин «алхимия» ввели арабы.

² Аристотель называл ртуть жидким серебром. Впервые название *hydrargyrum*, т. е. «серебряная вода», встречается у Плиния (23—79 гг. н. э.).

³ Металлическую ртуть получали следующим образом. Киноварь (HgS) помещали в закрытую железную чашку, которую сильно нагревали. Выделяющийся металл оседал в виде капель на крышке и стенках чашки.

ческого значения (извлечение золота из руд)¹, содействовало утверждению мысли о том, что ртуть, подобно всеильному «эликсиру», способна превращать одни металлы в другие, придавать веществам различную окраску. Изменение цвета и плотности исходного вещества при взаимодействии его со ртутью принималось как доказательство превращения металлов.

Древнему человеку, мировоззрение которого было пронизано мистикой, представлялось, что приготовленное им из меди и олова «искусственное золото» (т. е. бронза) позеленело со временем потому, что не были соблюдены какие-то таинственные обряды, всегда охраняющие естественное золото от «заболевания». Так, по-видимому, возникли предпосылки поисков магического философского камня, способного превращать неблагородные металлы в золото и спасать его от заболевания².

Можно представить, какие великие надежды возлагали алхимики на искусственное получение киновари (сульфида ртути), которая в зависимости от условий получалась различно окрашенной (более 20 оттенков) — от ярко-красного цвета до синего³. Опыты по обжиганию галенита PbS — минерала темно-серого цвета с металлическим блеском, содержащего примеси серебра и золота, — также порождали представления о трансмутации металлов:

галенит → свинец → серебро → золото

Алхимики утверждали, что если все (тогда известные) металлы растворяются в ртути, значит, она служит первичным материалом всех металлов.

Арабская алхимия. В VII—XII вв. в странах Ближнего Востока (Месопотамии, Сирии) — в городах Дамаске, Багдаде, в Кордове (Испания) — возникли научные центры, в которых работали многие арабские алхимики. В IX в. Джабир ибн Гайян (721—815), известный в литературе под именем Гебер, работал на основе аристотелевского учения серно-ртутную «теорию» происхождения металлов. Гебер утверждал, что от сухого испарения в недрах земли сначала образуется сера, а от влажного испарения — ртуть, а затем уже от соединения серы («отца металлов») со ртутью («матерью металлов») получают различные металлы. В серно-ртутной теории происхождения металлов серу и ртуть не рассматривали как химические элементы, а считали, что «философская ртуть» обуславливает твердость, блеск, плавкость, тягучесть, а «философская сера» — изменчивость, горючесть.

¹ Оловянная амальгама нашла широкое применение для изготовления зеркал.

² См.: Морозов Н. А. В поисках философского камня. М., 1909, с. 23—24.

³ Только в наше время было выяснено, что цвет искусственной киновари обусловлен ее дисперсностью: светлые сорта имеют размер частиц 2—5 м, темные — 5—20 м.

Учение алхимиков об элементах «сульфур» (сера — горючесть), «меркурий» (ртуть — летучесть), «соль» (растворимость, нелетучесть) позволило классифицировать вещества по их сходным свойствам. При этом оказались в одной группе такие вещества (спирт и ртуть), которые по всем остальным свойствам коренным образом отличались друг от друга.

От одного алхимического трактата к другому без особых изменений переходило учение Гебера о сере (начало горючести) и ртути (начало металличности), при взаимодействии которых получались различные металлы и руды.

В рукописях арабских и среднеазиатских ученых X—XI вв. часто можно встретить объяснение образования семи металлов в зависимости от «родительской пары» — ртути и серы.

А. Бируни считал ртуть не металлом, а «матерью металлов». В своем сводном труде «Минералогия» (1048) в группе металлов он поставил ртуть перед золотом.

В средние века теория Гебера получила у европейских алхимиков широкое признание. Так, в книге «Зеркало алхимии» Роджер Бэкон (1219—1292) писал о том, что металлы и все другие минеральные вещества, разновидности которых многочисленны и многообразны, порождены соединением ртути с серой. «Основа металлов суть ртуть и сера. Эти два начала дали происхождение всем металлам и всем минералам, которых очень много и которые весьма разнообразны»¹.

Большую известность получили сочинения арабского ученого ар-Рази (865—925). Он соединил атомистическую теорию с учением Аристотеля о первичной материи. В своих трактатах ар-Рази отмечал, что все вещества состоят из неделимых атомов и пустого пространства между ними. Свойства веществ, состоящих из четырех начал Аристотеля, зависят от размеров составляющих их атомов и пустот между ними.

Арабские и среднеазиатские ученые значительно усовершенствовали равноплечные коромысловые весы, которые применяли еще египтяне и греки. Арабы взвешивали вещества с точностью до 5 мг. В трактате хорезмского ученого ал-Хазини «Книга о весах мудрости», написанном в 1121 г., дано подробное описание различных конструкций весов (в том числе гидростатических) и методов взвешивания.

«Весы мудрости» позволяли получить сведения о компонентах металлического сплава, состоящего из любых двух металлов, не отделяя их друг от друга посредством плавления или рафинирования.

Большой интерес представляют данные ал-Хазини, полученные им при определении плотности различных веществ. Таб-

¹ См. цит. по кн.: Морозов Н. А. В поисках философского камня. М., 1909, с. 66.

Таблица 2. Удельные веса (плотности) металлов по данным ал-Хазини

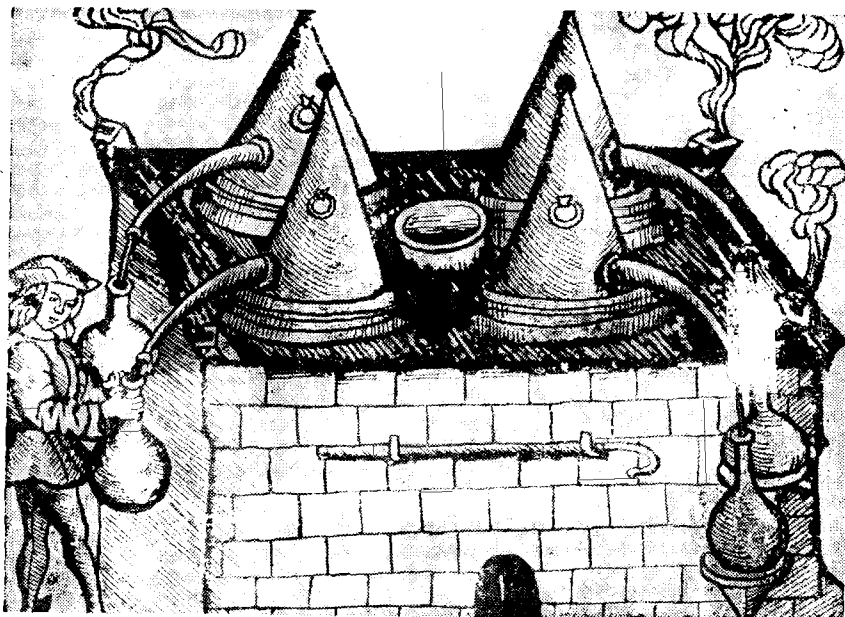
Металл	Данные ал-Хазини	Современные данные
Золото	19,5	19,32
Ртуть	13,56	13,54
Свинец	11,32	11,35
Серебро	10,30	10,5
Медь	8,66	8,93
Железо	7,74	7,86
Олово	7,32	7,31

лица 2 свидетельствует об удивительной точности его измерений¹.

Европейская алхимия. Теоретические представления древнегреческих натурфилософов, с одной стороны, и эмпирическая разработка практических приемов в древних химических ремеслах, с другой, казалось бы, подготовили реальную почву для возникновения научной химии. Между тем пятнадцать веков разделяют химию древних и химию как науку XVII—XVIII вв. Эти века выглядят загадочными, если не принять историческую необходимость проверить установленные природой границы превращаемости вещества. Потребовались длительные испытания вещества для того, чтобы безграничная вера в его превращаемость в конце концов рухнула под напором экспериментальных исследований алхимиков.

Идея о существовании первичной материи, способной приобретать определенные качества в отдельных началах-стихиях и изменять эти качества в процессе превращения одного начала в другое, приобрела у европейских алхимиков новый смысл. Абстрактные аристотелевские начала-стихии они постепенно заменяют «принципами» (ртуть и сера), несущими в себе определенный элемент вещественных начал. Производя манипуляции с веществами, воздействуя на них различными способами (обжиг, растворение, растирание и т. д.) с целью получения сокровенной квинтэссенции, алхимики произвольно начинали изучать зависимость свойств веществ от их состава. В известной мере именно они за многие столетия подготовили «материально-техническую» базу для последующих исследований в области химии. К концу XVI в. хорошо были отработаны такие операции, как растворение, перегонка, выпаривание, сублимация, осаждение, кристаллизация, кальцинация (обжиг), настаивание, возгонка с применением водяной и песчаной бань. Все известные в то время химические операции подробно описал

¹ Подобные таблицы удельных весов опубликованы в Европе только в конце XVIII в. («Курс химии» А. Лавуазье).



Печь для дистилляции (первая половина XVII в.).

А. Либавий¹ в своем учебнике «Алхимия» (1597). Использование перегонных аппаратов позволило химикам в XI—XII вв. получить чистый спирт. Открытие этилового спирта в Европе (Южная Италия), по всей вероятности, относится к периоду 1050—1150 гг. Уже в XIII в. этиловый спирт был известен как медицинское средство. Его называли «мать, государыня, царица всех лекарств». С 1600 г. спирт стали применять для экстракции веществ.

Установить точно даты открытия минеральных кислот не представляется возможным. По некоторым источникам, первая минеральная кислота — азотная — стала известна в VIII—IX вв., а по другим — не раньше XII—XIII вв. Азотную кислоту получили из смеси селитры и квасцов². В XV в. в Италии азотную кислоту применяли для очистки золота в значительных количествах.

Серную кислоту в XIV—XVI вв. получали нагреванием железного купороса или серы с селитрой, а соляную кислоту получали из серной кислоты и поваренной соли или при нагрева-

¹ Андрей Либавий (1560—1616) — немецкий химик и врач. Полное собрание его медико-химических сочинений вышло в трех томах в 1606 г.

² В XV—XVI вв. в Европе существовали уже крупные промышленные предприятия для производства селитры, квасцов, железного и медного купороса.

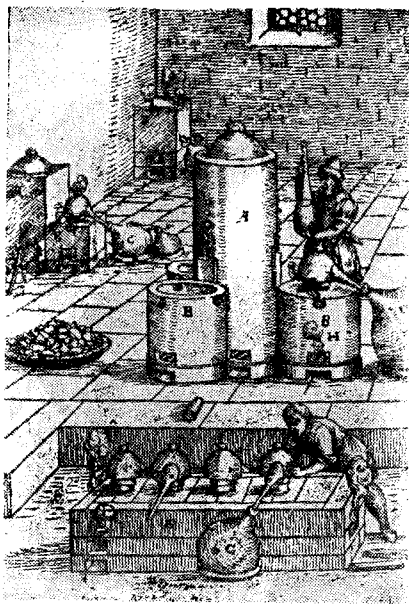
нии смеси поваренной соли с железным купоросом.

В 1270 г. Ф. Бонавентура описал приготовление царской водки действием азотной кислоты на раствор нашатыря. После этого было сделано важное открытие — способность царской водки растворять золото. Оказалось, что не поддающийся никаким изменениям «царь» металлов, подобно благородным металлам, также может растворяться. Нам сейчас трудно полностью осознать все значение открытия минеральных кислот для развития химии и минералогии. Ведь только их применение позволило вывести из инертного окисленного состояния многие минералы, руды и ввести их компоненты в химические реакции. Именно с этого момента недра земли стали доступны для изучения. Исследование взаимодействия кислот и щелочей привело химиков к открытию реакции получения солей.

О. Тахений¹ утверждал, что все соли состоят из двух «универсальных принципов» (кислоты и щелочи). При действии азотной кислоты на раствор поташа была получена селитра. В то время ученые знали «нелетучие щелочи» (сода, поташ) и «летучие щелочи» (водный раствор аммиака, карбонат аммония).

В 1648—1660 гг. И. Глауберу² удалось выделить различные соли. Нагревая в перегонном кубе смесь хлорида натрия или селитры с серной кислотой, он получил концентрированные соляную и азотную кислоты. При этом образовалась также соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), которая нашла широкое применение в медицине. Открытие минеральных кислот позволило использовать их для растворения и разделения труднорастворимых веществ, прежде всего металлов.

В средние века известно было производство цинка. Оно зародилось в Индии (XII в.). Соединения сурьмы и мышьяка³



Аппаратура для получения азотной кислоты (вторая половина XVII в.).

¹ Отто Тахений родился в Герфорде (Вестфалия). Работал врачом в Венеции в 1644—1678 гг.

² Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1670) — немецкий химик и врач. Большую часть жизни работал в Голландии.

³ Красный сульфид мышьяка — реальгар, желтый сернистый мышьяк — аурипигмент и белый мышьяк хорошо были известны еще в древности.

описаны Василием Валентином в «Триумфальной колеснице антимония» (XV в.). Западноевропейские алхимики особенно интересовались различными соединениями ртути (киноварь, сулема, оксид ртути, основной сульфат ртути), так как считали ртуть «прародительницей» всех металлов.

В общую историю химии период алхимии вписывается как закономерное звено, без которого нельзя понять истинный процесс становления химической науки.

Чтобы получить философский камень, алхимики смешивали, перегоняли, переплавляли, растворяли разнообразные вещества, которые им встречались. Естественно, что это привело к тщательному изучению солей, кислот и оснований и к открытию новых химических элементов (например, фосфора, 1669 г.) и их соединений.

В XVI—XVII вв. большое практическое значение приобретают работы химиков-ремесленников. В 1540 г. вышла книга В. Бирингуччо¹ «Пиротехния», в которой автор обобщает разнообразные сведения по технической химии, горнорудному делу и металлургии, по изготовлению майолики. Через весь труд проходит мысль устранить на основе опытных данных всякую неясность в истолковании технических процессов. В 1530—1550 гг. Б. Палисси² совершенствовал способ изготовления керамических изделий, покрытых цветными глазурями. Он впервые указал на значение солей для плодородия почвы. Как и В. Бирингуччо, Б. Палисси в своих трудах выступал противником алхимии. Большую известность имели работы Г. Агриколы³. Его основной труд «О горном деле и металлургии в 12 книгах», опубликованный в 1556 г., служил долгое время руководством по технике горного дела, металлургии и пробирному искусству.

Пробирный анализ сыграл важную роль в развитии технической и аналитической химии. В 1637 г. в Стокгольме была создана Королевская химическая лаборатория, в которой шведский химик и металлург Урбан Иерне (1641—1724) проводил анализы минералов и сплавов. Ученый стремился своими работами помочь развитию в Швеции горного дела и рудных промыслов. Результатом его исследований было открытие новых полезных ископаемых и минеральных источников.

НАТРОХИМИЯ

Еще в глубокой древности для питания, лечения недугов, окраски тканей применяли различные продукты жизнедеятельности растительных и животных организмов, например: жиры,

¹ Вавноччо Бирингуччо (1480—1539) — итальянский ученый и инженер.

² Бернар Палисси (1510—1590) — французский естествоиспытатель.

³ Георгий Агрикола (1494—1555) — немецкий ученый и врач.

масла, воск, смолы, крахмал, уксус, а также настои трав. Во II в. н. э. К. Гален описал некоторые способы приготовления лекарств (экстрагирование, растворение, смешивание, выпаривание). В IX—X вв. армянские врачи знали о целебных свойствах минеральных вод, некоторых соединений металлов, а также настоев и экстрактов. Данные об этом сохранились в многочисленных рукописных лечебниках и рецептурных справочниках IX—XII вв. Старинные аптеки¹, в которых изготавливались лекарственные средства из растений, — это зародыши современных фармацевтических и химических лабораторий. Именно в аптеках начали предъявлять требования к чистоте препарата и точной дозировке.



Парацельс.

В XV—XVI вв. значительно расширяется торговля между государствами, для этого организуются дальние экспедиции в «заморские» страны. Но торговые суда не только везли жемчуг Индии, золото Египта, приности Ближнего Востока, но и служили источником распространения таких болезней, как холера, чума, от которых гибла масса людей. Поэтому борьба с эпидемиями приобрела в средние века важное значение.

В первой половине XVI в. Парацельс² заложил медицинское искусство, основанное на знании химии. Он утверждал, что настоящая цель химии заключается не в изготовлении золота, а в приготовлении лекарств. «Я — иатрохимик, потому что знаю медицину и химию», — говорил Парацельс. *Иатрохимия* выступает как целительная, лекарственная алхимия. Парацельс считал, что в живом организме действуют специфические нематериальные силы (археи), которые регулируют самые разнообразные физиологические процессы и приводят вещества в

¹ Первая государственная аптека была организована в Багдаде в VIII в. В России первая «аптекарская изба» была открыта в XVI в. (1581 г.).

² Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст Гогенгейм (1493—1541), называвший себя Парацельсом, чтобы подчеркнуть свое превосходство над крупнейшим врачом древности и естествоиспытателем Цельсом, родился в Швейцарии, работал врачом в Зальцбурге, Страсбурге и Базеле. В 1530 г. Парацельс написал первое руководство по фармации.

движение¹. В здоровом организме три элемента — ртуть, сера и соль — находятся в равновесии. Нарушение этого равновесия вызывает заболевание. Применение в качестве лекарств соединений сурьмы, мышьяка, серебра, свинца, металлической ртути должно, по мнению Парацельса, восстановить обмен веществ. Изучение терапевтического действия экстрактов растительного происхождения, а также различных химических элементов и их соединений, значение которых отмечал Парацельс, заняло важное место в химико-фармацевтических исследованиях многих ученых.

В иатрохимический период в лабораториях при аптеках, помимо изготовления традиционных растительных отваров, эссенций, экстрактов и тинктур, создавали химические препараты, главным образом неорганические соединения. Такие лаборатории до конца XVIII в. были центрами, где получали лекарственные вещества и вели химические исследования, которые иногда приводили к крупным научным открытиям.

ВОЗРОЖДЕНИЕ АТОМИСТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Одна из первых попыток приложения атомистической теории к химическим явлениям принадлежит Д. Зеннерту². В его трудах говорится о простых атомах (элементах) и элементах второго порядка (прообраз молекулы). Это было важным нововведением в корпускулярную теорию, в старом атомизме молекуле не было места. Д. Зеннерт подчеркивал, что атомы, например, золота, растворенного в какой-либо кислоте, при сублимации сохраняют свою индивидуальность и потому могут быть извлечены из соединений. Это предвосхищало взгляды Р. Бойля, который ссылаясь на Д. Зеннерта в своей книге «Химик-скептик» (1661). В произведениях И. Юнгия³ отчетливо отражены черты механистических атомистических представлений. Все вещества он подразделял на простые и сложные (сплавы, соли) и предполагал, что в химическом соединении должна существовать связь (сцепление — *cohaesio*, или сродство — *affinitas*).

В начале XVII в. учение Эпикура об атомах получило широкую известность, этому способствовали сочинения П. Гассенди⁴. В 1647 и 1658 гг. появились книги П. Гассенди «О жизни и

¹ Эти представления о «силах», определяющих жизнь, болезнь или смерть живого организма, получили в трудах иатрохимиков дальнейшее развитие. Так, по Ван Гельмонту, «фермент», как некий агент, является универсальной побудительной причиной, пробуждающей «спящее сродство материи».

² Даниил Зеннерт (1572—1637) — немецкий философ, профессор медицины в Виттенберге.

³ Иохим Юнгий (1587—1657) — немецкий ученый. Его атомистические взгляды изложены в «Лекциях по физике» (1629—1631).

⁴ Пьер Гассенди (1592—1655) — французский философ и астроном.

характере Эпикура», «Свод философии Эпикура». В этих книгах П. Гассенди подробно изложил сущность атомистического учения Эпикура, присовокупив к этому свою точку зрения, что атомы не существовали извечно, а были созданы богом.

П. Гассенди обогащает атомистическое учение новым представлением. Он вводит понятие о молекуле (*concreticulae* — сrostки атомов), сыгравшее исключительно важную роль в развитии химии.

Когда научное мышление отрешилось от средневековой узости, атомистическую теорию древних активно восприняли и философы, и естествоиспытатели. В XVII в., с возрождением атомной теории Демокрита — Эпикура, приобретает признание древняя аксиома «о сохранении всего существующего», следовательно, и вещества. Причину постоянства законов природы атомисты искали в вечности и неизменности атомов. В доказательство этого еще древние атомисты приводили такие же аргументы, которыми пользовался и И. Ньютон в 1700 г.: «Если бы они (частицы) изнашивались или разбивались на куски, то природа вещей, зависящая от них, изменилась бы. Вода и земля, составленные из старых, изношенных частиц и их обломков, не имели бы той же природы и строения теперь, как вода и земля, составленные из целых частиц вначале». Поэтому природа их должна быть постоянной. «Изменения телесных вещей должны проявляться только в различных разделениях и новых сочетаниях и движениях таких постоянных частиц...»¹.

Во второй половине XVII в. уже существовала литература по атомистической теории. В произведениях, например, Д. Локка² основным мотивом звучит мысль, что сущность вещей должна полностью сводиться к различным конфигурациям атомов. Эти взгляды оказали большое влияние на французских философов XVIII в., в том числе и на Э. Б. де Кондильяка (1715—1780), труды которого в свою очередь оказали влияние на А. Л. Лавуазье.

Но, как мы уже говорили, совместить идею о неизменности атома с представлением о химическом соединении, где атом утратил свою индивидуальность, оказалось не под силу ученым того времени.

В разобщении атомизма и учения об элементах в немалой степени «повинна» алхимия, ибо демокритовский атомизм был принципиально чужд алхимии. Для атома в алхимических трактатах не было места.

¹ Цит. по кн.: Зубов, В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1965, с. 293—294.

² См.: Локк Д. Избранные философские произведения. М., 1960.

ГЛАВА II

ХИМИЯ КАК САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ОБЛАСТЬ НАУЧНОГО ЗНАНИЯ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТОЯНИЯ НАУКИ В XVII в.

В XV—XVII вв. во многих европейских странах в рамках феодального общества возникают и начинают быстро развиваться капиталистические общественные отношения. Рост городов, расширение торговли, открытие новых источников полезных ископаемых, возникновение новых ремесел и промыслов — все это создало новые социально-экономические и культурно-исторические условия для развития науки и техники.

«Буржуазии для развития ее промышленности нужна была наука, которая исследовала бы свойства физических тел и формы проявления сил природы. До того же времени наука была смиренной служанкой церкви и ей не позволено было выходить за рамки, установленные верой... Теперь наука восстала против церкви; буржуазия нуждалась в науке и приняла участие в этом восстании»¹.

В XVI—XVII вв. наука впервые выступила как реальная сила в истории человечества. Это было время создания новой философии, новой науки, новой литературы и искусства. По словам Ф. Энгельса, «это был величайший прогрессивный переворот из всех пережитых до того времени человечеством, эпоха, которая нуждалась в титанах и которая породила титанов по силе мысли, страсти и характеру, по многосторонности и учености»².

Запросы возникающих новых производств обусловили и породили многие научные изыскания и технические изобретения. Однако строго охраняемая профессиональная тайна мастерства оставалась долгое время «плотно закрытой» в мастерской отдельного умельца. Но когда на металлургических и горных предприятиях, на красильных и стекольных фабриках начали возникать коллективы мастеров одной специальности, потребовался более широкий обмен опытом. В результате экономической конкуренции технологический рецепт превращается в объект торговли. Отдельные технические усовершенствования и открытия, сделанные в результате проб наугад, однако, смогли стать не игрой случайности, а плодом научных изысканий только с помощью теории.

Ремесленники-мастера и «инженеры» XVII в. уже умели не только экспериментировать, но и формулировать результаты своих опытов в виде эмпирических правил и количественных

¹ Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 22, с. 307.

² Там же, т. 20, с. 346—347.

понятий. Ко времени зарождения химической науки большинство ученых осознали истину, что все явления природы подчинены законам, правилам, поэтому, вопреки церковной традиции, эти явления не следует объяснять волей бога. «Природа, по словам Ю. Либиха, была признана вновь неиссякаемым источником чистого знания; она казалась новооткрытою Атлантидою, погруженною до тех пор в море невежества»¹.

Познанию закономерностей природы способствовали растущие запросы практики: все более четко выявляющаяся необходимость обеспечить воспроизводимость той или иной операции или всего производственного процесса. В свою очередь это потребовало описания и обобщения накопленных эмпирических знаний — появления прообразов современных технологических инструкций.

Можно сказать, что экспериментальная наука оказалась основным методом преодоления противоречий между высоким уровнем технологических приемов и скудным запасом естественнонаучных сведений. Поэтому не случайно именно в XVII в. ученые постепенно превращают научный опыт в гибкое податливое орудие, предназначенное для того, чтобы «допрашивать природу». В этот период уже не как декларация, а как программа действия звучат слова Леонардо да Винчи: «Опыт должен производиться много раз, дабы какое-нибудь случайное обстоятельство не помешало этому доказательству или не искажило его, ибо опыт может оказаться ложным и обмануть или не обмануть экспериментатора»². И далее: «Влюбленные в практику без науки — словно кормчий, ступающий на корабль без руля или компаса; он никогда не уверен, куда плывет. Всегда практика должна быть воздвигнута на хорошей теории»³.

В начале XVII в. Ф. Бэкон выступил как поборник экспериментального естествознания. Он возвестил о том, что человек — истолкователь природы и ее властелин. К. Маркс считал Бэкона «настоящим родоначальником английского материализма и всей современной экспериментирующей науки»⁴. Главное значение работ Ф. Бэкона заключалось в утверждении эксперимента как решающего довода в научных спорах и, самое главное, в пропаганде новых принципов организации науки. Чтобы добиться быстрого умножения научных знаний, необходимо было создавать научные учреждения, строить для них здания, собирать библиотеки, приобретать инструменты, но, главное, ученой коллегии создать условия «для всеобщего и свободного изучения искусств и наук».

¹ Либих Ю. Письма о химии. СПб., 1861, с. 71.

² Цит. по кн.: Зубов В. П. Леонардо да Винчи. М. — Л., 1961, с. 134.

³ Там же, с. 129.

⁴ Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 2, с. 142.

Учение Ф. Бэкона о том, что познание основывается на научном опыте, приобретает во второй половине XVII в. особое значение. Суду разума и эксперимента подвергались не только факты, но и доктрины религиозной схоластики и догматы древних философов, в особенности аристотелевская натурфилософия. С конца XVII в. исходные идейные положения уже не считались готовыми решениями задач, а служили лишь путеводной нитью для постановки опытов.

Долгое время выводы из наблюдений и опытов, которые противоречили философским концепциям, попросту не принимались во внимание учеными, убежденными в непогрешимости авторитетов — Аристотеля или Платона. На смену этому (ставшему привычным) заблуждению в XVII в. приходит убеждение в том, что только опыт превращает гипотезу в научную теорию. Повышается интерес естествоиспытателей и философов к опытному знанию — необходимой составной части практики. Ученые XVII в. требовали, чтобы правильная гипотеза находилась в согласии с явлениями природы; они высказывали и другие возражения против аристотелевской философии (перипатетики¹). По их мнению, недостаточно было фактов, чтобы делать обобщения. Они выступали против схоластики и требовали создания «реальной» философии, т. е. философии, основанной на изучении самой природы.

Когда в XVII в. сокрушалась геоцентрическая система Птолемея, то это повлекло за собой и коренное изменение представлений об элементах Аристотеля как основы учения о Вселенной². На протяжении многих веков ученые вслед за Аристотелем утверждали, что вакуум принципиально невозможен, ибо, как они считали, природа испытывает своего рода «ужас» перед пустотой. Первым, кто экспериментально доказал, что вакуум можно получить, был Э. Торричелли³. В 1644 г. он писал: «Мы живем погруженные на дно моря элементарной атмосферы. Опыт, без всякого сомнения, доказывает, что она обладает весом»⁴. Опыт, о котором здесь пишет Э. Торричелли, был продлан им самим с трубками, наполненными ртутью⁵.

¹ Перипатетики — сторонники учения Аристотеля (от греч. *перипатейо* — прохаживаюсь; Аристотель во время занятий обычно гулял со своими учениками в саду афинского Ликей).

² Согласно древнему и средневековому учению о Вселенной, элемент «Земля», который считался абсолютно тяжелым, образовал земной шар в центре Вселенной. Он был окружен сферой из воды (относительно тяжелого тела), сферой из воздуха (относительно легкого) и огня (абсолютно легкого). За огненной сферой следовали сферы Луны и других планет, которые все состояли из квинтэссенции — пятого совершенного элемента Аристотеля.

³ Эванджелиста Торричелли (1608—1647) — итальянский физик и математик, с 1642 г. профессор математики и физики Флорентийского университета.

⁴ Дорфман Я. Г. Жизнь и физические открытия Торричелли. — Успехи физических наук, 1958, т. 66, вып. 4, с. 665.

⁵ Прибор получил название «барометр» (по предложению Э. Мариотта).

В 1647 г. французский ученый Б. Паскаль показал, что пустота торричеллиева «не наполнена ни одним из известных веществ природы, подлежащих нашим чувствам». Значение открытия торричеллиевой пустоты заключалось в том, что создались принципиально новые условия для проведения эксперимента. Опыты в вакууме, начатые в конце XVII в., открыли блестящую страницу в истории науки. Изобретение воздушного насоса (О. Герике), ртутного барометра (Э. Торричелли), определение атмосферного давления (Б. Паскаль), наблюдения прекращения дыхания и горения в пустоте (О. Герике, Р. Бойль) — все это оказало огромное влияние на последующее развитие химии. В XVII в. получает значительное развитие механика. Бурный рост механики отразился на других науках того времени. Обнаруживается стремление объяснить все посредством механики, свести к законам этой науки. Согласно механистическому миропониманию, постигнуть причины процесса изменения вещества означает понять эти причины как следствие движения материи (ее перемещение только в пространстве). Считали, что и химические изменения связаны с движением; поэтому они также должны подчиняться законам механики и могут быть объяснены наглядно и просто на основании механистических представлений.

Это был первый пример подчинения обширной области разнородных фактов одному общему принципу. Однако общая тенденция механистического истолкования явлений природы приобретала в работах ученых XVII в. различный характер в зависимости от того, какие задачи они перед собой ставили и как их решали. Например, если речь шла об атомах и элементах, то конкретные представления об этих «корпускулах» и «началах» отнюдь не совпадали.

В 1633 г. Р. Декарт¹ включил представление об атомах в развитую им космогоническую концепцию. Отвергая схоластические представления о различных «материях-сущностях», Р. Декарт говорил о единстве материи, обосновывая эту смелую идею наивным, хотя и наглядным, сравнением с водой: единая «сущность» воды, писал он, может принимать форму льда, снега или пены. В конечном счете есть три элемента, из которых образуются все вещества: огонь, воздух и земля. Огонь состоит из мельчайших частиц, лишенных определенной величины и формы. «Все его частицы движутся с такой необычайной скоростью и так малы, что нет других тел, способных их задерживать; кроме того, эти частицы не имеют определенной величины, фигуры или расположения»².

¹ Рене Декарт (1596—1650) — французский философ, физик и математик.

² Декарт Рене. Трактат о свете. — Избр. произв. М., 1950, с. 190.

Воздух, по Декарту, состоит из частиц, обладающих в отличие от частиц огня определенной величиной и формой, которые движутся медленнее, чем частицы огня. Наконец, частицы земли «движутся настолько медленнее в сравнении с частицами второго (элемента), насколько величина и движение частиц второго отличаются от величины и движения частиц первого»¹.

Для понимания концепции Р. Декарта важно учесть, что он отрицал демокритовскую картину мира, состоящую из неделимых атомов,двигающихся в пустом пространстве. С точки зрения Р. Декарта, понятие о физических атомах, имеющих протяженность и в то же время абсолютно неделимых, бессмысленно. С другой стороны, отрицание дальнего действия, возможности взаимодействия между телами любых размеров, разделенных пустым пространством, привело Р. Декарта к представлению о находящейся в непрерывном движении материи, сплошь заполняющей пространство.

Атомы огня, воздуха и земли, постоянно механически взаимодействуя друг с другом, образуют «смешанные тела». В механистических представлениях Декарта содержались идеи материального единства мира и его развития, сыгравшие огромную роль в истории естествознания последующих столетий.

Итак, XVII век — век становления новых идей. Острое столкновение противоположных тенденций, причудливое сплетение старых традиций и новых веяний — характерные черты этого удивительного столетия. Возрождается атомизм, но еще слышен громкий голос Парацельса, рождаются новые философские принципы, но еще живы доктрины алхимиков и иатрохимиков. Наука в своем движении устремлена вперед, но на ее ногах кандалы тяжелой средневековой терминологии и схоластики.

Рождается вера в силу опыта и эксперимента, теории и практики, но еще высок авторитет Аристотеля. Новая наука отвергает бога, но многие ученые глубоко верят догматам церкви.

Таков XVII век — век рождения химии как самостоятельной науки.

РОБЕРТ БОЙЛЬ И ЕГО КНИГА «ХИМИК-СКЕПТИК»

Английский ученый Р. Бойль² был одним из создателей науки нового времени с характерным для нее стремлением к постановке большого количества экспериментов и коллективным исследованиям.

¹ Декарт Рене. Трактат о свете.— Избр. произв. М., 1950, с. 189.

² Роберт Бойль родился в Ирландии, в замке Лисмор, 25 января 1627 г., он был седьмым сыном и четырнадцатым ребенком в семье Ричарда Бойля — государственного секретаря Ирландии. Уже в детстве Роберт изучил иностранные языки; в возрасте восьми лет свободно владел французским и латынью. В 1654 г. Р. Бойль переехал в Оксфорд, где провел четырнадцать самых плодотворных лет своей жизни. Он сразу активно во-

В 1660 г. Р. Бойль принял участие в организации Лондонского королевского общества. Его девизом стали слова Горация: «pullins in verba» («не с чьих-либо слов»). Задачи этого общества были сформулированы так: «Общество не будет признавать никаких гипотез, систем, учений натуральной философии, предложенных или признававшихся древними или современными философами... но будет испытывать и обсуждать все мнения и не принимать их до тех пор, пока после зрелого обсуждения и иных доказательств, даваемых правильно поставленными опытами, не будет бесспорно доказана истинность каждого положения»¹.



Р. Бойль.

Р. Бойль опубликовал десять больших книг и двадцать статей² (1660—1666). Он был скорее «директором» лаборатории, чем индивидуальным экспериментатором. В его работе ему помогали многочисленные ассистенты (среди них был впоследствии знаменитый Роберт Гук) и механики, проводившие наблюдения и подробно разрабатывавшие проблемы, которые ученый перед ними ставил. Р. Бойля интересовали успехи физики, которыми было отмечено XVII столетие. Не случайно многие работы ученого проникнуты стремлением найти механистическое объяснение теплоты и холода, вкусов, запахов, летучести, огнепостоянства, осаждения, магнетизма и электричества. Механистические представления о невидимом мире первоначальных частиц различной формы, размеры движения в мировоззрении Р. Бойля играли решающую роль.

Р. Бойль подчеркивал, что он занимался химией «не столько ради нее самой, но в целях натуральной философии и для

шел в жизнь университета и стал близким другом многих ведущих профессоров. Здесь он организовал свою лабораторию. Ученый совершал много поездок по Англии, изучал минералы и руды страны и их возможное применение для нужд промышленности и медицины, собрал богатые коллекции руд и минералов, которые завещал Лондонскому королевскому обществу.

¹ Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л., 1937, с. 73.

² Научные статьи Р. Бойля особенно ярко характеризуют его как ученого нового времени. Четкая постановка задачи, точные эксперименты, логичные выводы — таков был стиль его статей.

нее», что его целью было достичь «взаимопонимания между химиками и механистическими философами, которые доселе слишком мало были знакомы с учениями друг друга»¹.

«Химики, — писал Бойль, — до сих пор имели в виду узкие цели, как то: приготовление лекарств, превращение металлов; я же избрал другую точку отправления, я смотрю на химию не как врач или алхимик, а как философ; я начертал план химической философии (т. е. теории. — Ю. С.), которую надеюсь подтвердить моими опытами и наблюдениями»².

В хорошо оснащенной лаборатории Р. Бойль выполнил многочисленные и разнообразные физико-химические опыты с целью «принудить природу дать свои показания».

В 1660 г. Р. Бойль совместно со своим ассистентом Р. Гуком изобрел лабораторный воздушный насос³, который позволил приступить к совершенно новой области химических и физических исследований газов, что привело к революционным изменениям в естествознании и технике.

В 1662 г. Р. Бойль установил зависимость изменения объема воздуха от давления (закон Бойля — Тоунли — Гука)⁴.

Р. Бойлю также принадлежит разработка вакуумного ртутного манометра, применяющегося «для оценки степени от качки».

Основное внимание английского ученого, однако, приковала химия — великое искусство разделять вещества на составные части и изучать их свойства. Сам Р. Бойль был большим мастером «химической анатомии».

Р. Бойль один из первых получил и описал водород (истинная природа этого газа осталась, однако, ему неизвестной). Воспроизведя опыты гамбургского алхимика Г. Бранда, который впервые в 1669 г. получил фосфор, Р. Бойль в 1680 г. также получил этот элемент и изучил некоторые его соединения. Он разработал основы качественного химического анализа «мокрым путем» (в растворах) и ввел применение цветочных отваров в качестве индикаторов на присутствие кислот и щелочей (1663).

В 1660 г. Р. Бойль описал способ обезвоживания винного спирта перегонкой над прокаленным винным камнем и над едкой известью. Ученый установил, что винный спирт растворяет соли некоторых металлов (например, хлориды железа и меди), а также серу и фосфор; он наблюдал, что яичный белок свертывается при действии на него винным спиртом. Р. Бойль ис-

¹ Цит. по кн.: Зубов В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1965, с. 245—246.

² Цит. по кн.: Савченков Ф. История химии. СПб., 1870, с. 76.

³ Этот насос был впоследствии подарен Лондонскому королевскому обществу, где он демонстрируется по сей день.

⁴ Более подробно см.: Дорфман Я. Г. Всемирная история физики. М., 1974, с. 175—176.

пользовал винный спирт в смеси со снегом для получения холода, применял пламя спирта для получения высоких температур, например для плавления золотых пластинок. Он был одним из первых ученых, четко сформулировавшим отличительные признаки кислот по способности энергично растворять различные тела, осаждать серу и другие вещества, растворенные в щелочах, изменять синюю окраску сока некоторых цветов в красную. Он использовал цветные индикаторы: лакмус, куркума, кошениль, фиалковый и васильковый соки, настой морены и фернамбукового дерева. Все эти особенности кислот исчезают, если привести их в соприкосновение со щелочами.

Р. Бойль сконструировал ареометр со шкалой для определения плотности различных веществ. Он считал, что плотность — важная характеристика, необходимая для распознавания веществ. Чем глубже Р. Бойль изучал химические явления, тем больше убеждался в том, что учения Аристотеля и Парацельса не дают правильного объяснения экспериментальным наблюдениям.

Сильное влияние на Р. Бойля оказали труды Декарта, Гассенди, Бэкона. Бойль считал, что химия как наука должна широко использовать корпускулярные представления для рассмотрения химических явлений. Выступая за союз химиков и философов-корпускуляристов, Р. Бойль писал: «Многие химические эксперименты могут быть удачно объяснены с помощью понятий о корпускулах¹, точно так же многие из понятий о корпускулах могут быть удобно пояснены или подтверждены химическими экспериментами»².

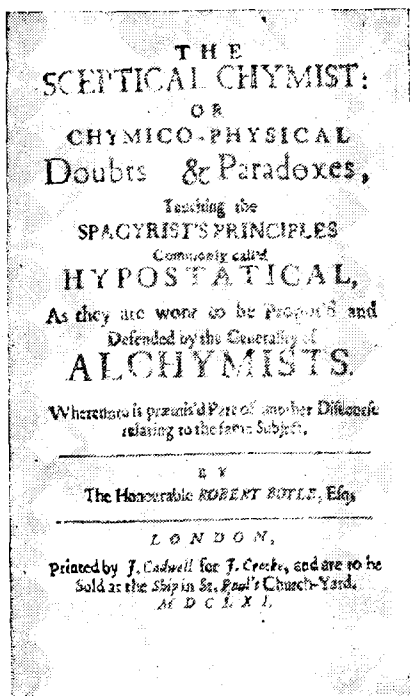
В химии с ее глубокими превращениями вещества Р. Бойль видел ту науку, на материале которой лучше всего можно разработать теорию строения материи.

Физико-химические свойства веществ зависят, по мнению Бойля, от размера, формы и «текстуры» корпускул. В телах, которым мы приписываем осязаемые качества, писал Р. Бойль, «нет ничего реального и физического, кроме величины, формы, движения и покоя составляющих их частиц... Многие из этих частиц, будучи соединены в одну массу или тело, имеют определенный способ совместного существования, который мы называли «текстурой».

У Р. Бойля мы встречаем одну из первых попыток связать корпускулярное учение с учением о химических элементах. «Элементы, — писал Р. Бойль, — состоят из определенных малых и первичных соединений мельчайших частиц материи».

¹ В XVII—XVIII вв. термин «атом» (неделимый) часто заменяли латинским словом «корпускула», т. е. частичка (corpuscula — уменьшительное слово от corpus — тело).

² Цит. по ст.: Ланжевен: Люс. М. В. Ломоносов и Р. Бойль. — В кн.: Ломоносов. Л., 1977, т. 7, с. 33.



Титульный лист книги
Р. Бойля «Химик-скептик».

Представления Р. Бойля о химических элементах. После Г. Коппа в историко-химической литературе утвердилось мнение, что Роберту Бойлю принадлежит понятие о химическом элементе, которое прочно вошло в науку. В конце XVIII в. это понятие использовал в своих работах Лавуазье, и с тех пор оно стало классическим. А. Ладенбург по этому поводу писал: «Лавуазье был сторонником того определения понятия «элемент», которое принадлежало Бойлю и которого мы сейчас придерживаемся. Для него элементом является каждое вещество, которое нельзя более разложить»¹. Эту точку зрения повторил Э. Мейер². В «Истории химии» М. Джуа также утверждается, что, согласно Р. Бойлю, «Элементы суть неразлагаемые дальше составные части тел»³. Так ли это? Действительно ли Р. Бойль дал первое научно

обоснованное определение понятия химического элемента как предела разложения вещества на составные части? Такая точка зрения оспаривается. В последнее время опубликованы работы, в которых переоценивается традиционное суждение о Бойле как авторе распространенного определения химического элемента.

Скептический ум Р. Бойля не удовлетворялся ни четырьмя стихиями Аристотеля (огонь, воздух, вода, земля), ни тремя началами (соль, сера, ртуть) средневековых алхимиков.

После тщательного химического экспериментирования (более 10 лет) Р. Бойль опубликовал книгу «Химик-скептик», в которой стремился доказать нереальность элементов Аристотеля (земля, воздух, огонь, вода) и начал Парацельса (соль, сера, ртуть) и изложить применительно к химии основы корпускулярной теории. Используя в качестве примера проведенные им

¹ Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 25.

² См.: Мейер Э. История химии. СПб., 1899, с. 87, 141.

³ Джуа М. История химии. М., Мир, 1975, с. 91.

опыты, он основную часть книги посвящает обсуждению следующих вопросов:

1. Является ли огонь «универсальным анализатором» всех тел?

2. Можно ли продукты прокаливания (кальцинации) называть элементами или началами?

3. Может ли быть число веществ, которые принимаются в качестве элементов, или начал, ограничено тремя, четырьмя, пятью?

4. Действительно ли существует элемент «соль», элемент «сера» и элемент «ртуть»?

5. Существуют ли вообще реальные элементы, или начала?

Р. Бойль сосредоточил основное свое внимание на содержании терминов «элемент» и «принцип» (применявшихся сторонниками Аристотеля и Парацельса). Благодаря логике своих аргументов и точному изложению своих идей¹ он подорвал доверие к алхимическим представлениям.

Вот какое заглавие он дал книге: «Химик-скептик или химико-физические сомнения и парадоксы, касающиеся спагирических начал, обычно называемых гипостатическими (т. е. сущность. — Ю. С.), каковые обычно принимают и защищают большинство алхимиков, чему предпослана часть другого рассуждения на ту же тему».

Какие же имеются доказательства существования химических элементов? Размышляя над этим, Р. Бойль выделяет особые признаки элементов. Один из таких признаков — **неразложимость**. Р. Бойлю были известны практически неразложимые в то время тела (металлы, песок, слюда, известь), но из факта существования таких тел еще не следовало, по мнению Р. Бойля, вывод, что такие постоянные тела должны быть элементарными. Эти сомнения Р. Бойля в возможности существования простых элементарных тел основывались на его корпускулярной теории, согласно которой посредством перегруппировки частиц первичной материи (*prima naturalia*) «химические начала могут видоизменяться таким образом, что из одного начала могут быть получены другие»². В природе, рассуждал Р. Бойль, могут быть найдены такие агенты, которые смогут разрушить связь внутри частиц «элементарных» тел, и тем самым обнаружится, что это не элементарные, а сложные тела.

¹ Язык научных трактатов Р. Бойля ясный, точный, определенный, резко отличающийся от сочинений алхимиков и натрохимиков.

² Р. Бойль верил, что вода может превращаться в землю. Во времена Р. Бойля убедительным доказательством этого считался тот факт, что при испарении даже перегнанной, чистой воды всегда остается, хотя и очень небольшой, землистый осадок.

Другой признак — **сохраняемость** при химических превращениях — Р. Бойль также отверг, так как металлы сохраняли свой признак, но они, как твердо считалось в то время, были не элементарными, а сложными телами.

Наконец, третий признак — **свойство элемента входить составной частью в другие вещества** — Р. Бойль принимает как наиболее проверяемый.

Еще в 1641 г. французский химик Этьен де Клав писал: «Элементы суть простые тела, которые входят в состав сложных тел и которые обнаруживаются естественным или искусственным путем при разложении сложных тел»¹.

Эту точку зрения разделял и Р. Бойль: «Я не буду решительно отрицать, что из большинства сложных тел, входящих в состав животной или растительной природы, можно действительно при помощи огня получить определенное число (три, четыре, пять и менее или более веществ), заслуживающих различных наименований. Можно подобным образом допустить, что эти определенные вещества, которые тела обыкновенно производят или из которых они состоят, можно без достаточного большого неудобства называть элементами или началами»². Под химическим элементом Р. Бойль понимал, следовательно, «некоторые первоначальные и простые или совершенно несмешанные тела, которые, не будучи сделаны из каких-либо других тел или из какого-либо другого тела, являются ингредиентами, из которых непосредственно составляются все так называемые совершенно смешанные тела и на которые эти тела в конечном счете распадаются. Теперь я сомневаюсь в том, может ли быть какое-либо такое тело, которое постоянно встречается во всех и в каждом из тех тел, о которых говорят, что они неразложимы»³. Последнее предложение историками химии обычно опускается, видимо, потому, что оно противоречит укоренившемуся мнению, что Р. Бойль считал элементами неразлагаемые вещества. Р. Бойль не был склонен утверждать, что то или иное известное вещество представляет собой химический элемент, т. е. не может быть ни при каких условиях разложено на составные части. Ни в книге «Химик-скептик», ни в других своих многочисленных работах он не указывал, что то или иное вещество обязательно нужно причислить к элементам. Р. Бойль не без основания сомневался в том, можно ли считать первоначалами продукты «анализа огнем», т. е. сухой перегонки сложного вещества. Он знал, что при обжиге минерала и при сухой перегонке дерева получают различные «начала». Действительно, деготь, уксусная кислота, спирт и ацетон спо-

¹ Цит. по ст.: Зубов В. П. Этьен де Клав.— Труды Ин-та истор. естеств., 1949, т. 3, с. 389.

² Boyle R. The sceptical chemist. New York, 1949, p. 23.

³ Цит. по ст.: Ланжевен Л. М. В. Ломоносов и Р. Бойль— В кн.: М. В. Ломоносов. Л., 1977, т. 7, с. 39.

собны гореть, т. е. подвергаться, как тогда полагали, дальнейшему разложению: золу можно разделить водой на соль и землю.

К концу XVII в. многочисленные анализы сухим и мокрым путем постепенно приводят к мысли, что в результате разложения сложных веществ получаются тела, которые далее уже не разлагаются и сохраняют свой состав и свойства. А. Сала, Д. Зеннерт и Я. Ван Гельмонт¹ пытались доказать, что выделение меди при добавлении железа к синему купоросу объясняется не превращением металлов, как считали Парацельс, Либавий и др., а присутствием меди в купоросе. Д. Зеннерт показал также, что золото можно извлечь из кислот, в которых оно было растворено. Следовательно, атомы золота сохраняли свою индивидуальность при растворении.

На основании многочисленных опытов Ван Гельмонт пришел к мнению, что пары ртути всегда остаются ртутью; серебро, растворенное в крепкой водке, не исчезает и может быть извлечено; золото после семикратной перегонки с нашатырем, сурьмяным блеском и сулемой превращается в красное масло, из которого «легко приводится к прежнему весу и первоначальному виду». Аналогичные наблюдения описал Р. Бойль: он указывал на то, что золото может быть восстановлено в такое же количество желтого, тяжелого и ковкого золота, как было до смешения. Так рождалось мнение о практической невозможности превращать некоторые вещества, даже если применять самые сильные химические воздействия. При этом у Р. Бойля и его последователей основным способом для установления качественного состава вещества был эксперимент.

Итак, признак неразложимости не был положен Р. Бойлем в основу определения химического элемента. Основная заслуга Р. Бойля в развитии учения об элементах заключается в том, что он переключил внимание химиков от «правдоподобной теории химер или фикций», т. е. четырех начал Аристотеля и трех начал алхимиков, к изучению **реальных химических элементов**. Но во времена Р. Бойля экспериментаторы еще не могли сказать, какие вещества являются элементами, а какие нет. Предстояло еще научиться точно определять, в каком случае происходит химическое соединение, а в каком случае — разложение.

Долгое время вопросы о том, что такое химическая смесь (mixtum) и химическое соединение (compositum), какова их природа, порождали противоречивые суждения, которые еще больше затемняли представления о химическом элементе. В XVII в. еще не были отработаны методы очистки веществ, способы отделения примесей, которые, как мы знаем, участвуют

¹ Ян Баптист Ван Гельмонт (1579—1644) — голландский естествоиспытатель, автор многочисленных исследований по химии, ботанике, медицине.

в реакциях. Они влияют и на результаты анализа. Так, перед химией встала новая задача — научиться выделять в чистом виде вещество и устанавливать его состав, т. е. определять, из каких частей состоит данное тело и какими физико-химическими свойствами оно обладает. Для этого предстояло значительно усовершенствовать качественный и количественный анализ, убедиться в воспроизводимости экспериментальных результатов.

ГЛАВА III

УЧЕНИЕ О ФЛОГИСТОНЕ

В течение длительного времени (XIV—XVI вв.) развитие горного дела и металлургии побуждало ученых и практиков уделять большое внимание процессам окисления и восстановления металлов. В конце XVII и начале XVIII в. проблемы, связанные с выплавкой металлов из руд и термической обработкой изделий, становятся особенно актуальными. Большие потери металла, превращающегося при плавке и термической обработке в окалину, заметно сказывались на экономике металлургических предприятий. Наблюдающееся же при нагревании металлов увеличение их массы требовало разумного объяснения.

«Кузнецы, литейщики и пуговочники привлекли внимание Г. Штала к проблеме окисления-восстановления. Они жаловались на то, что неблагородные металлы при горячей обработке частично «сгорают», отчего происходят большие убытки; причина же этого явления им неизвестна»¹.

Внешнее сходство окалин металлов с древесной золой и обычной известью, получаемой обжигом известняка, наводило на мысль, что при прокаливании «нечто» покидает металл. Однако если при сгорании дерева остается щепотка золы, т. е. масса дерева уменьшается, то при прокаливании металла масса его почему-то увеличивается.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИХ ОБЖИГЕ

Ученые XVII и начала XVIII в. при исследовании окислительно-восстановительных реакций привлекали для объяснения горения (окисления) «начало горючести». Согласно представлениям Аристотеля об огне, горение — это распад тел. Аристотель учил, что все вещи движутся, но одни (огонь) стремятся вверх, а другие (все остальные) — вниз². Каждое тело, по мне-

¹ Цит. по ст.: Штрубе И. Роль теории флогистона Г. Э. Штала в развитии химии XVIII в. — Вопросы истории естествознания и техники, 1970, вып. 2 (31), с. 59.

² По Аристотелю, причина падения тел есть тяжесть, а тяжесть есть находящаяся в теле стремление к движению вниз.

нию Аристотеля, кроме огня, имеет тяжесть, даже воздух. Это видно из того, что надутый пузырь по массе больше, чем пустой. Аристотель располагал элементы в строго определенном порядке (в соответствии с их массой): земля, вода, воздух, огонь, который стремится вверх. С критикой аристотелевского представления об абсолютной легкости огня выступали Эпикур, Архимед и Лукреций, которые утверждали, что «ничто вещественное не может собственной силой подняться вверх». Тем не менее ошибочное представление Аристотеля об огне как об абсолютно легкой субстанции получило широкое распространение и развитие. Идея о существовании тел, стремящихся вверх, на первый взгляд соответствовала наблюдаемым фактам.

В. Бирингуччо один из первых (1540) обратил внимание на то, что «вес»¹ свинца после прокаливания увеличивается на 8—10 %². Это показалось ему удивительным, так как он знал, что огонь сжигает и разлагает вещество. Чтобы объяснить это явление, В. Бирингуччо предположил, что удаление абсолютно легких составных частей вещества увеличивает его массу. Он писал: «...каждое тяжелое тело стремится к центру, каждое тело увеличивает свою удельную тяжесть, когда становится более плотным. И когда из состава свинца водяные и воздушные частицы были удалены огнем и когда были закрыты все его естественные поры, в которые обычно входил воздух, по своей природе и силе сообщавший ему известную легкость, тогда тело увеличивается в весе... ибо тело лишается поддержки, поднимавшей его к небу и потому делавшей его легче; и эта часть более тяжелого элемента увеличивает естественную силу и влечет его к центру»³. Эту точку зрения разделяли некоторые ученые XVI в.: Дж. Кардано (1554), Ю. Скалигер (1557), Ж. Боден (1596). Но в конце XVI в. против этих взглядов выступил Г. Галилей. Он утверждал, что, вопреки мнению Аристотеля, нельзя обозначать что-либо просто легким или просто тяжелым, ибо все тела имеют разную массу в зависимости от того, более «сжата и уплотнена их материя или же она диффузна и редка»⁴.

Г. Галилей, а за ним Э. Торричелли уверенно заявляли, что все тела обладают массой. Галилей не только был твердо убежден в «весомости» воздуха, но и впервые экспериментально определил его плотность. К такому же заключению пришел

¹ В настоящее время введено понятие «масса», которого в средние века в науке не было, поэтому термин «вес» в данной книге сохраняется только в цитатах.

² Увеличение «веса» свинца и олова после прокаливания было известно еще Геберу.

³ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961, p. 33.

⁴ Галилей Г. Галилео. Соч. М.—Л., 1934, т. 1, с. 170—171.

Ж. Рей¹, который занялся изысканием причин увеличения массы олова и свинца при прокаливании. Результаты своей работы он опубликовал в 1630 г. в своей небольшой книге «Опыты изыскания причины, почему олово и свинец увеличиваются в весе при обжигании». Ж. Рей доказывал, что все материальное имеет массу. В природе нет абсолютно легкого и потому естественного движения вверх не существует. Воздух и огонь должны обладать массой. Воздух может оказаться тяжелее от прибавления к нему вещества более тяжелого, чем он сам, и от сжатия или отделения от него менее тяжелой части.

Утверждение Ж. Рея — «все тела тяжелы» — было обобщающим суждением, но оно требовало для признания времени и точных количественных опытов. Он так доказывал, что воздух имеет вес: «Наполните баллон воздухом при помощи мехов, тогда вы обнаружите, что наполненный баллон весит больше пустого, настолько больше, насколько больше воздуха он содержит по сравнению с находившимся там ранее»². В этой же книге он отмечал: «Увеличение веса может происходить только путем прибавления материи, а уменьшение — только путем ее отнятия, настолько нераздельно связаны материя и тяжесть»³. Увеличение массы металлов после прокаливании Ж. Рей объяснял так: «Опираясь на вышеизложенное, я отвечаю на этот вопрос и торжественно утверждаю, что это увеличение веса происходит от воздуха, который в сосуде был сгущен, утяжелен и благодаря сильному и продолжительному жару стал как бы липким; этот воздух смешивается с окалиной (чему помогает частое перемешивание) и пристаёт к ее мельчайшим частицам подобно тому, как вода утяжеляет песок, который вы в нее бросаете и перемешиваете с ней...»⁴.

Ж. Рей считал, что при прокаливании металлов сгущаются частицы воздуха на поверхности отдельных кусочков окалины. Такой слишком прогрессивный по тому времени взгляд не принес успеха автору; работа его была забыта и получила известность лишь во второй половине XVIII в.

Книга Ж. Рея была переиздана в Париже в 1777 г. А. Лавуазье, ознакомившись с ней, писал: «...я долгое время не мог освободиться от подозрения, что труды Жана Рея относятся к более позднему времени, чем это значится на заглавном листе работы. Непонятно, как без опытов и лишенный громадного количества предварительных данных Жан Рей дошел до этих результатов единственно силой своего разума»⁵.

¹ Жан Рей (1583—1645) — французский химик и врач. В 1609 г. получил степень доктора медицины в университете г. Монпелье.

² Цит. по кн.: *Essais de Jean Rey*... Paris, 1907, p. 32.

³ Там же, с. 48.

⁴ Там же, с. 50—51.

⁵ Лемэ П. Жан Рей, предшественник Паскаля, Торричелли и Лавуазье. — *Успехи химии*, 1939, т. 8, вып. 4, с. 618.

Сходные с идеями Ж. Рея взгляды на природу горения высказал в 1665 г. Р. Гук¹. В своей книге «Микрография» Р. Гук писал, что в воздухе содержится особое вещество, подобное веществу, находящемуся в селитре в связанном состоянии. Природа этого активного вещества Р. Гуку была неизвестна, но, по его мнению, «воздух» играет важную роль в процессе горения, ибо без него горение в замкнутом сосуде прекращается.

Дальнейший шаг в изучении процессов горения сделал современник Гука — Д. Мэйоу². В 1668 г. он издал небольшую книгу «О селитре и селитряно-воздушном спирте», в которой на основании опытов показал, что в воздухе содержится газ (*spiritu nitro-aero*), поддерживающий горение и необходимый для дыхания животных, но он не получил его в чистом состоянии. По мнению Д. Мэйоу, частички этого «воздушного спирта» вступают в соединение с металлами при их кальцинации и увеличивают массу металлов при их обжиге. Он считал, что то, что остается после удаления селитряно-воздушных частиц, есть нечто совершенно отличное от обычного воздуха, оно гасит пламя, не способно поддерживать горение камфары и не поддерживает жизнь. Это был первый намек на существование азота в воздухе. Д. Мэйоу наблюдал, что в присутствии «воздушного спирта селитры» железо ржавеет и сера превращается в «серную кислоту». Аналогично протекают, по мнению Д. Мэйоу, многие другие процессы: горение, дыхание, скисание пива, вина. Когда под колпак, заполненный воздухом и изолированный от атмосферы водой, Д. Мэйоу вносил горящую свечу, то она через некоторое время гасла. При этом воздух под колпаком уже больше не поддерживал горение. Поместив под колпак одновременно и горящую свечу, и мышь, Д. Мэйоу заметил, что как продолжительность горения, так и продолжительность жизни животного под колпаком сокращалась приблизительно в два раза. Из этих опытов вытекал вывод, что какая-то составная часть воздуха необходима и для горения, и для дыхания.

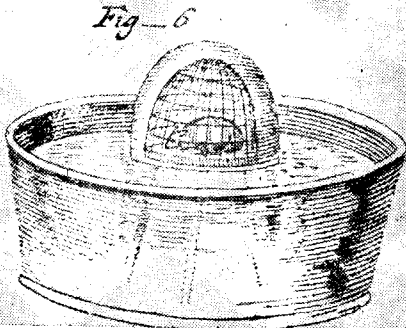
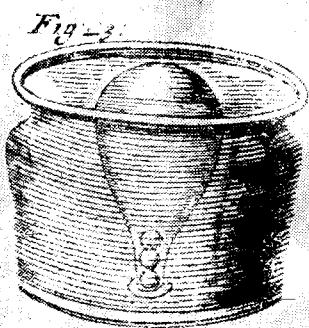
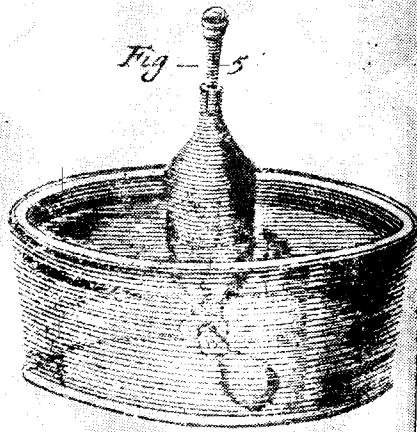
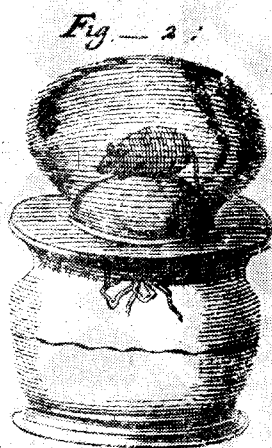
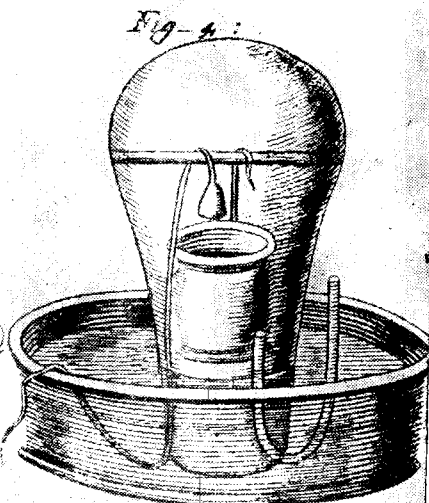
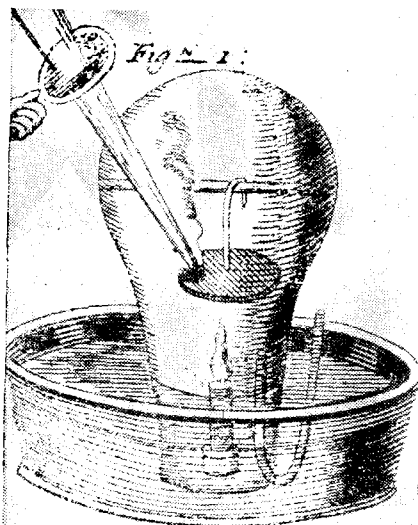
Наблюдения Д. Мэйоу, что при горении и дыхании расходуется не весь воздух, а только часть, которая «есть главный источник жизни и дыхания», представляют большой историко-химический интерес. Это важный шаг на пути к кислородной теории горения А. Лавуазье³ и к его учению о сложном составе воздуха.

Взгляды Ж. Рея, Р. Гука и Д. Мэйоу на процессы горения и дыхания как на процессы соединения веществ с определенной частью воздуха не получили признания среди химиков и

¹ Роберт Гук (1635—1702) — английский естествоиспытатель, с 1663 г. член Лондонского королевского общества, автор многих трудов и изобретений.

² Джон Мэйоу (1641—1679) — английский химик и врач.

³ А. Лавуазье знал о работах Д. Мэйоу, так как трактат «О селитре» находился в его библиотеке.



Аппараты Мэюу для исследования газов.

физиков того времени. Произошло это по многим причинам. Главная заключалась в том, что состав воздуха тогда был неизвестен. Фактический материал химии второй половины XVII в. не был достаточным для укрепления новых взглядов. Представить, что невидимый, легкий воздух может существенно изменить массу металла при обжиге, ученые XVII в. еще не могли. В их умах прочно укоренилось многовековое традиционное мнение о горении как о процессе распада вещества с выделением горючих летучих частиц. Ученым того времени было трудно понять, каким образом воздух, находящийся в газообразном состоянии, соединяется с металлом под действием теплоты и теряет при этом свою газообразную форму. Это явно противоречило хорошо известному факту, что при высокой температуре газы значительно расширяются; в процессах же кальцинации металлов происходило, по мнению Ж. Рея, как раз обратное: газ как бы сжимался или уплотнялся в твердом теле, впитывающем в себя часть воздуха. Все это вызывало недоверие к опытам и тем более к выводам Ж. Рея и Д. Мэйоу.

Работы Ж. Рея, Р. Гука, Д. Мэйоу — примеры преждевременных научных открытий. Их исследования не устанавливали и не могли еще установить какой-либо связи с научными или практическими задачами, так как сами задачи еще не были выдвинуты практикой.

Почти одновременно с Д. Мэйоу вопросом о причинах увеличения массы металлов при кальцинации занялся Р. Бойль. Результаты проведенного им исследования были опубликованы в 1673 г. в статье «Новые эксперименты, предназначенные для того, чтобы сделать огонь и пламя устойчивыми и весомыми». Р. Бойль дает подробное описание увеличения массы металлов при их обжиге в воздухе. «8 унций олова при нагревании в открытом сосуде увеличивают свой вес на 1 гран». Далее экспериментатор пытается поместить олово в реторту, взвесить ее и, запаяв горлышко, нагреть. Однако реторта вследствие расширения воздуха взрывается с шумом, подобным выстрелу из пушки. Затем Р. Бойль нагревает 2 унции олова в открытой реторте, запаивает ее, когда большая часть воздуха будет вытеснена. После дополнительного нагревания (для обжига олова) реторту охлаждают и открывают. «Тогда воздух бурно возвращается в сосуд...» Неправильная постановка эксперимента привела его к ошибочному заключению о том, что увеличение веса на 12 гран является результатом воздействия на металл огня; огненные corpusculы из пламени проникают через стекло и поглощаются металлом. На основании этих опытов Р. Бойль пришел к такому выводу, что огонь имеет «вес». В 1673 г. он опубликовал дополнительные опыты, из которых он сделал вывод, что обжигаемый металл захватывает «огненные частички», при этом плотность оксида становится меньше плотности металла. Следовательно, в отличие от традиционной точки зре-

ния, что горение (окисление) есть распад тел, Р. Бойль придерживался мнения, что «окисление» — это процесс не разложения, а соединения, — мысль, верная в принципе, но ошибочная в трактовке того, что соединяется в процессе горения.

Последователями Р. Бойля были Н. Лемери, И. Мейер, И. Гмелин, Т. Бергман. Н. Лемери¹, например, считал, что поры свинца таковы, что проникшие корпускулы огня остаются в них связанными, и в результате масса металла увеличивается.

В 1732 г. Г. Бургаве² описал свои опыты, поставленные для того, чтобы выяснить, имеет ли «вес» огненная материя. Он взвесил образцы железа и меди при комнатной температуре, а затем нагрел их докрасна и взвесил вновь. Масса образцов осталась без изменения, и Г. Бургаве пришел к выводу, что «огненная материя» не имеет массы.

ОПЫТЫ М. В. ЛОМОНОСОВА

В середине XVIII в. М. В. Ломоносов³ провел серию опытов для проверки мнения Р. Бойля, что огонь увеличивает массу обжигаемых тел. При этом он пришел к следующему заключению: «...так как восстановление производится тем же, что и прокаливание, даже более сильным, огнем, то нельзя привести никакого основания, почему один и тот же огонь то внедряется в тела, то из них уходит»⁴. М. В. Ломоносов отмечал, что «при процессе обжигания к телам присоединяется некоторая материя, только не та, которая приписывается собственно огню...»⁵.

Современник М. В. Ломоносова — Я. А. Сегнер⁶ в 1754 г. также обсуждал эту проблему. Отметив, что увеличение массы свинца при кальцинации приписывали частичкам огня, Я. А. Сегнер писал: «Однако более вероятно, что часть воздуха, без которого нельзя производить эти операции, — это та, которая,

¹ Никола Лемери (1645—1715) — французский химик, врач и фармацевт, член Парижской Академии наук. Автор «Курса химии» (1675), который выдержал несколько изданий и был переведен на многие европейские языки. Девятое издание «Курса химии» издано в Париже в 1697 г.

² Герман Бургаве (1668—1738) — нидерландский химик, ботаник и врач, учился в Лейдене, где защитил диссертацию на степень доктора философии (1690), с 1709 г. профессор Лейденского университета; автор известного учебника «Элементы химии» (1732).

³ Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) — русский ученый-энциклопедист, с 1742 г. адъюнкт, а с 1745 г. академик Петербургской Академии наук. По его инициативе в 1748 г. была построена химическая лаборатория. Им была составлена обширная программа для физико-химических исследований. В 1751—1753 гг. М. В. Ломоносов читал первый в истории курс физической химии.

⁴ Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1951, т. 2, с. 49.

⁵ Там же, с. 47—49.

⁶ Янош Андраш Сегнер (1704—1777) — венгерский физик и математик.

сгустившись таким образом, прилипает к телам и тем самым увеличивает их вес. Мы знаем, что воздух имеет вес, что он может входить в соединения и не проявляет в этом состоянии расширительной силы, но может быть вновь выведен из этого состояния, и в конце концов большое количество воздуха может быть либо связано, либо освобождено путем разложения тел или их разрушения огнем»¹.

В 1756 г. М. В. Ломоносов в своей петербургской лаборатории провел опыты по кальцинации металлов, о которых писал: «...деланы опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару; оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере»².

Из всех этих опытов и рассуждений вытекал вывод, что Р. Бойль ошибался, объясняя увеличение массы обжигаемых веществ присоединением к ним огненных частиц.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ УЧЕНИЯ О ФЛОГИСТОНЕ

Во второй половине XVII в. зародилось учение о флогистоне, которое получило распространение в XVIII в. и господствовало в химии почти сто лет. Учение о флогистоне³ как о материальном горючем начале появилось в работах И. И. Бехера⁴: «Подземная физика» (1669), «Минеральный алфавит» (1689) и др. Во второй работе И. И. Бехер кратко изложил основы своего учения о трех землях.



М. В. Ломоносов.

¹ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961, p. 636.

² Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1957, т. 10, с. 392.

³ Термин «флогистон» (греч. флогистός — отглагольное прилагательное среднего рода от флогидзо — воспаляю, горю) применял еще Аристотель в смысле «горючее». Как прилагательное оно встречается в работах ученых XVII в.: Р. Эглина (1606), И. Б. Ван Гельмонта (1652), И. И. Бехера (1669) и др. Как существительное его ввел в химическую терминологию Г. Э. Шталь.

⁴ Иоганн Иоахим Бехер (1635—1682) — немецкий химик и врач.

«Некоторые верят, — писал И. И. Бехер, — что все состоит из соли, серы и ртути; я же буду принимать, что все, главным образом смешанные, (тела) состоят из тройкого рода земель: первой, стеклующейся... второй, жирной, или серы, ...и третьей, тонкой, которая называется меркурием или, лучше, арсеником (мышьяком). Первая земля сообщает телесность, субстанцию и сущность смешанным (телам) и бывает двух родов — либо известкующейся, либо стеклующейся; отсюда: кости животных, выщелоченная зола растений¹, ископаемые камни... Вторая земля придает смешанным телам консистенцию, цвет, вкус и т. д.; она бывает двоякого рода — либо твердой, либо жидкой, откуда — животное сало и жир, растительные масла и камеди, сера и битумы минералов и металлов. Ее же мы усматриваем во всех горящих телах, в древесных углях и бесчисленных всевозможных (телах)... Третья земля придает смешанным телам форму, проницаемость, запах, блеск, свечение и т. д. И она бывает двух родов — либо чистой, и тогда она солеобразна или имеет вид водянистого спирта; в животном мире мы ее видим в летучих солях², в растительном — в перегнанных водах, горючих спиртах, водах и саже; в минеральном — мы ее наблюдаем либо жидкой, как в ртути, либо твердой, как в мышьяке»³.

Согласно воззрениям И. И. Бехера, все тела животного, растительного и минерального «царств» состоят из сочетания воды с «землями» или же «земель» друг с другом. И. И. Бехер в своей системе сохранил (по крайней мере по названию) две аристотелевские стихии — воду и землю (отбросив воздух и огонь), причем, как видно из приведенной выше цитаты, он признавал существование «земли» трех родов. И. И. Бехер никогда не утверждал, что при горении или при кальцинации металлов выделяется жирная земля и остается зола или окалина. По его словам, «горючим называется тело, которое разрезается и разрушается в пламени»⁴.

УЧЕНИЕ ШТАЛЯ

При жизни И. И. Бехера его взгляды не получили признания. Впервые о них упоминает Г. Шталь⁵ в своих лекциях по хи-

¹ Выщелоченная зола растений — нерастворимый остаток после извлечения водой растворимых составных частей (преимущественно карбоната калия), золы растительного происхождения — состоит в основном из кремнекислоты.

² Животные летучие соли — аммониевые соли, получающиеся при сухой перегонке продуктов животного происхождения.

³ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 2, p. 645.

⁴ Там же.

⁵ Георг Эрнст Шталь (1659—1734) — немецкий химик и врач, окончил Иенский университет (1683), с 1694 г. профессор университета в Галле, с 1716 г. лейб-медик прусского короля.

мин, которые он начал читать в 1684 г. в Иенском университете.

Учение Бехера раньше всего получило развитие в книге Г. Шталья «Основания зимотехники, или общая теория брожения... вместе с новым опытом искусственного получения настоящей серы» (1697), которая была переиздана в сборнике «Небольшие химико-физико-медицинские работы» (1715). Здесь Г. Шталь впервые называет вторую («жирную») землю Бехера флогистон и обращает внимание на способность последнего «возрождать» (восстанавливать) металлы из их окалин. «Со своей стороны я могу многими другими опытами показать, как флогистон из жирных веществ и углей легчайшим образом переходит в самые металлы и возрождает их способность плавиться, коваться и амальгамироваться»¹.



Г. Э. Шталь.

В одном из таких опытов Г. Шталь, расплавив в железном сосуде олово, нагрел его до начала каления. На поверхности металла появился черноватый порошок (оксид олова). Затем он снял с огня сосуд, добавил в него немного свечного сала и тщательно перемешал; порошковатое вещество вновь превратилось в прежнее состояние. По мнению Г. Шталья, при обжигании таких металлов, как олово, железо, свинец, медь, королек сурьмы, из них изгоняется флогистон, и они рассыпаются в порошок, но к ним ничего не присоединяется; этот порошок приводят в прежнее состояние добавлением угля или жирных веществ при перемешивании. Г. Шталь наблюдал, что при плавке под углем в металл «вносится или добавляется нечто». Прокаливая оксиды свинца со столь различными веществами, как уголь, сера, сахар и т. д., он во всех случаях получал королек свинца. Постоянство свойств образовавшегося металла (свинца, олова) Г. Шталь рассматривал как доказательство того, что во всех этих превращениях к «известии» (к оксидам) присоединяется одна и та же «материя» — флогистон. В своих

¹ Stahl G. E. Opusculum chymico-phisco-medicum. Halae Magdeburgicae, 1715, S. 144—145. Все цитаты из опубликованных на латинском языке сочинений химиков XVII и XVIII вв. подобраны в этой главе и переведены проф. С. А. Погодиным.

позднейших работах Г. Шталь повторял основные положения своей теории, но, как это ни странно, он нигде не дал ее последовательного, систематического изложения. Нет этого изложения и в его книге «Основания догматической и экспериментальной химии»¹ (1723). Ученик Г. Шталя, И. С. Карль, подготовивший к печати его лекции, в предисловии к ним отмечал, что причиной (или одной из причин) возникновения теории флогистона была неудовлетворенность химиков механистическим истолкованием химических вопросов. Здесь необходимо привести это высказывание:

«Хотя механистическая философия и хвалится тем, что с полной очевидностью может объяснить все что угодно, она особенно смело старается изучать химико-физические вопросы. Впрочем, я не отвергаю умеренного пользования ею; однако, если не быть ослепленным предвзятыми мнениями, приходится признать, что она отнюдь не пролила свет на эти вопросы. Это не удивительно. В большинстве случаев она придерживается сомнительных утверждений, она облизывает поверхность скорлупы, оставляя ядро нетронутым, она довольствуется тем, что из фигуры и движения частиц выводит самые общие и весьма абстрактные суждения о явлениях, но не интересуется тем, что такое смешанные и составные тела и агрегаты, какова их природа и чем они друг от друга отличаются»².

В первых главах своей книги Г. Шталь излагает учение Бехера о трех землях и воде как «материальных составных частях всех смешанных тел». Именно в этом заключается отличие трех «земель» Бехера и Шталя от трех начал алхимиков: соли, серы и ртути, носителей трех качеств: огнепостоянства, горючести и летучести.

«Химия, иначе алхимия и спагирия, — писал Г. Шталь, — есть искусство разделять как смешанные, так и составные тела на их начала, а также из последних составлять тела».

Г. Шталь придерживался бехеровской классификации тел (в порядке усложнения их состава) на «начала» (*principia*), которые являлись как бы составными частями смешанных тел (*mixta*), из последних состояли сложные тела (*composita*), а из них — агрегаты. Г. Шталь считал благородные металлы смешанными телами. Так, в золоте преобладают третья и вторая «земли», в серебре — вторая и первая. Остальные металлы он относил к сложным телам, так как в их состав входят обыкновенная горючая сера, нечистая, стеклующаяся «земля» и соли.

¹ В этой книге Г. Шталь не пользовался термином «флогистон» и не привлекал этого понятия для объяснения процессов кальцинации металлов и восстановления их из окалин или известей. Поэтому считать, что в этой книге окончательно и систематически изложена теория флогистона, как это иногда утверждают некоторые историки химии, совершенно неправильно.

² Stahl G. E. *Fundamenta chymiae dogmaticae et experimentalis*. Norimbergae, 1723 [Предисловие].

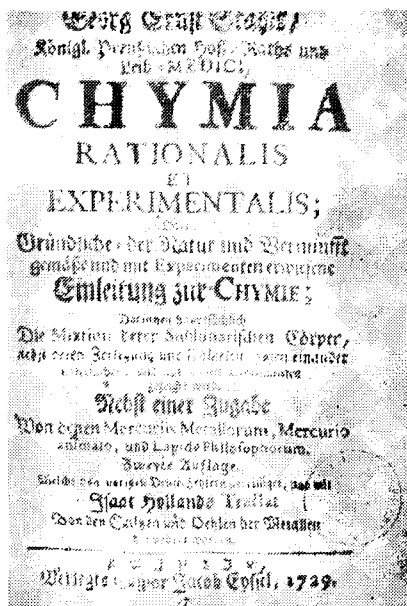
Например, по мнению Г. Шталь, олово вместо чистой первой (стеклующейся) «земли» содержит более грубую известковую землю; железо состоит из песчаной земли, обыкновенной горючей серы и купоросной субстанции.

«Все существующие тела являются *mixta* (составными). Они состоят из разнородных частей, различающихся формой, величиной, расположением и движением; таковы наша вода, земля, воздух, эфир.. Простые тела и элементы, хотя и не существуют в чистом и обособленном виде, тем не менее могут мыслиться *умом* (курсив мой. — Ю. С.) как реально отличные»¹.

Наиболее полно, с описанием многих опытов (в основном заимствованных из своих более ранних трудов) Г. Шталь изложил учение о флогистоне в 1731 г. в книге «Химические и физические опыты, наблюдения и размышления числом 300».

Г. Шталь никогда не сомневался в реальности флогистона. Наиболее убедительным доказательством его существования он считал «синтез» и «анализ» серы. Сперва Г. Шталь, действуя купоросной (серной) кислотой на «масло винного камня» (насыщенный раствор поташа, полученного прокаливанием кислого тартрата калия), приготовил купоросный винный камень (сульфат калия). Сплавив последний с поташом и угольным порошком, он получил серную печень. Из ее раствора в воде после прибавления уксуса выделялась сера в виде серного молока (мелкодисперсная сера белого цвета). Затем Г. Шталь смешал серную печень с селитрой и пересыпал смесь в раскаленный тигель. Произошла вспышка, и в тигле осталась бесцветная, горькая на вкус соль, подобная исходной (сульфату калия). По мнению Г. Шталь, уголь отдал свой флогистон купоросной кислоте, в результате чего получилась сера, которая образовала с поташом серную печень. Последняя же, отдав свой флогистон селитре, вновь превратилась в купоросную кислоту.

¹ Цит. по кн.: Зубов В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1965, с. 301—302.



Титульный лист книги Г. Шталь
«Основания теоретической
и экспериментальной химии».

Г. Шталь не разделял мнения Р. Бойля о том, что увеличение массы металлов после кальцинации обусловлено присоединением огненных частиц, и отмечал, что причина этого не установлена. Чаще всего встречаются его высказывания, что флогистон — легчайшая из всех тел материальная субстанция. Он не раз подчеркивал, что горючая субстанция не только нечто реальное и нечто материальное, но она также земного происхождения. В 1718 г. он писал: «Я теперь считаю, что мне хотят приписать метафизические бредни, когда утверждают, что горючесть происходит не от какой-либо материи, но является всего только качеством»¹.

Г. Шталь либо не знал работ Ж. Рея и Д. Мэйоу о роли воздуха в процессах кальцинации и горения, либо не считался с ними. Он утверждал, что при этих процессах воздух служит лишь «растворителем флогистона», причем так же, как и в случае ограниченной растворимости солей в воде, определенное количество воздуха может растворить лишь некоторое максимальное количество флогистона, этим и объяснялось прекращение горения свечи под колоколом.

Когда учение Ньютона о массе и всемирном тяготении (см. гл. IV) еще не получило широкого признания, когда старые взгляды и традиции оказывали сильное влияние, вполне допустимым казалось предположение о том, что флогистон как особая легкая субстанция обладает способностью «отнять у вещества часть его веса». Поэтому не удивительно, что в первой половине XVIII в. не было аргументированных возражений против системы Шталя.

Представление о том, что флогистон летуч и сообщает свою летучесть частичкам вещества, с которым он соединяется, было принято большинством химиков XVIII в. Эту гипотезу подтверждали такие общеизвестные факты, как осаждение сажи в дымовых трубах, серы — в верхних частях реторты, образование настывей на более холодных частях печей при обжиге цинковых руд и плавке латуни. При медленном прокаливании металлов их плотность постепенно нарушается и флогистон получает возможность свободно улетучиваться. Если этот процесс происходит быстро, то флогистон захватывает с собой отдельные мельчайшие частички вещества, которые затем осаждаются. В XVIII в. многие последователи Г. Шталя (Дж. Блэк, Л. Б. Гитон де Морво и др.) верили в то, что флогистон не притягивается к центру Земли, но стремится вверх; этим обусловлено увеличение массы при образовании металлических окалин и уменьшение массы при их восстановлении.

¹ Штрубе И. Роль теории флогистона Г. Э. Шталя в развитии химии XVIII в. — Вопросы истории естествознания и техники, 1970, вып. 2 (31), с. 60.

Л. Б. Гитон де Морво¹ и многие другие ученые XVIII в. часто прибегали к представлениям об отрицательном «весе» флогистона. При этом для иллюстрации они использовали пример поплавка со свинцовым грузилом. Пробка, благодаря тому что она легче воды, как бы уменьшает «силу тяжести» свинца². Такую же роль в металлах и других телах играет флогистон, который легче воздуха, и при его выделении, т. е. при кальцинации, тела становятся более тяжелыми, подобно тому как свинец, прикрепленный к удочке, «тяжелеет» после удаления пробки. Аналогия была бы полной, если бы плотность металлического оксида была больше плотности металла. Флогистики не учитывали того, что, хотя при кальцинации металлов наблюдается абсолютное увеличение массы конечного продукта, окалина имеет меньшую плотность, чем металл. Это было известно уже Р. Бойлю, который нашел, что при превращении металлов в «известь» происходит не увеличение, а уменьшение плотности вещества.

ОТНОШЕНИЕ УЧЕНЫХ К ФЛОГИСТОННОЙ ТЕОРИИ

Флогистонная теория находилась в согласии со многими укоренившимися воззрениями (о сложном составе металлов, о горении как процессе распада вещества), что облегчало ее распространение и признание среди ученых различных стран.

В 30—70-е годы XVIII в. учение о флогистоне, правда, не без сопротивления со стороны таких ученых, как Ж. Л. Бюффон и Г. Ф. Руэль, было принято во Франции, где появилось несколько работ, излагавших взгляды Штала. Так, в 1723 г. Ж. Б. Сенак издал «Новый курс химии согласно принципам Ньютона и Штала».

Одной из важных сторон деятельности последователей Г. Штала было то, что они приложили немало усилий, чтобы понятия, принятые в химии, сделать более ясными и четкими, что было особенно важно в процессе преподавания. Эта заслуга принадлежит в основном французским флогистикам XVIII в. П. Ж. Макер³ издал свои лекции по теоретической и практи-

¹ Лун Бернар Гитон де Морво (1737—1816) — французский химик и политический деятель, член Парижской Академии наук (с 1796 г.).

² Такая аналогия, однако, неправильна. Действительно, пробка, прикрепленная к куску свинца, удерживает его на поверхности воды, но потому, что при прибавлении к свинцу более легкой пробки средняя плотность системы свинец — пробка уменьшается.

³ Пьер Жозеф Макер (1718—1784) — французский химик, член Парижской Академии наук, профессор химии в Ботаническом саду. Кроме учебника «Элементы химии», он издал «Химический словарь» (1766—1778). Некоторые разделы этого словаря были изданы на русском языке в журнале «Магазин натуральной истории, физики и химии» (1788—1790). Учебник Макаера переведен на русский язык К. Флоринским. См.: Господина Макаера начальные основания умозрительной химии, ч. 1. СПб., 1774; Начальные основания деятельной химии, ч. 2. СПб., 1775.

ческой химии (1749, 1751). Изменяя терминологию Штала, он предпочел вместо термина «смешанное тело» употреблять термин «соединение» (*combinaison*) или состав (*composition*), когда речь шла о химическом соединении.

У П. Ж. Макера мы впервые встречаем четкое определение химического элемента по признаку практической неразложимости.

В учебнике «Основы теоретической химии» (1758) автор писал: «Анализ и разложение тел ограничены: мы можем дойти лишь до определенного пункта, далее которого все наши усилия остаются бесполезными. Каким бы путем мы его ни производили, мы всегда останавливаемся на веществах, оказывающихся неизменяемыми, которых мы не можем дальше разложить и которые служат нам барьерами, далее которых мы не можем идти. Именно этим веществам, я полагаю, мы должны дать имя — начал или элементов, по крайней мере они являются таковыми по отношению к нам».

А. Боме в книге, изданной в 1766 г., изложил на основе корпускулярного учения свои взгляды на природу соединений и на состав тел. По Боме, химическое соединение образуется тогда, когда соединяются два тела разной природы. Свойства образуемого смешанного тела включают свойства обоих тел, участвующих в образовании нового тела.

В учебниках П. Макера и А. Боме старая тяжеловесная терминология была заменена более простыми и ясными понятиями. Это было началом решительного отказа от наследия алхимиков.

П. Макер — один из последовательных сторонников теории флогистона. В 1778 г. в «Химическом словаре» он писал, что из всех теорий флогистона наиболее ясна и наиболее «согласна» с химическими явлениями. Отличаясь от систем, порожденных воображением без согласования с природой и разрушаемых опытом, теория Штала — надежнейший путеводитель в химических исследованиях.

С теорией флогистона в то время были не согласны лишь очень немногие ученые. Так, в 1728 г. Г. Ф. Штабель опубликовал руководство «Догматико-экспериментальная химия», в котором, ссылаясь только на И. И. Бехера и не называя Г. Штала, автор писал, что объяснение увеличения массы при кальцинации металлов потерей флогистона, а уменьшение массы окалин при их восстановлении присоединением флогистона ошибочно, так как потеря определенного количества материи должна уменьшать массу, а прибавление — увеличивать ее. Однако это вполне обоснованное возражение осталось незамеченным.

В широко известном в то время учебнике Г. Бургаве «Элементы химии» (1732) термин «флогистон» не упоминается. Автор, хотя и не признавал систему Штала, но избе-

гал резко возражать против нее.

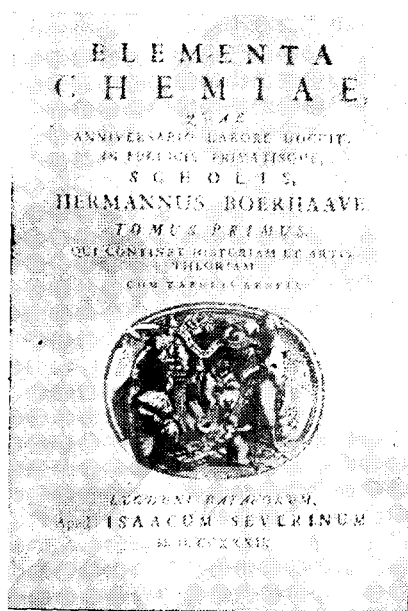
Начиная с 1770 г. в различных журналах стали появляться статьи, авторы которых уже серьезно критиковали систему Штала. Возникали вопросы: почему древесный уголь, нагретый до белого каления в закрытом сосуде, почти не теряет в массе и остается столь же горючим, как и прежде? Почему непрестанно стремящийся вверх флогистон не улетучивается из сажи и угля?

То, что при простом контакте кальцинированного металла с веществом, насыщенным флогистоном, не происходит восстановления окалины, было очевидно для всех флогистиков, но на вопрос, каковы же необходимые условия для взаимодействия флогистона и частичек окалины, они не могли дать четкого ответа. Если для этого нужно нагревание, то почему тогда при прокаливании оксидов флогистон не улетучивается, а присоединяется к окалине?

Перед сторонниками теории флогистона встал еще один не менее сложный вопрос: может ли летучий флогистон снова возвращаться в нижние слои атмосферы, чтобы вступать в новые реакции? Но и этот вопрос они обходили молчанием. По мнению же Гитона де Морво, это пополнение могло осуществляться за счет света, который способен непосредственно или в соединении с каким-либо веществом превращаться во флогистон.

Данные, указывающие на заметное увеличение массы металла при обжиге, не принимались во внимание, пока количественный метод в экспериментальной работе химиков не приобрел должного значения. С усовершенствованием экспериментальной методики несоответствие фактов с учением Штала становилось все более явным.

Физики, последователи И. Ньютона, обсуждая учение о флогистоне, считали, что если предположение о том, что флогистон уменьшает силу тяжести, правильно, то это должно сказываться на качании маятника. Так, в 1790 г. И. Т. Майер отметил, что маятник, изготовленный из вещества с большим содержанием флогистона, например свинцовый, при прочих равных условиях, должен качаться медленнее, чем, например, железный



Титульный лист учебника
Г. Бургаве «Элементы химии».

маятник, который содержит меньше флогистона. Однако это противоречило опыту.

Последователей учения о флогистоне интересовали не столько количественные измерения, сколько перемещения неуловимого и неизмеримого флогистона. Они не сомневались в его реальности и не видели необходимости отрицать существование флогистона потому только, что не умели получать его в изолированном виде.

В химии в то время бытовало представление, что в процессе химических реакций наблюдается изменение объема, цвета, плотности и массы реагирующих веществ. Пока еще не было сформулировано фундаментальное положение, что масса — это мера количества материи, изменение массы при химических реакциях рассматривалось не как основной признак увеличения или уменьшения количества материи, а как обычное изменение свойств вещества, например изменение цвета исходного вещества.

За системой Штала надо признать две основные заслуги. Первая заключалась в окончательном признании металлов горючими веществами, а превращение их в оксиды — процессом горения. Вторая состояла в установлении того, что способность к горению может в определенных условиях передаваться от одного вещества к другому. Так, уголь, действуя на металлическую окалину, передает ей потерянную способность к горению.

Учение об обратимом химическом процессе горения — восстановления является основой теории флогистона.

«Флогистическое учение обобщило множество реакций (окисления), и это было уже очень важным шагом в науке»¹, — писал Д. И. Менделеев в то время, когда учение о флогистоне уже давно стало достоянием истории. Изучение процессов превращения веществ привело к идентификации отдельных элементов. На этом пути химии-пневматики, стоявшие на позициях учения о флогистоне, достигли больших успехов.

ГЛАВА IV

РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 1687 г. И. Ньютон² открыл универсальный закон взаимного притяжения любых тел с силой F , обратно пропорциональной квадрату расстояния r между ними и прямо пропорцио-

¹ Менделеев Д. И. Избранные лекции по химии. М., 1968, с. 60.

² Исаак Ньютон (1642—1727) — английский физик, механик, астроном и математик.

нальной произведению их масс (m и M): $F = \gamma \cdot \frac{mM}{r^2}$, где γ — коэффициент пропорциональности (мировая постоянная тяготения). Из ньютоновской механики вытекало важное положение, что только масса тела постоянна при всех механических процессах. Понятие массы И. Ньютон определил так: «Количество материи есть мера таковой, устанавливаемая пропорционально плотности и объему ее... Определяется масса по весу тела, ибо она пропорциональна весу»¹. Установление опытным путем пропорциональности между массой тела и его весом подвело прочную научную базу под количественные исследования в химии.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Развитие технической химии, успехи которой были особенно велики в XVI—XVII вв., обусловило расширение исследований не только готовых продуктов, но и исходных веществ.

Развитие металлургического производства и горного дела во многом зависело от методов контроля качества сырья и продуктов производства. В связи с этим широко стали применяться методы пробирного анализа, разложения веществ «сухим» и «мокрым» путем. Так сложились объективные причины и предпосылки для возникновения аналитической химии.

В XVIII в. исследования состава руд, минералов, солей приобретают особую актуальность в связи с запросами развивающейся промышленности. Естественно, что перед шведскими, немецкими, английскими, русскими, венгерскими химиками (в странах, в которых весьма интенсивно развивались металлургия, горное и стекольное дело, химические промыслы) вставала неотложная задача разработать методы качественного и количественного анализа. Поэтому не удивительно, что почти все исследователи XVIII в. в той или иной степени занимались химическим анализом различных руд, солей, минеральных источников. Им известны были чувствительные, индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения тех или иных веществ, обладающих определенными, характерными свойствами. Применение групповых реактивов — кислот, щелочей, сероводорода и др. — позволило разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период в практике аналитических исследований используются усовершенствованные весы, термометры, микроскоп, ареометр. Применение физических приборов позволило определить характерные физические константы и

¹ Цит. по кн.: Крылов А. Н. Собрание трудов. М.—Л., 1936, т. 7, с. 23.



И. Ньютон.

специфические свойства различных веществ, на основе которых можно было отличать одно соединение от другого.

Химики XVIII в. принимали постоянство таких физических свойств индивидуальных веществ, как удельный вес, температуры кипения, замерзания, теплоты растворения и смешения. Химики-аналитики XVIII в. своими трудами в значительной мере способствовали переходу от качественной химии к количественной, весовой, в которой понятие о массе и принцип ее сохранения начинают играть все большую роль. Они провели трудную, кропотливую работу, связанную с разработкой методов разделения и выделения из природных объектов новых веществ.

XVIII век дал много классических примеров количественного и качественного анализа. Так, А. С. Маргграфу¹, посвятившему свои основные труды развитию аналитической химии, принадлежат многие анализы минералов и солей. Он предложил применять раствор желтой кровяной соли для обнаружения железа. По окрашиванию пламени он различал соли калия и натрия. А. С. Маргграф установил различие между «растительной» (KOH) и «минеральной» (NaOH) щелочами и впервые использовал их для изучения силикатов. Он одним из первых применил микроскоп в химических исследованиях.

В своей работе «Химические попытки извлекать настоящий сахар из растений нашей страны» (1747) А. С. Маргграф описывает опыты получения сахара из свеклы. Рассказывает также о том, как с помощью микроскопа ему удалось обнаружить присутствие кристаллов сахара в тонких срезах корней свеклы. А. С. Маргграф установил различие между муравьиной и уксусной кислотами, усовершенствовал способ получения фосфора (1743), при этом он изучил его соединения (фосфорную кислоту и ее соли).

Важную роль в развитии аналитической химии сыграл

¹ Андреас Сигизмунд Маргграф (1709—1782) — немецкий химик, член Берлинской Академии наук (1738), почетный член Петербургской Академии наук (1776).

Т. Бергман¹. Его исследования по количественному весовому анализу — яркий образец работ химиков-аналитиков XVIII в. Он детально разработал технику этого анализа (осаждение, взвешивание, промывание и прокаливание осадков), подробно описал порядок исследования минералов и руд. Т. Бергман широко применял паяльную трубку в аналитической химии и минералогии. Он изучал силикаты, которые переводил в раствор сплавлением с поташом. В 1778 г. Т. Бергман определил последовательные этапы качественного анализа сложных смесей на основе применения групповых реактивов (сероводорода, растворимых сульфидов и др.), указал на возможность вытеснения металлов друг другом в ряду:



Т. У. Бергман.

Zn, Fe, Pb, Cu, Ag, где каждый последующий вытесняется предыдущим. Его книга «Пробирное искусство, или Способ разлагать металлические руды мокрым путем» в 1801 г. была издана на русском языке.

Современники высоко ценили исследования Т. Бергмана по химическому сродству. Его вывод, что «сродство как абсолютная сила — это небылица», произвел в свое время сильное впечатление. Таблицами химического сродства, составленными Т. Бергманом, широко пользовались химики 1780—1790-х годов.

Среди химиков-аналитиков XVIII в. широко известен К. Шееле². Ему принадлежат многочисленные качественные и количественные анализы природных материалов. Мало кто мог так же хорошо, как К. Шееле, увидеть по какому-либо признаку новое вещество, образовавшееся при химическом процессе или

¹ Торберн Улаф Бергман (1735—1784) — шведский химик. Окончил Упсальский университет, где в 1767 г. получил кафедру химии и минералогии. Основные работы посвящены усовершенствованию качественного, количественного анализа и разработке учения о химическом сродстве.

² Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) — шведский химик. С 1757 г. работал в аптеках различных городов Швеции, где проводил многочисленные исследования. По справедливому замечанию Ж. Б. Дюма, К. Шееле «не мог прикоснуться к какому-либо телу, без того чтобы не сделать открытия».



К. В. Шееле.

присутствовавшее в природном объекте. В течение своей короткой жизни К. Шееле получил много важнейших неорганических и органических веществ: фторид кремния, кремнефтористоводородную и фтористоводородную кислоты (1771), оксид марганца (IV), оксид бария, хлор (1774), мышьяковую кислоту, мышьяковистый водород (1775), глицерин (1779), синильную кислоту (1782), а также такие органические кислоты, как винная (1769), мочева (1776), щавелевая (1776), молочная (1780), лимонная (1784), яблочная (1785), галловая (1786). В 1775 г. К. Шееле разработал способ получения фосфора

при нагревании обожженных костей с серной кислотой и углем, который нашел широкое практическое применение.

Ученик Т. Бергмана и К. Шееле, Ю. Г. Ган (1745—1818), выполнил многочисленные опыты с минералами. В 1774 г. он выделил марганец путем сильного прокаливании смеси пиролюзита с углем и маслом. Для анализа минералов и руд Ю. Ган внес значительные усовершенствования в методы работы с паяльной трубкой, которые были позже описаны Я. Берцелиусом в руководстве «Об употреблении паяльной трубки при химических и минералогических исследованиях»¹. В нем рассмотрены все приемы, разработанные Ю. Ганом и Т. Бергманом, широко применявшими паяльную трубку для различных анализов. Высоким мастерством отличались аналитические работы М. Г. Клапрота². В 1792 г. при анализе венгерского шерла (рутила) Г. Клапрот выделил новую землю и назвал ее титановой, а в 1797 г. открыл еще один новый металл — теллур. В 1798 г.

¹ Берцелиус Я. Об употреблении паяльной трубки при химических и минералогических исследованиях. СПб., 1831.

² Мартин Генрих Клапрот (1743—1817) — немецкий химик. Первоначально был аптекарем в Берлине. Затем профессор Берлинского университета. С 1788 г. — член Берлинской Академии наук. Многочисленные статьи М. Г. Клапрота изданы в шести томах под заглавием «К химическому познанию минеральных тел» (1795—1815).

он подтвердил вывод Гопа (1794), что в минерале, найденном близ деревни Стронциан в Шотландии, содержится «стронциановая земля». М. Клапрот одним из первых применил методы аналитической химии для изучения состава старинных предметов: древнегреческих, римских и китайских монет, окрашенных стекол и др. Его обобщающий труд «Введение в химическое познание минеральных веществ» (1795) лег в основу археологической химии.

В 1797 г. Д. А. Голицын сообщал Петербургской Академии наук: «Если г. Клапроту удастся анализировать все элементы, как он это собирается сделать, то придется сжечь все, что было написано по этому вопросу (по минералогии. — Ю. С.). Вы не представляете себе, сколько было сделано ошибок в отношении составных частей большинства из них (минералов. — Ю. С.). Это глубокий химик, необыкновенно точный и аккуратный, весьма усидчивый и почти исключительно занятый анализом минералов, так что приходится ждать открытия истины только от окончания его работ; ибо известно, что, по справедливости, знаменитые химики Кронштедт, Бергман и другие занимались этими анализами лишь попутно...»¹.

«Эксперименты должны быть выполнены только так, — подчеркивал М. Г. Клапрот, — что если они будут повторены другими химиками, кто работает с такой же аккуратностью, их результаты должны быть всегда такими же»².

В конце XVIII в. в области аналитической химии с успехом работал Л. Воклен³. В 1797 г. он открыл новый химический элемент — хром⁴; в 1798 г. обнаружил в минерале берилле соль неизвестного ранее металла, названного им «берилловая земля».

В России важные исследования по аналитической химии выполнил Т. Е. Ловиц⁵. Он предложил качественный кристаллохимический метод определения вещества с помощью микроскопа (1798). Т. Е. Ловиц установил, что соляные налеты, полу-

¹ Архив АН СССР, ф. 1, оп. 3, № 72, л. 225.

² Цит. по. кн.: Szabadvary F. History of analytical chemistry. Oxford, 1966, p. 119.

³ Луи-Николя Воклен (1763—1829) — французский химик, фармацевт, работал в лаборатории Фуркруа (1783—1791), затем преподавал химию в Политехнической школе. Автор одного из первых руководств по химическому анализу «Введение в аналитическую химию» (1799).

⁴ 21 марта 1798 г. Д. А. Голицын писал в Петербургскую Академию наук: «Металл, открытый Вокленом, назван хромом по причине живой игры красок, которой он обладает. Металл этот ломкий. Получен из красного свинцового шпата (кроконтта. — Ю. С.) и красной свинцовой руды (лаксмита. — Ю. С.) из Сибири».

⁵ Товий Егорович Ловиц (1757—1804) — сын академика-астронома Г. М. Ловица. Начал свою научную деятельность в качестве ученика аптекаря. По окончании академической гимназии и двухлетней заграничной командировки был в 1790 г. избран адъюнктом Петербургской Академии наук, а в 1793 г. — ее действительным членом по кафедре химии.

чаемые путем выпаривания на стекле капель растворов различных солей, дают рисунки, характерные и строго индивидуальные для различных видов солей. Он разработал также метод разделения бария, стронция, кальция и нашел, что в абсолютном этиловом спирте BaCl_2 нерастворим, SrCl_2 очень мало растворим, а CaCl_2 хорошо растворим. Им был предложен метод растворения силикатов в щелочах¹. В 1800 г. Т. Е. Ловиц указал на различие между карбонатом и гидрокарбонатом калия (K_2CO_3 и KHCO_3), провел многочисленные анализы различных руд и минералов.

В конце XVIII в. аналитическая химия располагала новыми методами исследования, приборами и различной химической посудой. В 1784 г. немецкий химик Ф. К. Ахард (1753—1821) изготовил первый платиновый тигель, что позволило производить анализ труднорастворимых минералов. С 1795 г. в практику аналитических исследований внедряется метод объемного анализа², основы которого разработал Ф. Декруазиль³. В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкалиметром, который начали применять при кислотно-основном титровании.

Качественный и количественный методы анализа позволили установить сходство между различными солями. Так было установлено сходство гипса (CaSO_4) с другими сернокислыми солями, в частности с тяжелым шпатом (BaSO_4). Одно и то же «основание» — натр — Дюамель де Монсо⁴ нашел в буре ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), соде (Na_2CO_3), поваренной соли (NaCl), глауберовой соли (Na_2SO_4) и в едком натре (NaOH); была определена связь между различными «купоросами», «мягкими» щелочами (поташ, сода, белая магнезия, известняк). Все это помогло систематизировать и классифицировать сходные по своему составу и физико-химическим свойствам вещества. Чем больше получали новых химических соединений, тем больше повышался интерес к изучению их свойств и состава. Именно в результате этого изменились задачи и цели химии. Она перестает быть отраслью врачебного искусства и приобретает очертания самостоятельной науки.

¹ См.: Ловиц Т. Е. Избранные труды по химии и химической технологии. М., 1955.

² Термин «объемный анализ» впервые ввел Г. Шварц в 1850 г. Объемный анализ получил широкое применение в химии после работ немецкого химика К. Ф. Мора (1806—1879). Книга Мора «Руководство к химическому анализу мерою (метод титрования)» была переведена на русский язык. (СПб., 1859). Он писал, что «анализ мерою есть бесценный подарок, сделанный химией в новейшее время земледелию и физиологии, технологии и горному искусству».

³ Франсуа Антуан Декруазиль (1715—1825) — французский химик, профессор химии в Руане.

⁴ А. Л. Дюамель де Монсо (1700—1781) — французский естествоиспытатель.

ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ (ГАЗОВАЯ) ХИМИЯ

Пневматической химии предшествовал длительный период пневматической алхимии. Еще Гебер учил производить опыты «фиксации духов (т. е. газов. — Ю. С.) на металлах», чтобы «производить различные изменения в телах». Гебер знал, что, когда эти газы фиксируются на телах, они теряют свои формы и свою природу. До XVIII в. химия не располагала никакими сведениями о составе атмосферного воздуха, который считался элементарным веществом. Тогда еще мало обращалось внимания на образование газообразных продуктов реакции, отличавшихся от атмосферного воздуха. При изучении веществ в XV—XVII вв. основное внимание уделялось таким свойствам, как вес, твердость, цвет, запах, вкус и т. д. Приемы, которые применяли для анализа веществ, оказались непригодными при исследовании газов и установлении их индивидуальности. Все газы, образующие атмосферу, бесцветны, невидимы, непахучи. Существенно отметить и то, что вплоть до XVIII в. химики не умели собирать газы в закрытые сосуды, а без этого нельзя было их изучать. Сама мысль о том, что воздух состоит из каких-то составных частей или примесей, которые играют основную роль в процессе горения и дыхания, долго не приходила в голову большинству экспериментаторов, хотя некоторые ученые и высказывали такое предположение.

В 1672 г. Р. Бойль писал: «Трудность поддерживать огонь без воздуха создает подозрение, что в атмосфере рассеяно некое странное вещество — солнечной, звездной или другой чуждой природы, — в силу которого воздух необходим для поддержания огня»¹.

Р. Бойль справедливо отмечал, что большинство людей так привыкли судить о вещах на основании своих чувств, что вследствие невидимости воздуха они ничего ему не приписывают. Изучение физических свойств воздуха показало, что воздух — это материальное вещество, имеющее массу и плотность, а Г. Галилей в 1638 г. установил, что воздух в 400 раз легче воды. Затем Р. Бойль определил относительные плотности воздуха и воды (938 : 1; 650 : 1; 1228 : 1).

Р. Бойль и его талантливый ассистент Р. Гук, используя воздушный насос, определили массу и упругость воздуха, а также описали методы для перегонки газа под пониженным давлением. Р. Бойль, так же как Д. Мэйоу, наблюдал, что в вакууме не могут жить мышь или птичка, не может гореть свеча. «Пламя лампы гаснет, подобно жизни живого существа, при отсутствии воздуха», — писал Р. Бойль. Из этих опытов вытекал вывод о том, что воздух необходим как для жизни, так и для

¹ Leicester H. M., Klickstein H. S. A Source Book in Chemistry, 1400—1900. New York, 1952, p. 43.

горения. Однако представления самого Р. Бойля о роли «огненной материи» в процессах горения и окисления, а также теория флогистона, согласно которой воздух был лишь растворителем флогистона, уводили ученых в сторону от изучения состава воздуха. Поэтому работы ученых XVII в. оставили полностью открытым вопрос о природе и составе воздуха. Химики не знали, находится ли тот или иной «воздух» или «газ» в атмосфере как его составная часть, и до середины XVIII в. смотрели на газ как на воздух, испорченный примесями.

Первым, кто приоткрыл завесу в этот непознанный мир, был И. Б. Ван Гельмонт, который ввел термин «газ». Он считал, что существуют газы, которые отличаются как друг от друга, так и от воздуха; они содержатся в различных твердых телах и могут быть выделены из них. Выделяющийся газ, по его мнению, может характеризовать те изменения, которые происходят с веществом при действии на него ферментов, теплоты или кислот.

В 1620 г. И. Ван Гельмонт нашел, что уголь при сгорании выделяет «лесной дух; 62 фунта¹ дубового угля дают 1 фунт золы, а остальные 61 фунт служат для образования лесного духа. Этот лесной дух, неизвестный до сих пор, нельзя собрать ни в какой сосуд и нельзя сделать видимым телом. Я называю его новым именем — газ»². Ван Гельмонту было известно, что «лесной дух» образуется при горении дерева, при брожении вина, выделяется из минеральной воды и получается при действии кислот на известняк и поташ.

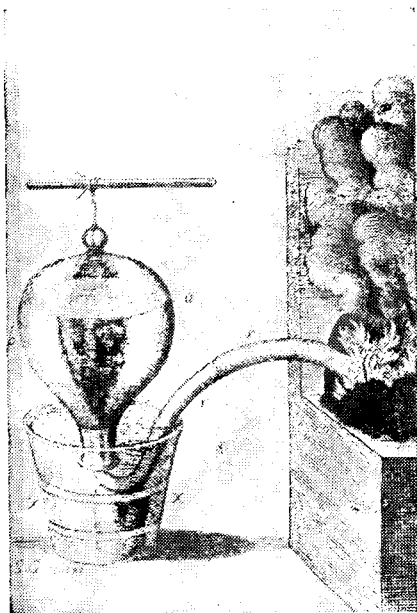
И. Ван Гельмонт знал и ядовитый газ, который выделяется при действии азотной кислоты на металлы (NO), и горючий газ, образующийся при сухой перегонке органических веществ (по-видимому, смесь водорода, метана и оксида углерода CO). Утверждение о том, что газ не может быть собран в закрытый сосуд, опроверг в 1660 г. Р. Бойль. Он наполнил разбавленной серной кислотой длинногорлую колбу, поставил ее вверх дном и поместил несколько железных гвоздей в горло колбы; выделяющийся газ (водород. — Ю. С.) вытеснил из нее кислоту. Таким же путем Р. Бойль собрал в колбе другой газ (NO), заменив серную кислоту разбавленной азотной. Р. Бойль также получил водород, действуя соляной кислотой на железные стружки; при этом выделялись «обильные пары». При приближении зажженной свечи они легко воспламенялись и горели у открытого сосуда синеватым, иногда зеленоватым пламенем.

Мысль о том, что газы принимают участие во многих химических процессах, приобретает реальный смысл только в нача-

¹ Фунт (*livre*, от лат. *libra*) — единица массы (358,3 г). Торговый (парижский) фунт содержал 16 унций и был равен 489,5 г, 1 унция = 30,59 г.

² Partington J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961, p. 232.

ле XVIII в. По мере расширения применения кислот и щелочей при обработке руд, минералов и солей стало вырисовываться новое направление исследований, которое и привело к развитию химии газов. Начался период интенсивного изучения «искусственных видов воздуха». Долгое время естествоиспытатели сомневались, может ли такой упругий флюид, как воздух, входить в состав веществ. Но оказалось, что при обработке минералов, солей и других веществ из них выделяются газы, которые находились в твердом теле в связанном (фиксированном) состоянии. Для выяснения состава воздуха большое значение имело создание методики работы с газами, изобретение аппаратов (пневматическая ванна, сифоны), которые позволяли обеспечить отбор, изолирование и герметизацию определенных объемов тех или иных газов.



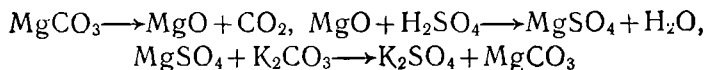
Пневматическая ванна Гейлса.

В 1724 г. английский ботаник С. Гейлс (1677—1761) изобрел пневматическую ванну, с помощью которой ему удалось собрать газы. Газы, выделяющиеся при нагревании разнообразных веществ в изогнутом ружейном стволе, собирались в наполненном водой стеклянном сосуде, погруженном горлышком в воду. Опыты Гейлса показали, что «воздух» входит в состав большинства тел, принимая «твердую форму», а при растворении или обжиге этих тел «воздух» вновь выделяется. С. Гейлса как ботаника интересовал только объем получавшихся при этом газов. С этим именем не связано открытие какого-нибудь газа, но его изобретение способствовало успехам газовой химии XVIII в. Книга С. Гейлса «Растительная статика» (1727), в которой автор утверждал, что «наиболее вероятным путем проникновения в природу тех частей мира, которые попадают в сферу нашего наблюдения, должны быть число, вес и мера», оказала влияние на многих исследователей, и прежде всего на Дж. Блэка¹.

¹ Джозеф Блэк (1728—1799) — английский химик и врач, профессор в университетах Глазго (1756) и Эдинбурга (1765). Известный французский химик А. Ф. Фуркруа называл Дж. Блэка «замечательным Нестором химической революции».

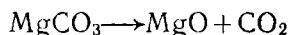
ОТКРЫТИЕ «СВЯЗАННОГО ВОЗДУХА» (УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА)

В 1756 г. появилась работа Дж. Блэка «Эксперименты над белой магнезией, негашеной известью и некоторыми другими щелочными веществами». Прокаливая определенную навеску белой магнезии¹ до постоянной массы, Дж. Блэк получил остаток (оксид магния), который он растворил в серной кислоте, а затем прилил раствор карбоната калия (поташ), в результате чего образовался осадок, который обладал свойствами белой магнезии, и его масса оказалась почти равной массе взятой соли. Эти операции, если воспользоваться современными формулами, можно выразить следующими уравнениями:



Так, Дж. Блэк «с весами в руках» доказал, что поташ отдал прокаленной «белой магнезии» то количество газа, которое было необходимо для превращения ее в белую магнезию. Руководствуясь законом сохранения массы, он показал, что при обжиге мела происходит потеря около 44 % его первоначальной массы. По мнению Дж. Блэка, это может быть объяснено тем, что часть материи выделилась в виде газа и небольшого количества воды.

Дж. Блэк писал, что «белый порошок («мягкая магнезия») растворяется в кислотах с обильным выделением пузырьков и снова получает все свойства, которые он потерял при накаливании. Кроме того, он увеличился в весе почти на столько же, сколько он потерял при накаливании, а так как он растворяется в кислотах с образованием пузырьков, то часть его веса, без сомнения, должна быть приписана воздуху»². Так Дж. Блэк взвесил газ в связанном состоянии. Процесс обжига известняка и белой магнезии, согласно представлениям Дж. Блэка, протекает по следующей схеме: известняк (белая магнезия) = известь (жженная магнезия) + «связанный воздух»:



Дж. Блэк нашел, что при обжиге 120 гран³ мела получается 68 гран извести и 52 грана газа. Это пример первого химического исследования, когда газ участвовал как составная часть химического соединения, без которой нельзя было составить материальный баланс реакции.

¹ Белая магнезия — основной карбонат $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

² Цит. по кн.: Рамсей У., Оствальд В. Из истории химии. СПб., 1909, с. 129—130.

³ Гран (grain) равен 0,0622 г. В 1790 г. Дж. Блэк сконструировал рейтерные весы, которые позволяли взвешивать до $1/1200$ грана (0,052 мг). В конце XVIII в. для химических лабораторий изготовлялись весы с чувствительностью до 0,5 мг.

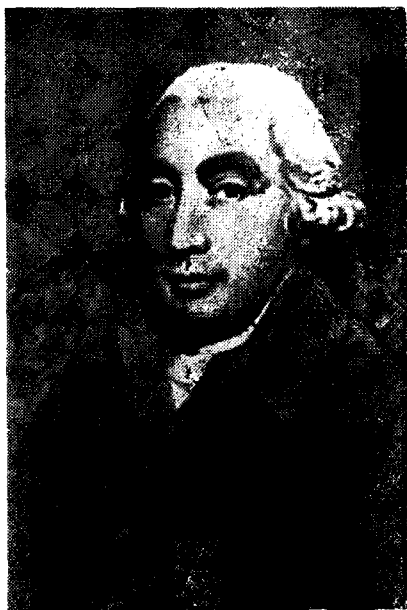
Вывод о том, что уменьшение массы белой магнезии и известняка (CaCO_3), вызванное выделением заключенного в твердом «камне» «связанного воздуха», имел принципиальное значение для последующего развития газовой химии. Чтобы понять это, необходимо вспомнить, как долго в химии господствовала точка зрения, что значительная потеря массы вещества при его химических превращениях не может произойти за счет «легкого духа».

Дж. Блэк установил, что «связанный воздух» — углекислый газ — отличается от обыкновенного воздуха тем, что он тяжелее атмосферного и не поддерживает ни горения, ни дыхания. Если, например, выдыхать воздух через U-образную трубку, наполненную известковой водой, то происходит помутнение воды. Ученый пришел к выводу, что «связанный воздух» выделяется в процессе дыхания и в процессе сгорания древесного угля. Дж. Блэк, а за ним Д. Макбрайд (1767) показали, что «связанный воздух» тождествен газу, образующемуся при брожении вина. В то время углерод еще не рассматривался как элемент, а кислород не был известен. И хотя Дж. Блэк знал, что «связанный воздух» — это продукт сжигания древесного угля, он не мог представить его как соединение углерода и кислорода.

Работа Дж. Блэка, в которой была установлена химическая индивидуальность углекислого газа как самостоятельного газа, обладающего специфическими, только ему присущими свойствами, помимо своего большого научного интереса, имела практическое значение (объяснение процесса затвердевания известкового раствора — карбонизации извести и обжига извести).

Исследования Дж. Блэка оказали большое влияние, например, на Б. Хиггинса, который в 70-х годах XVIII в. занимался изготовлением «водного цемента», или штукатурки, для строительных целей.

Значение открытия и последующего определения состава углекислого газа для развития естествознания трудно переоценить. Уже на рубеже XVIII и XIX столетий было установлено,



Дж. Блэк.

что углекислый газ атмосферы является главным источником углерода для живого вещества. Без этого газа и угольной кислоты, растворенной в воде, не было бы жизни на Земле.

ОТКРЫТИЕ «ГОРЮЧЕГО ВОЗДУХА» (ВОДОРОДА)

После работ Дж. Блэка многие химики в различных лабораториях Англии, Швеции, Франции, Германии занялись изучением газов. Больших успехов достиг Г. Кавендиш¹. Все экспериментальные работы этого скрупулезного ученого были основаны на количественном методе исследования. Он широко использовал взвешивание веществ и измерение газовых объемов, руководствуясь законом сохранения массы. В первой работе Г. Кавендиша по химии газов (1766) описаны способы получения и свойства «горючего воздуха» (водорода).

«Горючий воздух» был известен и раньше (Р. Бойль, Н. Лемери). В 1745 г. М. В. Ломоносов, например, отмечал, что «при разтворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон»². Это примечательно в двух отношениях: во-первых, за много лет до Кавендиша М. В. Ломоносов пришел к выводу, что «горючий воздух» (т. е. водород) представляет собой флогистон; во-вторых, из приведенной цитаты следует, что М. В. Ломоносов принимал учение о флогистоне.

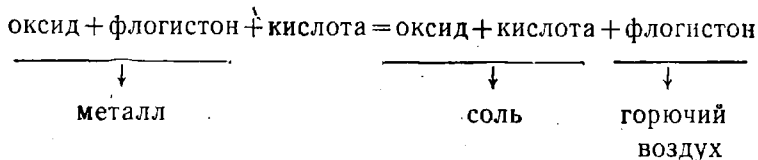
Но выделить «горючий воздух» и изучить его свойства никто до Г. Кавендиша не пытался. В химическом трактате «Три работы, содержащие опыты с искусственными видами воздуха» (1766) он показал, что существуют газы, которые отличаются от воздуха, а именно, с одной стороны, «лесной, или связанный, воздух», который, как установил Г. Кавендиш, оказался в 1,57 раза тяжелее обычного воздуха, с другой стороны, «горючий воздух» — водород. Г. Кавендиш получал его действием разбавленных серной и соляной кислот на различные металлы. Тот факт, что при действии кислот на металлы (цинк, железо) выделялся один и тот же газ (водород), окончательно убедил Г. Кавендиша в том, что все металлы содержат флогистон, который выделяется при превращении металлов в «земли». Английский ученый принимал водород за чистый флогистон, поскольку газ горит, не оставляя остатка, и оксиды металлов, обрабатываемые этим газом, при нагревании восстанавливаются в соответствующие металлы.

Г. Кавендиш как сторонник теории флогистона считал, что водород не вытесняется металлом из кислоты, а выделяется

¹ Генри Кавендиш (1731—1810) — английский химик и физик, с 1760 г. член Лондонского королевского общества.

² Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1950, т. 1, с. 399.

вследствие разложения «сложного» металла. Реакцию получения «горючего воздуха» из металлов он представлял так:



По мнению Г. Кавендиша, «горючий воздух» изгонялся кислотами из металлов, подобно тому как выделялся связанный воздух при действии кислоты на известняк или белую магнезию.

Изучив свойства «горючего воздуха», ученый установил, что от углекислого газа он отличается тем, что не растворяется в воде и щелочах. Г. Кавендиш наблюдал, что при взаимодействии «горючего воздуха» и обычного воздуха образуется взрывчатая смесь. Он определил плотность газа двумя методами. В первом опыте взвешенный заранее мочевого пузыря заполнялся воздухом и его масса сравнивалась с массой пузыря, заполненного «горючим воздухом». Плотность «горючего воздуха», вычисленная этим способом, оказалась в 7—10 раз меньше плотности обычного воздуха. Во втором опыте определялась потеря в массе при растворении известного количества металла в кислоте. Этим методом было установлено, что водород легче воздуха в 11 раз (по современным данным, в 14,4).

Химия газов существенно пополнилась новыми открытиями в результате научных изысканий Дж. Пристли¹. До его работ были лишь известны два газа: «связанный воздух» Блэка, т. е. углекислый газ, и «горючий воздух», т. е. водород, открытый Г. Кавендишем. Дж. Пристли открыл девять новых газов. Интерес к газовой химии Дж. Пристли проявил еще в 1767 г., когда убедился, что свеча не может гореть под стеклянным колпаком после того, как под ним сгорел уголь или какое-то время дышала мышь. Заинтересовавшись причиной такого изменения свойств воздуха, ученый попытался путем различных опытов (с применением электричества) восстановить первоначальные свойства воздуха, но это ему не удалось.

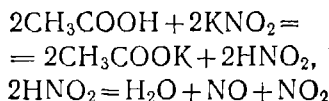
Первая химическая статья Дж. Пристли появилась в 1770 г., которая показала, что он был сторонником учения о флогистоне. Согласно его взглядам, воздух не состоит из отдельных составных частей, но обладает способностью в определенных условиях то отдавать, то поглощать флогистон, выделяемый другими веществами.

¹ Джозеф Пристли (1733—1804) — английский ученый, с 1767 г. член Лондонского королевского общества, Почетный член Петербургской Академии наук (1780).

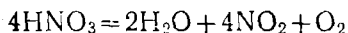


Дж. Пристли.

Дж. Пристли, действуя разбавленной азотной кислотой на медь, получил (1772) «селитряный воздух» (оксид азота NO), а затем нашел, что этот газ при соприкосновении с воздухом буреет, как впоследствии выяснилось, в результате образования оксида азота NO₂. Оксиды азота он получал при действии уксусной кислоты на прокаленную селитру (нитрит калия):

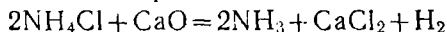


При термическом разложении дымящей азотной кислоты получались NO₂ и O₂:



Действуя оксидом азота (IV) на легкоокисляющиеся вещества (железные опилки, серную печень), Дж. Пристли в 1774 г. выделил бесцветный газ, в котором свеча горела очень ярким пламенем. Он назвал его «дефлогистированным селитряным газом», а в 1800 г. Г. Дэви показал, что это был оксид N₂O.

Какими способами и приборами пользовался «отец химии газообразных веществ», можно видеть из следующего. Покидая Лидс, Дж. Пристли по просьбе одного из знакомых оставил ему глиняное корыто, которое он применял как пневматическую ванну в своих опытах по изучению состава воздуха и которое, иронически замечает Дж. Пристли, «ничем не отличалось от корыт, в которых прачки стирают белье». В 1772 г. Дж. Пристли заменил в пневматической ванне воду ртутью, что позволило ему впервые получить в чистом виде и изучить растворимые в воде газы: «солянокислый воздух» (хлороводород HCl) и «летучий щелочной воздух» — бесцветный газ с удушливым резким запахом. Это был аммиак, который он получил при нагревании хлорида аммония:



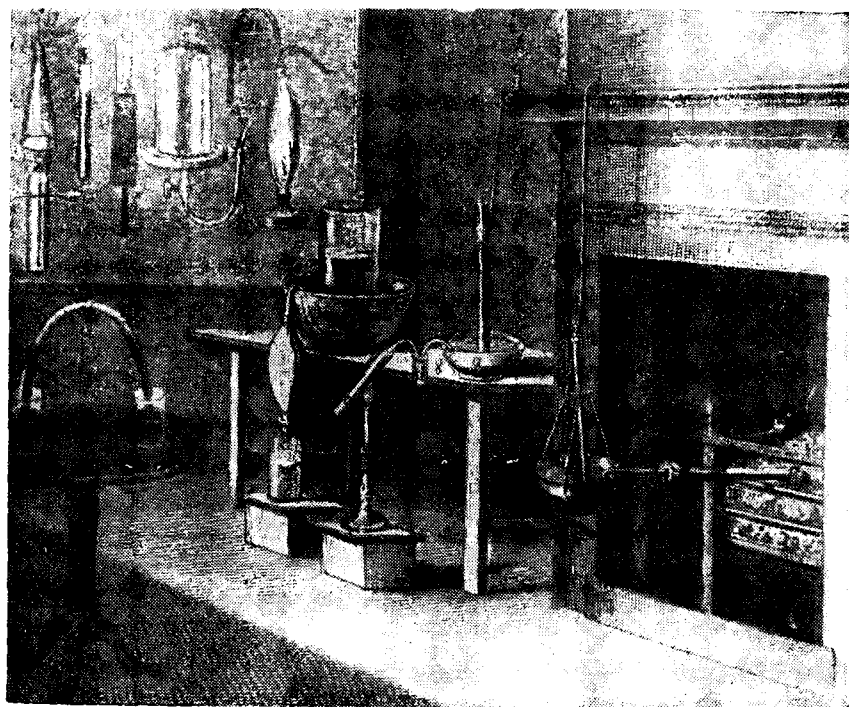
«Золотая россыпь, открытая Пристли, была... ртутная ванна, — писал В. Оствальд. — Один шаг вперед в технической стороне дела — замена воды ртутью — вот ключ к большинству открытий Пристли»¹. Дж. Пристли наблюдал, что если через

¹ Оствальд В. История электрохимии. СПб., 1911, с. 34—35.

аммиак пропускать электрическую искру, то объем его резко увеличивается. В 1785 г. К. Л. Бертолле установил, что это объясняется разложением аммиака на азот и водород. Дж. Пристли наблюдал, что при взаимодействии двух резко пахнущих газов (HCl и NH_3) образуется белый порошок без запаха (NH_4Cl). В 1775 г. Дж. Пристли получил оксид SO_2 , а в 1796 г. — CO , который принял за чистый флогистон,

ОТКРЫТИЕ «ОГНЕННОГО ВОЗДУХА» (КИСЛОРОДА)

В 1774 г. Дж. Пристли провел опыты с оксидом ртути (HgO) и суриком (Pb_3O_4). Маленькую пробирку с небольшим количеством красного порошка HgO он опустил открытым концом в ртуть и нагревал вещество сверху при помощи двояковыпуклой линзы. Дж. Пристли так описывает свой знаменитый опыт: «Достав линзу с диаметром 2 дюйма, с фокусным расстоянием 20 дюймов, я начал исследовать с ее помощью, какой род воздуха выделяется из разнообразнейших веществ, естественных и искусственно приготовленных. После ряда других опытов 1 августа 1774 г. я попытался извлечь воздух из кальцини-



Аппараты Пристли для исследования газов.

рованной ртути и нашел, что воздух легко может быть изгнан из нее посредством линзы. Этот воздух не поглощался водой. Каково же было мое изумление, когда я обнаружил, что свеча горит в этом воздухе необычайно ярким пламенем. Тщетно пытался я найти объяснение этому явлению... Но ничто, что я делал до сих пор, меня так не удивило и не дало такого удовлетворения¹.

Почему это открытие вызвало у Дж. Пристли такое удивление? Убеденный сторонник учения о флогистоне, он рассматривал оксид ртути как простое вещество, образованное при нагревании ртути в воздухе и, следовательно, лишенное флогистона. Поэтому выделение «дефлогистированного воздуха» из HgO при нагревании казалось ему просто невозможным. Вот почему он был «так далек от понимания того, что в действительности получил». Для Дж. Пристли новый газ — атмосферный воздух, лишенный флогистона. Степень его флогистикации была равна одной четверти или одной пятой флогистикации обычного воздуха. В 1775 г. он описал те свойства, которые отличают «новый воздух» от «другого газа» — оксида азота N_2O .

Открыв в августе 1774 г. кислород, Дж. Пристли, однако, не имел ясного представления о его истинной природе. «Я откровенно признаюсь, — писал он, — что в начале опытов, о которых говорится в этой части (первым описывается опыт с окисью ртути. — Ю. С.), я был так далек от того, чтобы образовать какую-нибудь гипотезу, которая привела бы к открытиям, которые я сделал, что они показались бы мне невероятными, если бы мне о них сказали»².

Дж. Р. Партингтон указал на один из опытов, который до этого не привлекал большого внимания историков химии. Речь идет об установлении Дж. Пристли факта увеличения массы металлов при их обжиге. Говоря о некоторых опытах, поставленных в 1773 г. и в начале 1774 г., он писал: «То, что известные металлы содержат воздух в том или другом виде и что этот воздух содействует добавочному весу извести, сверх веса металлов, из которых они сделаны, было наблюдаемо д-ром Гейлсом. Я также нашел, что вес не прибавился, не потерялся при кальцинации олова в закрытом стеклянном сосуде»³.

Одновременно с Дж. Пристли в области пневматической химии работал К. Шееле, который писал: «Исследования воздуха являются в настоящее время важнейшим предметом химии. Этот упругий флюид обладает многими особыми свойствами, изучение которых способствует новым открытиям. Удивитель-

¹ Partington J. R. The Discovery of Oxygen. — J. Chem. Educ., 1962, v. 39, N 3, p. 124.

² Там же.

³ Там же.

ный огонь, этот продукт химии, показывает нам, что без воздуха он не может производиться...»¹. В 1774 г. К. Шееле, действуя на черную магнезию (пирролизит, MnO_2) соляной кислотой при нагревании, получил «дефлогистированную соляную кислоту» (хлор), а в 1775 г. — мышьяковистый водород.

В «Химическом трактате о воздухе и огне», опубликованном в 1777 г., К. Шееле изложил результаты своих опытов, проведенных в 1770—1773 гг. Из этой работы видно, что К. Шееле несколько раньше Дж. Пристли получил и описал свойства «огненного воздуха» (кислорода). К. Шееле получал кислород различными путями: нагреванием селитры, нитрата магния, перегонкой смеси селитры с серной кислотой.

«Огненный воздух», — писал К. Шееле, — есть тот самый, посредством которого поддерживается циркуляция крови и соков у животных и растений... Я склонен думать, что «огненный воздух» состоит из кислой тонкой материи, соединенной с флогистоном, и, вероятно, что все кислоты получили свое начало от «огненного воздуха»².

К. Шееле объяснял полученные им результаты предположением, что теплота — соединение «огненного воздуха» (кислорода) и флогистона. Следовательно, он так же, как и М. В. Ломоносов, и Г. Кавендиш, отождествлял флогистон с водородом и думал, что при сжигании водорода в воздухе (при соединении водорода и огненного воздуха) образуется теплота³.

В 1775 г. Т. Бергман опубликовал статью об открытии К. Шееле «огненного воздуха» и о его теории. «Мы уже раньше отмечали, — писал Т. Бергман, — большую силу, с которой «чистый (огненный) воздух» удаляет флогистон из железа и меди. Азотная кислота имеет также большое сродство к этому элементу... Эти явления приписываются переселению флогистона из кислоты в воздух и легко объясняются тем, что так хорошо было доказано опытами г-на Шееле, что теплота — не что иное, как флогистон, тесно соединенный с чистым воздухом, в комбинации которых порождается полученное тело [и происходит] уменьшение прежде занимаемого объема»⁴.

Статья Т. Бергмана, в которой излагались основные результаты исследования К. Шееле, была опубликована в 1775 г. Следовательно, Т. Бергман сообщил об открытии К. Шееле кислорода по крайней мере на три месяца раньше открытия Пристли. Хотя обычно и говорят, что К. Шееле опоздал с пуб-

¹ Scheele K. Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. Upsala und Leipzig, 1777; цит. по кн.: Ostwald's Klassiker. Leipzig, N 58, 1894.

² Ostwald's Klassiker. Leipzig, 1894, N 58, S. 87.

³ К. Шееле не наблюдал появления воды в результате этой реакции ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$. — Ю. С.), потому что проводил реакцию в открытом сосуде.

⁴ Partington J. R. The Discovery of Oxygen. — J. Chem. Educ., 1962, v. 39, N 3, p. 125.

ликацией своей статьи по сравнению с Дж. Пристли примерно на два года, статья Т. Бергмана восстанавливает дату его открытия, сделанного по крайней мере не позднее открытия Пристли.

Приведем здесь выдержку из малоизвестного предисловия Т. Бергмана к книге К. Шееле «Химический трактат о воздухе и огне». «Химия учит, — писал Т. Бергман, — что упругая среда, которая окружает Землю, во все времена и во всех местах имеет единый состав, включающий три различных вещества, а именно хороший воздух (кислород. — Ю. С.), испорченный «мефитический воздух» (азот. — Ю. С.) и эфирную кислоту (углекислый газ. — Ю. С.). Первый Пристли назвал, не то что не правильно, но с натяжкой, «дефлогистированным воздухом», Шееле — «огненным воздухом», поскольку он один поддерживает огонь, в то время как два других гасят его... Я повторил, с различными изменениями, основные опыты, на которых он (Шееле) основывал свои заключения, и нашел их совершенно правильными. Тепло, огонь и свет имеют в основном одни и те же составные элементы: хороший воздух и флогистон... Из видов известных теперь веществ хороший воздух является наиболее эффективным для удаления флогистона, который, как видно, представляет собой настоящее элементарное вещество, входящее в состав многих материй. Поэтому я и поместил хороший воздух наверху, над флогистоном, в моей новой таблице средств... В заключение я должен сказать, что этот замечательный труд (К. Шееле. — Ю. С.) был закончен два года тому назад (т. е. в 1775 г. — Ю. С.), несмотря на то, что по различным причинам, о которых излишне упоминать здесь, опубликован только теперь (т. е. в 1775 г. — Ю. С.). Следовательно, случилось так, что Пристли, не зная труда Шееле, ранее описал различные новые свойства, относящиеся к воздуху. Однако мы видим, что они отличного рода и представлены в иной связи»¹.

ОТКРЫТИЕ «МЕФИТИЧЕСКОГО ВОЗДУХА» (АЗОТА)

Дж. Пристли хотя и получил кислород, но он не понял его роли в процессах кальцинации металлов. Как сторонник учения о флогистоне, он глубоко ошибался, принимая кислород за воздух, от которого оксид HgO отнял флогистон (как и следовало по системе Штала), превратившись в металл. Но при этом процессе не весь «воздух» лишается флогистона, часть его остается в соединении. Эта часть «флогистированного воздуха» (азот), прочно удерживающая флогистон, также была известна Дж. Пристли. В 1772 г. он провел серию опытов, которые за-

¹ Цит. по ст.: Partington J. R. The Discovery of Oxygen. — J. Chem. Educ., 1962, v. 39, p. 125.

вершились открытием «флогистированного воздуха»¹. В архиве Г. Кавендиша после его смерти были найдены записи, из которых видно, что он еще до 1772 г. знал о существовании азота. Пропустив обычный воздух над раскаленным углем и поглотив едкой щелочью образовавшийся углекислый газ, Г. Кавендиш получил «вид воздуха», который был несколько легче обычного воздуха и так же, как и углекислый газ, не поддерживал горения. Он назвал его «мефитическим² воздухом». Ученый не опубликовал этой работы. Но в том же 1772 г. стало известно исследование Д. Резерфорда³ «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе» (выполненное под руководством Дж. Блэка). Д. Резерфорд изолировал и описал «испорченный воздух» (азот) как воздух, насыщенный флогистоном.

В 1783 г. в статье «О новом эвдиометре»⁴ Г. Кавендиш дал ответы на два поставленных им самим вопроса: постоянен ли атмосферный воздух по своему составу? Если да, то каков его состав? Он проделал несколько тысяч опытов и исследовал много проб воздуха из самых различных районов Англии. На первый вопрос Г. Кавендиш ответил положительно. Затем он нашел, что воздух по объему содержит 20,83 % «горючего воздуха» (кислорода). На долю «флогистированного воздуха» (азота) приходилось 79,17 %. Опыты Г. Кавендиша отличались большой точностью (по современным данным, O_2 —20,93 %, N_2 —78,10 %). Логическим продолжением этого исследования являлась статья Г. Кавендиша «Опыты над воздухом», опубликованная в 1784 г.

К концу 1783 г. Г. Кавендиш закончил свои опыты и установил, что следы азотной кислоты в воде, образовавшейся после взрыва смеси водорода с кислородом, появляются потому, что в кислороде была примесь азота. В 1785 г., пропуская электрические разряды через воздух, он нашел, что чистые азот и кислород дают при этом чистую азотную кислоту (оксид азота NO_2). Так впервые в лабораторных условиях под действием электрического разряда было осуществлено химическое взаимодействие двух основных газов атмосферы. Потребовался, однако, длительный период развития химии, чтобы в начале XX в. осуществить получение азотной кислоты из воздуха в промышленном масштабе.

В 1788 г. Г. Кавендиш опубликовал свою последнюю рабо-

¹ Кислород, по Пристли, — дефлогистированный воздух (обыкновенный воздух — флогистон); азот — флогистированный воздух (обыкновенный воздух + флогистон).

² Слово «мефитический» (mephitic, mofette) обозначало в старину вредные «испарения» Земли, испорченный воздух.

³ Даниель Резерфорд (1749—1819) — шотландский химик.

⁴ Эвдиометр — прибор для определения количества кислорода в воздухе (измеритель доброкачества воздуха).

ту по пневматической химии, в которой рассматривал вопрос о природе флогистированной части воздуха (азот).

Взаимодействие азота и кислорода при пропускании электрического разряда через смесь этих газов впервые описал Дж. Пристли в первом томе своей книги «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха» (1774). Он нашел, что объем воздуха при этом уменьшается. Более тщательное исследование этого явления провел Г. Кавендиш. Пропуская электрическую искру в течение двух недель через смесь атмосферного воздуха с кислородом в присутствии едкого кали (при этом образуется оксид азота NO_2 , который с едким кали дает смесь нитрата и нитрита калия), он получил после поглощения избытка кислорода незначительный остаток, равный около $1/120$ взятого воздуха. Однако он не придал особого значения этому наблюдению¹.

Только через 110 лет Д. Рэлей установил разность плотностей атмосферного азота и азота, полученного химическим путем. Исследования В. Рамзая и Д. Рэрея привели к открытию аргона и других инертных газов в той самой $1/120$ части «флогистированного воздуха», которая оставалась неразложенной в опытах Кавендиша.

Итак, после работ Дж. Блэка, К. Шееле, Дж. Пристли и Г. Кавендиша выяснилось, что газы разнообразны по своей природе. Их выделение или поглощение при химических процессах послужило основой для объяснения многих превращений веществ. К концу XVIII в. в химии прочно установилось положение: без учета массы газа нельзя составить балансы химических реакций.

История химии еще не знала столь эффективной исследовательской работы. За 20 лет удалось выделить около двух десятков различных газов и изучить их физико-химические свойства, а также установить качественный и количественный состав атмосферного воздуха.

Теперь мы подошли к пониманию той ситуации, которая сложилась в химии в 70—80-е годы XVIII в. Назревали события, которые привели к революции в химии.

ГЛАВА V

КИСЛОРОДНАЯ ТЕОРИЯ

К 70—80-м годам XVIII в. быстро нарастающее количество новых химических открытий уже не укладывалось в рамках учения о флогистоне. Химические, металлургические, текстиль-

¹ Эти опыты и наблюдения Г. Кавендиша описал Г. Вильсон в книге «Жизнь Генри Кавендиша» (1851). В начале 1880-х годов В. Рамзай прочитал книгу Г. Вильсона и на полях против описания этого эксперимента заметил: «Разобраться повнимательней».

ные и военные производства нуждались в новых обобщающих теориях, правильно объясняющих процессы горения, окисления и восстановления, с которыми на каждом шагу сталкивалась техника. Эти проблемы нашли свое решение в трудах французского химика А. Л. Лавуазье¹, расцвет деятельности которого падает на 70—80-е годы XVIII в., на период, непосредственно предшествовавший Великой французской буржуазной революции.

Франция конца XVIII в. по состоянию науки была одной из передовых стран мира. В этой стране было осуществлено издание крупнейшего коллективного труда — знаменитой «Энциклопедии», представляющей собой сводку научных и философских знаний того времени. Редактором «Энциклопедии» был Д. Дидро, который в одной из своих статей утверждал, что «химия — подражательница и соперница природы, ее предмет почти столь же обширен, как у самой природы»². Сотрудниками «Энциклопедии» были Ф. Вольтер, Ш. Монтескье, Г. Мабли, К. Гельвеций, П. Гольбах³. «Энциклопедия» стала могучим средством распространения достижений науки. Авторы «Энциклопедии» не признавали никаких авторитетов. «Религия, понимание природы, общество, государственный строй, — писал Ф. Энгельс, — все было подвергнуто самой беспощадной критике; все должно было предстать перед судом разума»⁴.

Виднейшие ученые пытались объяснить происходящие в природе явления с материалистической точки зрения. Правда, этот материализм был преимущественно механистическим, лишенным идеи движения и связи вещей. В трудах французских философов-материалистов второй половины XVIII в. звучит отказ от метафизического понимания природы, характерного для XVII в.

В 1760—1770 гг. во Франции наблюдался подъем химической и металлургической промышленности. В связи с этим значительно повысился интерес к естественным наукам. С 1761 г. во Франции стала выходить многотомная техническая энциклопедия «Описание искусств и ремесел», которая состояла из ряда обобщающих монографий по химической технологии и металлургии. Осуществляется тесное сотрудничество ученых в

¹ Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794) родился в Париже, окончил юридический факультет Парижского университета (1764). В 1768 г. избран адъюнктом, а в 1772 г. — действительным членом Парижской Академии наук.

² Дидро Д. Собр. соч. М.—Л., 1935, т. 1, с. 73.

³ Поль-Анри Гольбах (1723—1789) — французский философ-просветитель; перевел в 1752—1766 гг. на французский язык химические сочинения И. Кункеля, И. Г. Валлернуса, Х. Э. Геллерта, И. Ф. Генкеля, Г. Э. Штала, а также избранные статьи из «Трудов» Стокгольмской и Упсальской Академий наук. В 1770 г. он издал свой основной труд «Система природы».

⁴ Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 16.

области теоретической и прикладной химии — многие ученые занимались решением научно-технических вопросов. Если промышленное богатство является результатом практического приложения научных знаний, следовательно, наука «определяет живую силу нации», — эта мысль отчетливо звучала в выступлениях французских ученых конца XVIII в. «Индустрия, — утверждал А. Л. Лавуазье, — это жизнь цивилизованного государства. Нельзя рассчитывать на успех индустрии, если не совершенствовать непрерывно математические, физические и химические науки... Все части наук и ремесел связаны. Это одна армия, имеющая один фронт»¹.

В 1775 г. Парижская Академия наук объявила премию за изобретение процесса, посредством которого хлорид натрия, в изобилии встречающийся в природе, можно было бы превращать в соду (Na_2CO_3), необходимую для производства стекла и мыла. Эта задача была решена французским химиком-технологом и инженером Николя Лебланом (1742—1806). В 1787—1789 гг. он разработал промышленный способ получения соды из поваренной соли. При действии серной кислоты на поваренную соль он получил глауберову соль, которую затем прокаливал в пламенной печи вместе с углем и известняком. В результате получался сплав, из которого водой извлекали соду. Первый завод по производству соды по способу Леблана был построен в Сен-Дени, близ Парижа, в 1791 г.

Практическое значение способа Леблана трудно переоценить. По словам Ж. Б. Дюма, «открытие искусственной соды есть одно из наиболее значительных благодеяний, если не самое значительное, среди тех, которые новая наука дала человечеству»².

ИССЛЕДОВАНИЯ АНТУАНА ЛАВУАЗЬЕ

Свои химические исследования А. Лавуазье начал в конце 60-х годов XVIII в. В этот период в химии наблюдалось небывалое оживление. Химики-пневматики делали одно открытие за другим; скрупулезные аналитики снабжали химию точными данными количественных исследований.

В первых своих работах А. Лавуазье выступал сторонником учения о флогистоне. Однако его критический ум не был в плену каких-либо устоявшихся принципов, а сознательное использование количественных исследований довольно скоро заставило его усомниться во многих утверждениях основателя флоги-

¹ Цит. по кн.: Старосельская-Никитина О. А. Очерки по истории науки и техники периода французской буржуазной революции. М., 1946.

² Цит. по кн.: Раскин Н. М. Н. Леблан. М. — Л., 1937, с. 125.

стонного учения Г. Штала¹. Он следовал за своим учителем Г. Ф. Руэлем², который весьма скептически относился к излишним увлечениям умозрительными теориями и старался строить свои выводы, основываясь лишь на фактах, наблюдаемых непосредственно на опыте.

Публичные лекции по химии, которые Г. Руэль читал в Париже, в Королевском ботаническом саду, оказали сильное влияние на его современников. На лекции Г. Руэля, сопровождаемые интересными опытами, собирался весь цвет парижской интеллигенции; посещали их и иностранные ученые. Сейчас нет возможности в полной мере оценить значение лекций и опытов Г. Руэля, но, несомненно, оно было велико и распространялось далеко за пределы Парижа.

А. Лавуазье, как и Г. Руэль, ограничивал себя (на современном ему этапе развития химии) рамками опытных данных, но в противоположность своему учителю он перешел от качественного эксперимента к количественному. На вопрос, каким наиболее важным свойством обладает вещество, А. Лавуазье отвечал: масса вещества и ее сохранение. Он глубоко верил в эту истину, и именно она помогла ему совершить революцию в химии.

Представления о сохранении массы материи и количества движения в 40—60-е годы XVIII в. получили обобщение в трудах М. В. Ломоносова. В 1748 г. он писал Л. Эйлеру: «Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается от чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется какому-либо телу, столько же теряется у другого, сколько часов я затрачиваю



А. Л. Лавуазье.

¹ См.: Лавуазье А. Л. Предварительное рассуждение из «Начального курса химии»/Пер. Т. В. Волковой, под ред. проф. С. А. Погодина. — Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 5, с. 360—361.

² Гийом Франсуа Руэль (1703—1770) — французский химик, профессор Парижского ботанического сада, член Парижской Академии наук. Учениками Руэля были А. Лавуазье, Ж. Пруст, Н. Леблан. В 1745 г. выполнил важное исследование состава солей — продуктов соединения кислот с основаниями. Он подразделил соли на нейтральные, основные и кислые.

на сон, столько же отнимаю от бодрствования, и т. д. Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения»¹.

М. В. Ломоносов придавал большое значение закону сохранения, применяя его и к массе материи (вещества), и к движению (зарождение закона сохранения энергии), притом «для всех перемен, в натуре случающихся».

К концу XVIII в. количественные методы исследования привели химиков к очень важному выводу о том, что ни теплота, ни свет, ни другие подобные агенты не увеличивают и не уменьшают массы вещества. Какие бы бесчисленные изменения ни претерпевали простые и сложные вещества в процессе как естественных, так и искусственных лабораторных воздействий, природа и масса химических элементов остаются неизменными. Это фундаментальное положение становится основой дальнейших количественных химических исследований. В это время принцип сохранения массы широко применялся в практике количественного анализа, хотя как один из основных законов природы он был осмыслен значительно позднее. В руководствах по химии и физике XVIII в. и первой половины XIX в. этот закон упоминался редко. Однако уже в конце XVIII в. в химических исследованиях появилась тенденция приводить данные о массе веществ, исходных и полученных в результате химических превращений.

Сознательное экспериментальное приложение принципа сохранения массы к решению фундаментальных вопросов химии — одна из выдающихся заслуг А. Лавуазье. Масса вещества до реакции должна быть равна массе после реакции. Если равенства на опыте не соблюдалось, то это было связано либо с неточностью прибора, либо с недостатком метода работы, способствовавшим потере части вещества (в виде бесцветного, невидимого, но весомого газа), либо, наоборот, с неучтенной экспериментатором прибылью вещества. В 1766 г. А. Лавуазье писал: «Весы — это верный способ испытания, который химиков не обманывает. Определение веса исходных веществ и продуктов до и после опытов — основа всего надежного и точного, что может быть сделано в химии»².

В статье «О природе воды и об опытах, при помощи которых полагали доказанной возможность превращения ее в землю» (1770) А. Лавуазье показал прекрасный образец точного для того времени взвешивания продуктов реакции и анализа явлений, основанного на законе сохранения массы. Речь шла о длительном споре относительно существования или несуществования предела превращаемости материи. Проблема связа-

¹ Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1952, т. 3, с. 383.

² Погодин С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 5, с. 344.

на была с уточнением и окончательным утверждением понятий о простом теле и химическом элементе. В течение тысячелетий господствовало мнение, что вода — это простой элемент. «Вода есть первичная материя всех тел Вселенной, которая, высыхая от жары и воздуха, становится землей»¹ — такова была точка зрения ученых, которая господствовала до 70-х годов XVIII в.

В своей работе А. Лавуазье неопровержимо доказал, что вода ни при каких условиях не превращается в землю, т. е. опроверг то, во что так долго верили многие ученые (И. Ван Гельмонт, Р. Бойль и др.). Основываясь на том, что при выпаривании воды выпадает осадок, они считали, что вода превращается в землю. Р. Бойль, например, в 1666 г. нашел, что при повторных перегонках дистиллированной воды в стеклянном сосуде, если испарить воду досуха, действительно всегда получается белое порошкообразное вещество. Опровергнуть это традиционное мнение мог только точный эксперимент, который и был сделан А. Лавуазье. Чтобы выполнить этот опыт, он заказал специальный стеклянный сосуд («пеликан») для продолжительного кипячения воды без потери пара; ему изготовили большие точные весы для взвешивания всего аппарата. ●

5 фунтов 6 унций дождевой воды он нагревал в герметически закрытом «пеликане» в течение 101 дня (с 24 октября 1768 г. по 1 февраля 1769 г.). До и после опыта А. Лавуазье взвешивал прибор с водой; оказалось, что его масса не изменилась. Выпарив воду, А. Лавуазье получил 20,4 грана землистого остатка². Высушенный «пеликан» потерял 17,4 грана. На основе этих данных А. Лавуазье пришел к выводу, что вода не превращается в землю, а что осадок при ее выпаривании образуется в результате растворения стекла сосуда, в котором кипятили воду. Общий вывод из этой работы А. Лавуазье сформулировал так: «...земля, которую Бойль, Халлер и Маргграф получили из воды, представляла собой не что иное, как стекло, выделившееся обратно при выпаривании, так что опыты, на которых основывались эти физики, будучи далеки от того, чтобы доказать возможность превращения воды в землю, заставляют, скорее, думать, что она остается неизменной».

Одновременно с А. Лавуазье ту же задачу о непревращаемости воды в землю разрешил в Швеции К. Шееле, но он не сделал из своего открытия широкого научного обобщения и, что особенно характерно, не связал своего эксперимента со взвешиванием. К. Шееле просто качественно констатировал, что в воде, подвергавшейся кипячению в стеклянной посуде, по-

¹ Вальден П. И. Теории растворов в их исторической последовательности. Пг., 1921, с. 9.

² Многие успехи экспериментальных исследований А. Лавуазье были обусловлены усовершенствованием измерительных приборов. Он восхищался достигнутой им точностью: от 0,5 до 1,0 грана (1 гран=64,8 мг).

является щелочь и небольшое количество мельчайших частиц кремнезема. Зная материалы, из которых изготавливается стекло, легко было прийти к заключению, что «земля», появлявшаяся в воде, «происходит» именно из стекла.

Результаты опыта А. Лавуазье, доказывающие, что вода не может превращаться в землю, сделали сомнительным и предположение о том, что простые тела, являющиеся самобытными индивидами, могут превращаться друг в друга.

Одна из самых актуальных проблем химии того времени — проблема горения, восстановления и окисления металлов — привлекла внимание А. Лавуазье. 20 февраля 1772 г. он сделал в своем лабораторном журнале программную запись: «Я поставил перед собой задачу все повторить с новыми предосторожностями, дабы объединить все то, что мы знаем о том воздухе, который связывается или выделяется из тел, с другими добытыми познаниями и создать теорию, которая должна вызвать революцию в физике и химии»¹. Французский ученый М. Бертло отметил, что это «вступление» А. Лавуазье — начало реформы в химии. Как развивались его исследования, приведшие к созданию кислородной теории горения и окисления, сыгравшей огромную роль в становлении химии как самостоятельной науки? Надо сказать, что революцию в химических воззрениях А. Лавуазье совершил не столько постановкой новых опытов, не в результате открытия новых реакций или изучения свойств химических соединений, а в результате последовательного применения к изучению химических явлений физических методов исследования, в частности точного взвешивания веществ, участвующих в химических превращениях. Анализ отдельных работ А. Лавуазье показал, что он постепенно переходит от уверенности в справедливости теории флогистона к сомнениям в ее состоятельности и, наконец, к убеждению в том, что эта теория совершенно ошибочна. Но эта эволюция взглядов А. Лавуазье, как и весь сложный процесс перехода от теории флогистона к кислородной теории горения, характерный для конца XVIII в., не была связана с постановкой каких-либо эффектных решающих опытов. Речь шла скорее о том, чтобы оценить всю совокупность известных фактов с принципиально иных позиций: увидеть в явлениях горения и окисления не процессы разложения (выделения флогистона), а процессы соединения различных веществ с кислородом. Аналогичные события произошли и в астрономии, когда Н. Коперник предложил объяснять всю совокупность наблюдаемых данных о движении планет не вращением Солнца вокруг Земли и планет, а, наоборот, их вращением вокруг Солнца. И как во времена Коперника, трудность восприятия учения А. Лавуазье многими его современни-

¹ Лавуазье А.-Л. Мемуары. О природе вещества... Л., 1931, с. 68—69.

ками обуславливалась необходимостью отказаться от традиционных воззрений, изменить не только понимание сущности многих химических реакций, но и все химическое воззрение.

10 сентября 1772 г. в лабораторном дневнике А. Лавуазье появляется описание опыта сжигания фосфора в герметически закрытой колбе. При этом он указывал, что намерен проверить, поглощает ли фосфор при горении воздух. В «Трактате о фосфорной кислоте и ее соединениях с различными соляными, землястыми и металлическими субстанциями» (1772) А. Лавуазье убедительно показал, что фосфорная кислота весит больше, чем исходный фосфор, что эта кислота превращается в другую форму за счет влажности воздуха и что фосфор имеет большое сходство с серой¹.

1 ноября 1772 г. А. Лавуазье подготовил краткую заметку, переданную секретарю Академии. Он писал: «Я открыл, что сера при горении вовсе не теряет в весе, а, напротив, увеличивается... То же самое можно сказать и о фосфоре, что увеличение веса происходит вследствие громадного количества воздуха, который связывается при горении и соединяется с парами. Это открытие, установленное путем опытов, которые я считаю решающими, заставило меня думать, что то, что наблюдается при горении серы и фосфора, могло иметь место у всех тел, вес которых увеличивается при горении и прокаливании, и я убедился, что увеличение веса металлов при превращении их в металлические земли происходит от той же причины»².

Мы уже отмечали, что ученые XVII в. Ж. Рей, Р. Гук, Д. Мэйю высказывали мысль об участии воздуха в процессах горения и окисления; к ней возвращались и ученые первой половины XVIII в. Так, М. В. Ломоносов (как и другие химики XVIII в.) видел некоторое родство между окислением металлов при обжиге и образованием гидрооксидов при осаждении едкими или углекислыми щелочами из растворов, полученных действием кислот на металлы³.

Казалось, напрашивался вывод о том, что в увеличении массы при обжигании основную роль играет «воздух». Для проверки наблюдаемых явлений М. В. Ломоносов поставил опыты по обжиганию металлов «в пустоте». Результаты этих опытов до нас не дошли. Можно только предполагать, что он вследствие несовершенства экспериментальной техники мог наблюдать увеличение массы и после кальцинации металлов в безвоздушном пространстве. М. В. Ломоносов пользовался одноцилиндровым поршневым бесклапанным воздушным насосом Лей-

¹ Отметим, что эксперимент, доказывающий увеличение массы фосфора при горении, был проведен до А. Лавуазье в 1740 г. А. Маргграфом.

² Лавуазье А.-Л. Мемуары. О природе вещества... Л., 1931, с. 36.

³ См.: Добротин Р. Б., Раскин Н. М. О работах Ломоносова по окислению металлов. — В кн.: Ломоносов, М. — Л., 1961, т. 5, с. 174—181.

полюда, позволявшим получать только очень небольшое разрежение: давление воздуха понижалось всего лишь до 15—20 мм рт. ст. Естественно, что нагревание в такой «пустоте» легкоокисляемых металлов (свинца, олова) сопровождалось их окислением и, следовательно, увеличением массы. Чтобы объяснить это, М. В. Ломоносов прибег к помощи ударной теории тяготения, сторонниками которой были Р. Декарт, Х. Вольф¹. По их мнению, некая тонкая материя толкает тела к центру земного шара. Разделяя эту ошибочную точку зрения, М. В. Ломоносов полагал, что, «вследствие уничтожения сцепления частиц кальцинированием, их поверхности, ранее закрытые взаимным соприкосновением, оказываются уже свободно подверженными тяготительной жидкости и потому сильнее пригнетаются к центру Земли»².

Следовательно, как в XVII в., так и в первой половине XVIII в., когда количественный метод исследования еще только утверждался, идея об участии воздуха в процессах горения и окисления не получила достаточно полного экспериментального подтверждения. Но к концу XVIII в. ситуация изменилась, и это было связано главным образом с успехами пневматической химии. В 1774 г. А. Лавуазье выпустил в свет книгу «Небольшие работы по физике и химии», содержащую, кроме обзора научных достижений в области химии газов, изложение новых представлений о процессе горения, обжигания и выводы о том, что увеличение массы олова и свинца происходит в результате присоединения части атмосферного воздуха (кислород был тогда еще неизвестен А. Лавуазье). Эту книгу он послал французским и зарубежным ученым, а также в иностранные академии наук, в том числе и в Петербургскую Академию наук. В сопроводительном письме он указывал, что своей работой он хотел привлечь внимание ученых к важной теории, по-видимому, открывающей перед химиками новые пути.

В октябре 1774 г. А. Лавуазье встретился с Дж. Пристли, который приехал в Париж. Дж. Пристли рассказал, что, нагревая оксид ртути, он получил такой воздух, в котором свеча горела гораздо лучше, чем в обыкновенном воздухе. За несколько дней до встречи с Дж. Пристли А. Лавуазье получил от К. Шееле из Упсалы письменное сообщение (30 сентября 1774 г.) о том, что при нагревании карбоната серебра выделяется в таком же количестве, как и углекислый газ, какой-то газ, в котором может гореть свеча и могут жить животные. Повторяя опыты Дж. Пристли, А. Лавуазье нагрел ртуть в закрытом сосуде. Он заметил, что при этом «исчезло» около $\frac{1}{6}$

¹ См.: Дорфман Я. Г. Закон сохранения массы при химических реакциях и физические воззрения Ломоносова. — Там же, с. 182—193.

² Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1951, т. 2, с. 191.

части воздуха, находившегося в сосуде, но ведь «исчезнуть» эта часть воздуха не могла. А. Лавуазье взвесил образовавшийся оксид ртути и убедился, что эта часть соединилась со ртутью. Далее он установил, что оставшиеся $\frac{5}{6}$ части воздуха не были способны поддерживать ни горение, ни дыхание. После этого А. Лавуазье приступил к обратному опыту. Он нагрел оксид HgO и выделил $\frac{1}{6}$ часть воздуха, смешал ее с $\frac{5}{6}$ «удушающего» газа и получил смесь, которая ничем не отличалась от первоначально взятого воздуха.

Проведенные опыты показали, что $\frac{5}{6}$ части воздуха, которым мы дышим, представляют собой удушающее вещество, не способное поддерживать дыхание животных, воспламенение и горение тел, что только $\frac{1}{6}$ часть атмосферного воздуха пригодна для дыхания, что в процессе образования оксида ртути ртуть поглощает «здоровую» часть воздуха, оставляя удушающую, что, соединяя часть воздуха, пригодную для дыхания, и часть «удушающую», можно обратно синтезировать воздух, подобный атмосферному.

Эти опыты впервые установили, что процесс окисления ртути происходит в результате соединения ее со «здоровой» частью воздуха. Результаты своих опытов А. Лавуазье изложил в докладе Академии наук 26 апреля 1775 г., а 8 августа 1775 г. он еще раз повторил доклад, в котором впервые разъяснил, что воздух состоит из двух газов: «чистого воздуха», способного поддерживать горение, дыхание и окислять металлы, и воздуха, не обладающего этими свойствами. Названия «кислород» и «азот» были даны им позднее¹. Здесь же А. Лавуазье объяснил состав «постоянного воздуха», т. е. углекислого газа, который образуется при горении кислорода с углем.

В 1775 г. появилась работа А. Лавуазье «О природе вещества, соединяющегося с металлами при их прокаливании и увеличивающего их вес». В ней он описал классический опыт, который начинается с количественного анализа воздуха с помощью металлической ртути и кончается количественным анализом HgO , регенерацией последнего и получением кислорода.

В предисловии ко второму тому «Капитала» Ф. Энгельс в 1885 г. писал: «Пристлей, как и Шееле, открыл кислород, но они не знали, что оказалось у них в руках... Лавуазье, руководствуясь этим новым фактом, ... впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистической форме стояла на голове. И если даже Лавуазье не открыл кислорода одновременно с другими и независимо от них... то все же по существу

¹ А. Лавуазье назвал сначала полученный им газ воздухом, в высшей степени поддерживающим дыхание, потом «жизненным воздухом», затем «началом окисляющим» и, наконец, дал ему название *oxygène* (кислород); другую составную часть воздуха он назвал азотом.

дела открыл кислород он, а не те двое, которые только описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали»¹.

СОЗДАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ТЕОРИИ

К концу 1770-х годов были уже все предпосылки для создания кислородной теории. В начале своей борьбы с учением о флогистоне А. Лавуазье выступал очень осторожно, ограничиваясь замечанием, что изучаемые явления могут быть объяснены и на основании новой теории. Но в 1777 г. он смело сформулировал следующие основные положения новой теории горения:

- 1) тела горят только в «чистом воздухе»;
- 2) «чистый воздух» поглощается при горении, и увеличение массы сгоревшего тела равно уменьшению массы воздуха;
- 3) металлы при прокаливании превращаются в «земли». Горющие сера или фосфор, соединяясь с «чистым воздухом» (и водой), превращаются в кислоты.

Последнее положение сыграло основную роль в создании новой теории кислот.

Так было установлено очень важное положение: увеличение массы обжигаемого металла происходит вследствие присоединения к нему определенной составной части воздуха. В статье «О присутствии воздуха в селитряной кислоте и о способах анализа и синтеза этой кислоты» (1776) А. Лавуазье показал на опыте, что селитряная кислота состоит из «селитряного воздуха» (оксида азота) и «чистейшего воздуха» (кислорода), соединение которых растворено в воде.

В работе «Общее рассмотрение природы кислот и принципов их соединения» (1777) А. Лавуазье пришел к выводу, что «в общем имеется кислотный принцип, или охугёне, который, соединяясь с некоторыми телами, превращает их в кислоты». А. Лавуазье показал, что угольная кислота получается из кислорода и углерода, серная кислота — из серы и кислорода, фосфорная кислота — из фосфора и кислорода, азотная кислота — из азота и кислорода и т. д. На основании этого он сделал общий вывод о том, что все кислоты состоят из радикала и окисляющего кислотообразующего начала — «оксигена», т. е. кислорода. Опираясь на эти наблюдения, А. Лавуазье, дал новое объяснение окислительно-восстановительным процессам.

В 1776 г. он показал, что при горении угля и алмаза образуется один и тот же газ, известный тогда под названием «фиксированный воздух» (CO_2). А. Лавуазье нашел, что этот газ

¹ Маркс К. Капитал, 1949, т. 2, с. 13—14.

состоит из угля и кислорода. В 1777 г. им было исследовано горение органических веществ и установлено, что спирт, эфир, воск образуют при сгорании также «фиксированный воздух». Количественный состав углекислого газа (28 % С и 72 % О)¹ был определен А. Лавуазье в 1781 г. Тогда же он ввел названия «кислород» и «углекислота». В следующем году ему удалось исследовать состав оксидов и показать, что один и тот же металл может соединяться с кислородом в разных пропорциях.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВОДЫ

Изучение состава воды имело огромное значение как для утверждения кислородной теории, так и для развития всего естествознания.

В 1775—1777 г. были проведены опыты (П. Маке, Дж. Пристли) по сжиганию «горючего воздуха» (т. е. водорода) в замкнутом сосуде. При этом наблюдалось появление капелек воды. Но этим наблюдениям в свое время не придали большого значения.

Спустя несколько лет Г. Кавендиш осуществил опыты по сжиганию смеси атмосферного и «горючего воздуха» в герметически закрытом сосуде (1781). На стенках сосуда каждый раз он наблюдал появление капелек воды. Один из опытов был проведен со смесью, содержащей атмосферного воздуха в 2,5 раза больше, чем «горючего воздуха». Было получено 135 гран жидкости, которая при выпаривании не дала никакого осадка.

Исследования показали, что полученная роса есть не что иное, как вода. Следовательно, весь «горючий воздух» и $\frac{1}{6}$ часть атмосферного воздуха превращаются в чистую воду².

Затем Г. Кавендиш исследовал взрывы смесей «горючего воздуха» (водорода) и «дефлогистированного воздуха» (кислорода). Эти опыты позволили ему сделать вывод, что почти весь «горючий» и весь «дефлогистированный воздух» при этом превращаются в чистую воду. Г. Кавендиш, как убежденный сторонник флогистонного учения, неправильно истолковал результат своего опыта и, что теперь кажется особенно удивительным, даже не понял, что вода состоит из водорода и кислорода. Он рассматривал воду как элементарное вещество.

Первым, кто высказал мысль, что вода не простой «элемент», а состоит из «чистого воздуха» (кислорода) и «горючего воздуха» (водорода), был знаменитый изобретатель паровой

¹ Современные данные: 27,27 % С и 72,73 % О.

² О результатах своих опытов Г. Кавендиш сообщил Королевскому обществу лишь в январе 1784 г.

машины Джемс Уатт¹. В письме к Дж. Блэку от 21 апреля 1783 г. он сообщал: «Когда совершенно сухой горючий воздух² и совершенно сухой дефлогистированный воздух сжигаются посредством электрической искры в закрытом стеклянном сосуде, то, по остывании сосуда, находят воду, приставшую к сосуду, в количестве, равном или почти равном, весу всего воздуха... Не вправе ли мы отсюда заключить, что вода состоит из дефлогистированного и горючего воздуха, или флогистона»³.

Так впервые была высказана идея о том, что вода — *сложное тело*.

14 декабря 1783 г. Дж. Пристли писал Д. Бэнксу:

«...Мысль о том, что вода состоит из чистого воздуха и флогистона (горючего воздуха. — Ю. С.), высказал впервые Уатт. Вы найдете изложение этой мысли в письме, адресованном мне и которое я переслал в Королевское общество...»⁴.

Казалось бы, все факты были налицо и можно было сделать вывод об истинном составе воды, ибо масса получаемой воды в точности была равна общей массе исходных газов. Но Кавендиш, Пристли, Уатт были в плену ошибочной флогистонной теории. Они не знали истинной природы «горючего» и «дефлогистированного» газов. Они отождествляли «горючий воздух» с флогистоном. Таким образом, к 1783 г. в рамках флогистонной теории вода трактовалась как сложное тело, образованное «дефлогистированным воздухом» и флогистоном.

25 июня 1783 г. А. Лавуазье сообщил на своем опыте по сжиганию водорода в кислороде на заседании Парижской Академии наук, которая поручила специальной комиссии проверить эти опыты. В результате было получено из газообразных водорода и кислорода 45 гран чистой воды.

В конце 1783 г. А. Лавуазье изложил результаты своих опытов в статье «Мемуар, в котором поставлена задача доказать, что вода не есть вовсе простое тело, элемент в буквальном смысле этого слова, но что она может быть разложена и вновь воссоединена». Основной вывод работы гласил: «Вода отнюдь не является простым веществом, она полным своим весом состоит из горючего воздуха и живительного воздуха»⁵. А. Лавуазье установил, что на 12 объемов «живительного воздуха»

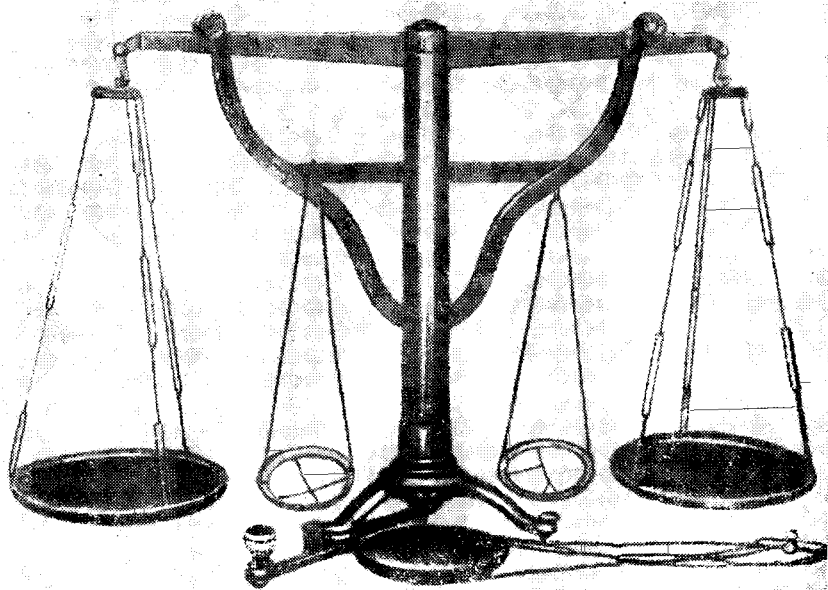
¹ Джемс Уатт (1736—1819) — английский ученый и изобретатель. Изучил свойства водяного пара и зависимость температуры насыщенного пара от давления. В 1784 г. получил патент на изобретение универсального парового двигателя.

² Д. Уатт и Г. Кавендиш считали, что «горючий воздух» — это флогистон.

³ Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 165—166.

⁴ Edelstein S. M. Priestley settles the Water controversy. — *Chymia*, v. 1. Philadelphia, 1948, p. 123.

⁵ Дорфман Я. Г. Лавуазье. М. — Л., 1948, с. 227.



Весы Лавуазье.

(т. е. кислорода) приходилось 22,9 объема «горючего воздуха» (т. е. водорода).

«После того как вода была искусственно сложена, надо было ее разложить», — так сам А. Лавуазье сформулировал программу дальнейших исследований. Неожиданно исследования в этом направлении приобрели большое практическое значение.

5 июня 1783 г. братья Ж. М. и Ж. Э. Монгольфье совершили полет на воздушном шаре, наполненном воздухом. Парижская Академия наук проявила к этому большой интерес и организовала (2 июля 1783 г.) комиссию для «усовершенствования аэростатических машин»; секретарем комиссии был назначен А. Лавуазье. В том же году, 27 августа, в Париже состоялся первый полет наполненного водородом воздушного шара. Для наполнения шара требовалось большое количество водорода. Известный тогда способ получения водорода действием разбавленной серной кислоты на железо был, однако, очень дорогим. В связи с необходимостью изыскания более дешевого способа получения больших количеств водорода для наполнения аэростатов А. Лавуазье и Ж. Менье¹ зимой 1783/84 г. про-

¹ Жан Батист Мари Менье (1754—1793) — французский военный инженер, с 1784 г. член Парижской Академии наук, с 1792 г. генерал революционной армии; убит в бою в 1793 г.

вели несколько опытов с целью получения водорода из воды. В докладе Парижской Академии наук 21 апреля 1784 г. А. Лавуазье и Ж. Менье описали опыт разложения воды железом при высокой температуре. Установка состояла из ружейного ствола, соединенного с прибором для получения водяных паров и с приемником для образующихся газов. При пропускании через нагретый докрасна ствол вода целиком разлагалась и в приемнике под колоколом собирался водород. В так называемом «идеальном эксперименте» 100 гран воды в парообразном состоянии протекало через стеклянную трубку, содержащую 274 грана железа. В результате было получено 15 гран (0,795 г) «горючего воздуха», а железо (магнетит Fe_3O_4) стало весить 85 гран (4,505 г).

В феврале 1785 г. А. Лавуазье и Ж. Менье, завершив опыты по разложению и синтезу воды, установили, что вода содержит 15 вес. % водорода и 85 вес. % кислорода (современные данные: 11,1 % H и 88,9 % O).

В статье «О синтезе и анализе воды» А. Лавуазье писал: «Но так как в физике не менее верно, чем в геометрии, положение: целое равно сумме своих частей, мы полагаем правильным сделать заключение, что вес воды должен быть равен сумме весов двух воздушных, которые послужили для ее образования, так как, согласно нашим опытам, из них получается только чистая вода без какого-либо остатка». Следовательно, как показал А. Лавуазье, вода, кроме кислорода, который является одним из ее начал, содержит другое начало, которое характерно для воды и также является ее составным радикалом. В 1787 г. по предложению Л. Гитона де Морво для этого начала — «горючего воздуха» — было введено название «водород» (*hydrogène* — рождающий воду).

Итак, в 1785 г. было окончательно установлено, что два газообразных вещества при взаимодействии образуют *жидкость*¹; это было великим открытием, которым ознаменовался конец XVIII в.

Был установлен состав самого распространенного на земле химического соединения.

После установления состава воды А. Лавуазье окончательно выясняет главенствующую роль кислорода в своей системе, а в 1783 г., наконец, решительно выступает против теории флогистона в трактате «Размышления о флогистоне», опубликованном лишь в 1786 г. «Химики сделали из флогистона смутное начало, которое не определено в точной мере и которое поэтому пригодно для любых объяснений, в какие его хотят ввести... Моя задача, — писал А. Лавуазье, — была развить в

¹ В 1786 г. швейцарский ученый Ж. Делюк писал, что «менее чем шесть лет тому назад любого, кто предположил бы, что вода может существовать в виде воздуха, сочли бы фантазером».

этом мемуаре теорию горения, опубликованную мной в 1777 г., показать, что флогистон Штала — воображаемое вещество, присутствие которого он без всяких к тому оснований допустил в металле, в сере, в фосфоре, во всех горючих телах. Все явления горения и обжига объясняются гораздо проще и легче без флогистона, чем с его помощью. Я не жду, что мои взгляды будут сразу приняты. Человеческий ум привыкает видеть вещи определенным образом, и те, кто в течение части своего жизненного пути рассматривал природу с известной точки зрения, обращаются лишь с трудом к новым представлениям. Итак, дело времени — подтвердить или опровергнуть выставленные мною мнения»¹.

Распространив свою кислородную теорию и методы исследования на вещества растительного и животного происхождения, А. Лавуазье подготовил основу для возникновения органической химии как науки. Он в 1783—1784 гг. впервые провел количественный анализ органических соединений и установил, что основными частями растительных тел являются водород, кислород и углерод и что нет растительных тел, которые могут существовать без них. Животное тело состоит примерно из тех же элементов, что и продукты разложения растений, с той лишь разницей, что они содержат большее количество водорода и азота.

В 1787 г. вышла книга «Система химической номенклатуры», разработанная Гитоном де Морво, Лавуазье, Бертолле и Фуркруа. Книга содержит предложения о преобразовании химической номенклатуры и символики, таблицы новых и прежних названий и химических знаков. К книге приложена новая система химических знаков, предложенная Ж. А. Ассенфранцем² и П. О. Аде³. Переводы книги опубликованы в Лондоне (1788), США (1791) и Вене (1793).

В 1789 г. А. Лавуазье завершил разработку кислородной системы, а весной этого же года опубликовал знаменитый «Начальный учебник химии». Мысль написать руководство по химии по новой системе возникла у А. Лавуазье еще в 1778 г. Непосредственно к подготовке плана и материала книги А. Лавуазье приступил в 1780/81 г.; но только в 1788 г., когда ученый завершил экспериментальное обоснование кислородной теории, он имел в своем распоряжении все материалы для написания классического руководства «Начальный учебник химии, изложенный в новом порядке согласно современным открытиям», который вышел в свет в марте 1789 г. Тираж (2000 экз.) быстро разошелся. В том же году вышло второе

¹ Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 209—210.

² Жан Анри Ассенфранц (1755—1827) — французский химик и горный инженер.

³ Пьер Огюст Аде (1763—1834) — французский химик и врач.

издание в трех томах. В третий том вошла книга «Химическая номенклатура», опубликованная в 1787 г.

«Начальный учебник химии» состоит из трех частей:

1. Образование и разложение газов, горение простых тел и получение кислот.

2. Соединения кислот с основаниями и образование средних солей.

3. Описание химических приборов и практических приемов.

В предисловии А. Лавуазье писал: «Каждая физическая наука необходимо состоит из ряда фактов, образующих науку, представлений, их обобщающих, и слов, их выражающих. Слово должно рождать представление, представление должно изображать факт, это три оттиска одной и той же печати»¹.

В своей книге А. Лавуазье наиболее четко сформулировал закон сохранения вещества и закон сохранения элементов при химических реакциях:

«Ничто не творится ни в искусственных, ни в природных процессах, и можно принять в качестве принципа, что во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта, что качество и количество начал (т. е. элементов. — Ю. С.) остаются теми же самыми, что происходят лишь перемены, видоизменения. На этом принципе основано все искусство экспериментирования в химии. Необходимо предполагать существование настоящего равенства, или одинаковости, между составными началами исследуемых тел и началами, извлеченными из них посредством анализа»². Так было положено начало химической алгебре: закон о равенстве масс до и после реакции позволял писать уравнения химических реакций.

В первой части учебника А. Лавуазье описал определение состава воздуха и опыты соединения серы, фосфора и углерода с кислородом. Далее изложена кислородная теория горения. Вторая часть содержит учение о солях и описание важнейших химических соединений.

А. Лавуазье приводит названия и состав неорганических кислот³: азотистой, азотной, соляной, мышьяковой, сернистой, серной, плавиковой, вольфрамовой, фосфористой, фосфорной, боровой, борной, молибденовой.

При рассмотрении действия кислорода на металлы А. Лавуазье вводит название «окиси» вместо металлических «земель». Затем разбирает анализ и синтез воды, а также описывает свойства водорода и солеводородных оснований. В заключение

¹ Цит. по ст.: Погодин С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, с. 359.

² Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 222.

³ А. Лавуазье и его последователи называли кислотами ангидриды кислот.

автор останавливается на свойствах металлов. А. Лавуазье опроверг вековую иллюзию о сложности металлов. Он первый определил металлы как простые вещества.

А. Лавуазье придавал исключительное значение развитию научного приборостроения. Изобретенная им и построенная новая аппаратура обеспечила постановку и успех новых опытов. Она дала высокую для своего времени точность экспериментальных результатов. Не случайно поэтому третью часть своего учебника он посвятил описанию приборов (весов, газометра, калориметра) и практических операций (механических и химических, например, перегонки, сжигания, плавления, возгонки и др.).

В учебнике приведен первый список простых веществ¹, в который А. Лавуазье включил свет и теплород, три газа (кислород, азот и водород), шесть неметаллов, семнадцать металлов и пять «земель»², которые, по мнению А. Лавуазье, «вскоре перестанут причисляться к числу простых веществ». Их инертность к кислороду позволила А. Лавуазье сделать заключение, что эти «земли» можно рассматривать как оксиды металлов³.

Смелое по тому времени предположение ученого было впоследствии подтверждено разложением «земель» на их составные части. А. Лавуазье придерживался определения химического элемента, которое дал П. Макер. В книге «Начальный курс химии» он писал: «Если... мы свяжем с названием элементов, или начал, представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами»⁴. Ценность этого понятия, несмотря на то что оно содержало в себе отрицательные признаки (элементы — это простые тела, которые далее не разлагаются), заключалась в том, что такое понятие становилось программой дальнейших химических исследований. Сомнения в простоте некоторых «простых веществ» заставляли ученых тщательно анализировать их различными методами.

¹ Термин «элемент» включал большое количество аристотелевских и алхимических наслоений, поэтому А. Лавуазье предпочитал термин «простое вещество».

² Под «землями» понимали простые вещества, которые имели щелочной характер, не плавилась и не изменялись при нагревании, не выделяли пузырьков газа при реакции с кислотами и почти не растворялись в воде (известь, барит, магнезия и др.).

³ Неопределенная характеристика признаков, по которым тому или иному веществу присваивалось название элемента, еще долгое время вводила в заблуждение и неоднократно давала себя знать в сообщениях об открытии псевдоэлементов. «Ураний», об открытии которого объявил в 1789 г. М. Клапрот, был оксидом, как показал Э. Пелиго в 1841 г.

⁴ Цит. по ст.: Погодин С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, с. 342.

А. Лавуазье с исключительной дальновидностью отмечал: «Мы не можем уверять, что считаемое нами сегодня простым является таковым в действительности. Мы можем только говорить, что такое-то вещество является пределом, достигаемым посредством химического анализа, и что при современном состоянии наших знаний оно не может быть разделено далее»¹. А. Лавуазье не делал попыток определить понятие «химический элемент» с точки зрения атомной теории. Он писал, что если термином «элементы» мы хотим обозначить те простые и неделимые атомы, из которых состоит вещество, то существование их весьма вероятно, но мы ничего о них не знаем.

Считая важнейшей задачей количественное изучение внешних макроскопических форм материи, А. Лавуазье объяснял сложные макроскопические явления через воображаемые геометрические и кинематические свойства отдельных корпускул, непосредственно недоступных еще тогда органам чувств и измерительным приборам. Ниспровергнув флогистон, он оставил в списке простых тел свет и теплород. По-видимому, для этого у него были достаточно веские основания. Во-первых, теории флогистона А. Лавуазье противопоставил свою теорию, сделавшую гипотетический флогистон совершенно излишним. Принципиально иначе обстояло в то время дело с теплородом: несмотря на то что некоторые ученые, в том числе и М. В. Ломоносов, были сторонниками кинетической теории теплоты, понятием «теплород» для объяснения очень широкого круга физических явлений продолжали пользоваться почти все естествоиспытатели. Более того, представления о теплороде удерживались и в физике, и в химии до второй половины XIX в.

Таким образом, допущение, что кислород — это соединение некоего «основания» кислорода с теплородом (о чем писал и А. Лавуазье), не противоречило принятым в то время физическим и химическим теориям.

Что касается такого «элемента», как свет, то он, по наблюдениям химиков, выделялся в процессе многих химических превращений. Кроме того, широко известная в то время корпускулярная теория света И. Ньютона не исключала наличия у света «обычных» свойств химических элементов, в том числе и наличия определенной массы. Здесь интересно рассмотреть еще одно обстоятельство.

А. Лавуазье считал, что теплород — это «флюид особый в своем роде, очень тонкий, очень упругий, столь мало весомый, что его вес ускользает от всех инструментов, которые были применены до сих пор для его определения...»².

¹ Цит. по ст.: Погодин С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, с. 342.

² Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 207.

Т а б л и ц а 3. Таблица простых веществ

Вещества	Новое название	Соответствующее старое название
Простые вещества, которые принадлежат к трем царствам природы и которые можно рассматривать в качестве элементов тел	Свет	Свет
	Теплород	Теплота; начало теплоты; огненная жидкость; огонь; материя огня и теплоты
	Кислород	Дефлогистированный воздух; жизненный воздух; основание жизненного воздуха
	Азот	Флогистированный газ; вредное испарение; основание вредного испарения; мефитический воздух
Простые вещества неметаллические, окисляемые и кислотообразующие	Водород	Горячий воздух
	Сера	Сера
	Фосфор	Фосфор
	Углерод	Чистый уголь
	Муриневый радикал (хлор)	—
	Плавиковый радикал (фтор)	—
	Буровый радикал (бор)	—
Простые вещества металлические, окисляемые и кислотообразующие	Сурьма	Сурьма
	Серебро	Серебро
	Мышьяк	Мышьяк
	Висмут	Висмут
	Кобальт	Кобальт
	Медь	Медь
	Олово	Олово
	Железо	Железо
	Марганец	Марганец
	Ртуть	Ртуть
	Молибден	Молибден
	Никель	Никель
	Золото	Золото
	Платина	Платина
Простые вещества землистые, солеобразующие	Свинец	Свинец
	Вольфрам	Вольфрам
	Цинк	Цинк
	Известь	Известковая земля
	Магнезия	Магнезия; основание эпсомской соли
	Барит	Тяжелая земля; барот
	Глинозем	Глина; квасцовая земля; основание квасцов
	Кремнезем	Кремневая земля; стеклующаяся земля, дающая стекло

Таким образом, в таблицу элементов А. Лавуазье включил не невесомые субстанции «свет» и «теплоту», а простые тела, масса которых, однако, не могла быть определена с помощью имевшейся тогда аппаратуры¹.

Только через несколько десятилетий химики вычеркнули свет и теплоту из списка элементов (впервые это сделал Я. Берцелиус, вычеркнув из списка свет). Физикам предстояло решить вопрос о природе этих «флюидов». В своем учебнике А. Лавуазье совершенно по-новому осветил вопрос о кислотах, основаниях и солях. Он считал, что любая кислота состоит из кислотного основания (радикала) и «начала кислотности» (кислорода), общего для всех кислот. А. Лавуазье установил следующий состав (в %) угольной, азотной и фосфорной кислот²:

Углекислота	Азотная кислота	Фосфорная кислота
(CO ₂)	(N ₂ O ₅)	(P ₂ O ₅)
С 28(27,3)	Н 20,5(26,5)	Р 39,4(44,0)
О 72(72,7)	О 79,5(73,8)	О 60,6(56,0)

Основания состоят из металла и кислорода. Соли получают путем взаимодействия кислот и оснований (т. е. ангидридов кислот и основных оксидов). Например, оксид меди и серная кислота (т. е. серный ангидрид) образуют сульфат меди, известь и угольная кислота — карбонат извести. Присутствие воды в кислотах и основаниях А. Лавуазье считал случайным обстоятельством, не влияющим на их химические функции. Растворение металлов в кислотах он объяснял тем, что металл (например, цинк) вытесняет водород из воды, превращаясь в оксид, который с кислотой дает соль (сульфат цинка).

В 1789 г. К. Л. Бертолле³ нашел, что синильная кислота и сероводород не содержат кислорода. Это были первые факты, которые противоречили кислородной теории кислот. На основе кислородной теории кислот не представлялось возможным объяснить, почему оксиды металлов не только не обладают свойствами кислот, но и, напротив, принадлежат к противоположному им классу — классу оснований, хотя и содержат кислород. В судьбе этой теории большую роль сыграло изучение природы соляной кислоты и хлора⁴. Со времен А. Лавуазье

¹ Отметим, что Р. Бойль придерживался мнения, что теплота и свет — это особый вид весомой материи.

² В скобках приведены современные данные.

³ Клод Луи Бертолле (1748—1822) — французский химик, член Парижской Академии наук (1780), с 1794 г. профессор Политехнической школы. В 1798—1799 гг. принимал участие в египетском походе Наполеона. С 1807 г. поселился в парижском предместье Аркёй; здесь с П. Лапласом основал частное Аркёйское общество, труды которого (в трех томах) вышли в 1807—1817 гг. Членами этого общества были Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар, Ж. Био и др.

⁴ В 1785 г. К. Л. Бертолле предложил применять хлор для отбеливания тканей. Это произвело в текстильной промышленности целый переворот.

считали, что соляная (муриевая) кислота содержит кислород, а хлор — это окисленная соляная кислота (оксимуриевая кислота).

В 1809 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар впервые высказали мнение, что муриевая кислота не содержит кислорода. В 1810 г. Г. Дэви¹ экспериментально доказал, что хлор представляет собой простое тело, подобное кислороду. Поэтому соляную кислоту надо рассматривать как соединение хлора и водорода. В 1812 г. К. Бертолле, Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар присоединились к утверждению английского химика. В 1814 г. Ж. Гей-Люссак в своем большом исследовании, посвященном иоду, открытому Б. Куртуа в 1811 г., установил сходство между хлором и иодом, между хлористым водородом и иодистым водородом, впервые им полученным. В 1814 г. он писал: «Так как соединения хлора, иода и серы с водородом обладают теми же свойствами кислот... то мы должны их помещать в один и тот же класс под общим именем кислот».

В 1815 г. Г. Дэви пришел к важному выводу, что влияние элемента водорода определяет кислотные свойства вещества.



К. Л. Бертолле.

УТВЕРЖДЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ТЕОРИИ

Вся жизнь А. Лавуазье прошла в борьбе за утверждение новых идей, и только незадолго до своей трагической смерти (1794) он увидел начало их признания. Когда первая волна недоверия и удивления уступила место более спокойной и

Процесс отбеливания тканей ускорился в сотни раз, освободились большие площади земли для сельского хозяйства. Введение нового способа отбеливания уже в 1818 г. принесло доход 1 млн. франков.

¹ Гемфри Дэви (1778—1829) — английский химик и физик, с 1802 г. профессор Королевского института, член Лондонского королевского общества, с 1820 г. президент этого общества. Открыл опьяняющее действие «веселящего газа» (N_2O). Получил металлический калий и натрий электролизом едких щелочей (1807). Сконструировал безопасную рудничную лампу. В 1812 г. издал «Начала химической философии». Его книга «Основания земледельческой химии» была переведена на русский язык (СПб., 1832).



Г. Дэви.

серьезной оценке его работ, настал период победного шествия учения Лавуазье¹.

Во Франции идеи Лавуазье прежде всего восприняли математики и физики: П. Лаплас, Г. Монж, А. Кузен и др. Первым химиком, признавшим кислородную теорию горения Лавуазье, был К. Л. Бертолле, который заявил об этом в 1785 г. на заседании Парижской Академии наук. Вслед за К. Бертолле теорию Лавуазье признали Л. Гитон де Морво и А. Фуркруа². Зимой 1786/87 г. А. Фуркруа с успехом прочитал курс лекций по новой системе. Ревностными защитниками идей Лавуазье были молодые химики П. О. Аде, Ж. А. Ассен-франц и Л. Н. Воклен.

В 1787 г. Р. Кирван³ опубликовал книгу «Очерк о флогистоне и о конституции кислот», посвященную целиком критике теории Лавуазье с позиций флогистонного учения. Эта книга, вызвавшая большой интерес, была переведена на немецкий и французский языки. Л. Гитон де Морво, А. Лавуазье, П. Лаплас, Г. Монж, К. Бертолле и А. Фуркруа в конце каждой главы французского перевода поместили свои убедительные опровержения доводов сторонника флогистонного учения.

С 1789 г. по инициативе А. Лавуазье стал издаваться журнал «Annales de chimie» («Анналы химии»), на страницах которого авторы защищали и пропагандировали кислородную теорию. В 1789 г. в Англии, в Оксфорде, вышла книга В. Хиггинса⁴

¹ Во Франции учебник А. Лавуазье «Начальный курс химии» был издан четыре раза (в 1789 г. — два раза, в 1793 и 1801 гг.), переведен на голландский (1789), английский (1790), итальянский (1791), немецкий (1792) и испанский (1797—1798) языки.

² Антуан Франсуа Фуркруа (1755—1809) — французский химик и политический деятель, депутат Национального конвента (1793), член Парижской Академии наук (1785), автор многотомного издания «Система химических знаний» (1801—1802).

³ Ричард Кирван (1733—1812) — английский химик, автор многих работ, посвященных изучению химического сродства.

⁴ Вильям Хиггинс (1763—1825) родился в Ирландии. Племянник известного флогистика доктора Бриана Хиггинса, в семье которого и получил свое начальное образование по химии. В 1794 г. избирается членом Дублинского королевского общества и профессором химии и минералогии в том же обществе в 1800 г. Эту должность он занимал до конца своей жизни.

«Сравнительное обозрение флогистической и антифлогистической теории с выводами», в которой автор высказал свое отношение к учению о флогистоне: «Я писал убежденно и без предубеждения, иначе было бы вполне естественно предположить, что я присоединяюсь к моим землякам в защите доктрины, в которой я получил мои ранние знания по химии».

Аргументированная поддержка В. Хиггинса теории Лавуазье содействовала тому, чтобы заставить известных английских химиков-флогистиков (среди них был и Р. Кирван) отречься от ошибочного учения.

26 января 1790 г. Р. Кирван в письме к К. Бертолле объявил о том, что он присоединяется к взглядам Лавуазье. Главную причину своего отказа от учения о флогистоне Р. Кирван видит в отсутствии решающего опыта, доказывающего, что постоянный воздух состоит из кислорода и флогистона, «а без этого мне представляется невозможным доказать присутствие флогистона в металлах, сере и азоте»¹. В 1791 г. Дж. Блэк в письме к А. Лавуазье решительно высказался в пользу кислородной теории. Но упорным противником кислородной теории оставался Дж. Пристли. В 1796 г. он, нагревая древесный уголь с магнетитом (Fe_3O_4), получил газ, который, так же, как и водород, горел синим пламенем (без остатка) и восстанавливал оксиды до металлов. Дж. Пристли не придавал значения тому, что горючий газ, полученный из древесного угля, был в 14 раз тяжелее газа, полученного из металлов. Он полагал, что это была тяжелая форма горючего газа, и был уверен, что ему удалось выделить из древесного угля флогистон, точно так же как Г. Кавендиш выделил его из металлов. В 1800 г. Дж. Пристли обобщил результаты своих опытов в трактате «Доктрина флогистона установлена». Он полагал, что эта публикация положит конец попыткам сторонников кислородной системы опровергнуть учение о флогистоне. Но радость ученого длилась недолго. В 1801 г. появилось два отчета английского химика У. Круикшанка. Он доказывал, что тяжелый «горючий воздух», считавшийся водородом, был в действительности оксидом углерода (CO), в котором кислорода содержалось меньше, чем в «связанном воздухе» (CO_2). В том же году появилась статья Ш. Б. Дезорма и Н. Клемана, в которой они сообщали, что получили тяжелый «горючий воздух» (CO), пропуская углекислый газ (CO_2) над раскаленным докрасна древесным углем.

Все это еще раз доказывало ошибочность учения о флогистоне. Дж. Пристли так и не успел признать кислородную теорию (он умер в 1804 г.).

Распространение идей Лавуазье в Швеции (на родине убежденных сторонников учения о флогистоне Т. Бергмана и К. Шеє-

¹ Partington J. R., Mc Kie D. Historical studies on the phlogiston theory. — Ann. sci. 1938, v. 3, N 1, p. 56—57.

ле) началось с 1795 г., когда Спарманн перевел на шведский язык «Химическую философию» А. Фуркруа, написанную на основе воззрений Лавуазье. Одним из первых последователей этой теории в Швеции был Я. Берцелиус. Он дал высокую оценку работам А. Лавуазье, но при этом отмечал: «Если же заслуживает он в глазах наших упрека, то тем, что допустил непростительную и неприличную его гению ошибку, умолчав в прекрасном творении своем «*Traité élémentaire de chimie*» о заслугах своих предшественников. Это могло показаться желанием увеличить свою славу за счет других. Так, в статье о теплороде он ни разу не упомянул имени достойнейшего Блэка, хотя небезызвестно всему ученому миру, что Блэк обработал эту статью едва ли не за четверть столетия раньше его. Между тем из писем Лавуазье ясно обнаруживается, что он питал к Блэку искреннейшее уважение. Но оставим это, чтоб не затмить славу Лавуазье...»¹.

В Германии, на родине системы Штала, идеи Лавуазье распространялись более медленно. Приверженность к существовавшим до А. Лавуазье представлениям и национальные предрассудки препятствовали быстрому признанию антифлогистонной теории, оно задержалось на десять лет (по сравнению с Францией).

Первыми из немецких химиков теорию Лавуазье приняли С. Ф. Гермбштедт, Х. Гиртаннер и М. Клапрот. В 1792 г. М. Клапрот на заседании Берлинской Академии наук воспроизвел опыты А. Лавуазье по горению, что позволило ему и многим другим немецким химикам признать справедливость взглядов Лавуазье.

В письме к Ван Монсу от 12 декабря 1798 г. Ф. А. Грен, один из самых настойчивых немецких противников теории Лавуазье, отмечал, что и он наконец убедился в правильности экспериментов Лавуазье и отказывается от теории флогистона. Он писал: «Эта теория, которую я ранее поставил в основу химии, теперь так пошатнулась в самом своем фундаменте, что я счел бы себя низким предателем истины, если бы стремился далее ее защищать»². В 1792 г. С. Ф. Гермбштедт³ опубликовал на немецком языке учебник Лавуазье под названием «Система антифлогистической химии». Во введении ко второму изданию (1800) этого учебника С. Гермбштедт писал: «Убедившись в достоверности установленных знаменитым Лавуазье в его системе законов, заимствованных из чистого опыта, я решил в

¹ Берцелиус Я. Теория горения. — Финский вестник. СПб., 1845, т. 3, с. 26.

² Partington J. R. A History of Chemistry. London, v. 3, 1962.

³ Сигизмунд Фридрих Гермбштедт (1760—1833) — немецкий химик, с 1810 г. профессор химии, фармации и технологии Берлинского университета, автор многочисленных работ по технической химии; издал «Основы общей экспериментальной химии» (1791).

первом издании моей книги пересадить ее на немецкую почву, и у моих читателей еще должно быть свежо в памяти, как за это критиковали меня. Между тем мной не руководили ни слепая вера, ни стремление искать новинку, напротив, мои убеждения основывались на собственном опыте и основательной проверке... Теперь все перешли к новому учению, и с этим я охотно забываю о терпеливо перенесенной несправедливости, так как достигнутая победа предоставила мне наилучшую награду»¹.

В Венгрии первым сторонником теории Лавуазье стал профессор Горной академии А. Руппрехт (1750—1802). Будучи противником теории флогистона, он с 1789 г. становится активным пропагандистом учения Лавуазье.

Польский ученый, профессор Виленского университета, А. Снядецкий² (1768—1838) в своих лекциях излагал кислородную теорию Лавуазье. На ее основе он построил первый курс химии «Начала химии» (1800) в двух томах³ на польском языке для студентов университета. В 1807 и 1816 гг. это руководство переиздавалось с дополнениями и изменениями. Оно оказало большое влияние на развитие химических знаний в Польше.

Академик В. М. Севергин⁴, посетивший г. Вильно в 1803 г., писал: «Академия Виленская, или Университет, ... есть первый предмет, достойный всякого внимания... Химия преподается здесь по лавуазьеровой теории... Профессор Снядецкий, искусный химик... сообщил ученому свету химию своего сочинения, по лавуазьеровской системе»⁵.

В России первые сведения о работах А. Лавуазье появились в конце 70-х годов XVIII в. Рефераты статей А. Лавуазье, составленные академиком В. Л. Крафтом, печатались в 1779—1781 гг. в журнале «Академические известия».

Первым антифлогистическим курсом химии на русском языке был перевод книги И. Ф. Жакена⁶, сделанный студентами медицинского факультета Московского университета Иваном Вонсовичем и Николаем Дьяковым (М., 1795). В 1799 г. во

¹ Hermbschädt S. F. Systematischer Grundriss der allgemeinen Experimentalchemie. Bd. 1, 2 Aufl. Berlin, 1800, S. IX—X.

² С антифлогистической химией А. Снядецкий впервые ознакомился в 1789—1790 г. в Краковском университете на лекциях профессора К. Шейдта, читавшего химию по системе Лавуазье.

³ Первый том посвящен общей и неорганической химии, второй — органической (растительной и животной) химии.

⁴ Василий Михайлович Севергин (1765—1826) — русский химик и минералог, с 1793 г. академик Петербургской Академии наук, автор большого числа работ по химии и минералогии. В 1800 г. он издал работу «Способ испытывать минеральные воды». Составил «Химический словарь» в четырех частях (1810—1813 гг.).

⁵ Севергин В. М. Записки путешествия по западным провинциям Российского государства. СПб., 1803, с. 143.

⁶ Жакен И. Ф. Начальные основания всеобщей и врачебной химии. СПб., 1796.

Владимире вышла книга А. Фуркруа «Химическая философия, или основательные истины новейшей химии, по новому образцу расположенные», переведенная Иваном Книгиным и Иваном Каменским. В 1812 г. она была переиздана в Москве.

В утверждении теории Лавуазье среди русских ученых важную роль сыграло руководство академика В. М. Севергина «Пробирное искусство...». В предисловии автор писал: «В совершенном убеждении о большой вероятности и явственности сей новой, так называемой антифлогистической, или, справедливее, лавуазьеровской, теории принял я намерение учинить прикладной к пробирному искусству»¹. В 1801 г. академик Я. Д. Захаров² перевел книгу Х. Гиртаннера «Начальные основания химии, горючее существо опровергающей». В предисловии Я. Д. Захаров писал о Гиртаннере: «...он изъяснил, по умозрению Лавуазье, все в природе случающиеся, как физические, так и химические, явления кои по прежней системе Сталля ни опытами доказаны ниже изъяснены быть могли. Сие самое, как и ясность, с каковою сочинитель предлагает в книге новое умозрение, побудило меня перевести оную на язык российский...»³.

А. И. Шерер пропагандировал идеи Лавуазье в своем «Руководстве к преподаванию химии» (1808). Живое интересовался новым объяснением явлений горения В. В. Петров⁴. Он считал, что кислородная теория некоторые вопросы разъясняет еще недостаточно. К таким вопросам он относил следующие: «1) В безвоздушном месте могут ли гореть какие-нибудь естественные тела (а не порох)? 2) Могут ли в безвоздушном месте или не могут образоваться металлические извести? 3) Могут ли в безвоздушном месте или не могут быть произведены совершенные кислоты, свойственные разным окисляющим телам? 4) Произведения, если бы оные могли происходить при сих действиях в безвоздушном месте, оказались бы тяжелее самих материалов, для опыта употребленных»⁵. Для того чтобы дать ответ на эти вопросы, В. В. Петров в 1801—1803 гг. проводит серию экспериментов, общий результат которых он выразил так: «Где нахо-

¹ Севергин В. М. Пробирное искусство, или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел. СПб., 1801, с. V—VII.

² Яков Дмитриевич Захаров (1765—1836) — русский химик, с 1798 г. академик Петербургской Академии наук, в 1804 г. он совершил первый научный полет на воздушном шаре.

³ Гиртаннер Х. Начальные основания химии, горючее существо опровергающей. СПб., 1801, с. 2—3.

⁴ Василий Владимирович Петров (1761—1834) — русский физик, с 1815 г. академик Петербургской Академии наук, профессор физики и математики Петербургской медико-хирургической академии. Результаты своих экспериментальных физико-химических работ он изложил в двух книгах: «Собрание физико-химических новых опытов и наблюдений» (1801) и «Известие о гальвани-вольтовых опытах» (1803).

⁵ Петров В. В. Собрание физико-химических новых опытов и наблюдений, ч. 1. СПб., 1801, с. 12—13.

дится кислотворный газ, соединенный с твердыми, жидкими или воздухообразными телами, там только и может происходить горение»¹.

Итак, к началу XIX в. учение Лавуазье получает мировое признание. Революционные изменения в химии в 1770—1780 гг. произошли не только в результате создания новой теории, но и в результате разработки новой техники физико-химического эксперимента, использования новой оригинальной аппаратуры и прецизионных методов измерения.

В новой системе химических знаний был дан ответ на вопрос, долгое время мучивший химиков: почему наблюдается столь богатое разнообразие химических явлений и какова их первоначальная причина? Ответ гласил: причина эта заключается в материальном различии химических элементов и их соединений.

В результате работ А. Лавуазье и его последователей была доказана непревращаемость химических элементов при всех известных тогда реакциях и процессах; был составлен первый список химических элементов, экспериментально обоснован закон сохранения массы вещества, позволивший подвести научный фундамент под уравнения химических реакций. В науке утвердился количественный метод исследования с применением физических приборов (весы, ареометр, калориметр, термометр и др.); с правильных позиций ученые начинают изучать химизм реакций биологического окисления и процессов дыхания; получает признание точка зрения Лавуазье, что твердое, жидкое и газообразное состояния тел представляют собой только три различных состояния одного и того же вещества, которые зависят только от теплоты, заключающейся в нем.

А. Лавуазье, однако, не пошел до конца по пути, на который он так решительно вступил. В его высказываниях сохранились остатки старых представлений. Так, несмотря на то что он указал на значение определения массы для выяснения химических явлений, особенно для изучения природы элементов и их соединений, он все же включил в свою таблицу элементов свет и теплоту, массу которых не мог определить. Полностью не освободился А. Лавуазье от суждения, идущего еще от алхимии, о том, что свойство вещества зависит от присутствия в нем какого-то носителя. Например, он считал кислород носителем кислотных свойств и построил на этом свою ошибочную кислородную теорию кислот. Это яркий пример того, как автору новой теории трудно полностью освободиться от прежней системы представлений. Переоценку старых учений и понятий редко завершает один человек.

Объяснив определенный круг фактов и явлений, новая теория как бы оставляла «место» для последующих учений, призванных внести ясность в нерешенные проблемы.

¹ Петров В. В. Собрание физико-химических новых опытов и наблюдений, ч. 1. СПб., 1801, с. 151—152.

ОТКРЫТИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ

Уже в XVII в. перед учеными встают вопросы: почему именно так, а не иначе протекает определенная химическая реакция? Как измерить силы химического сродства различных веществ друг к другу? Путь к решению этих вопросов был найден в изучении количественных отношений веществ, подвергающихся превращению. Другой принцип измерения сродства был основан на реакциях вытеснения в растворах солей одного металла другим, а также одной кислоты другой. Если первый из этих методов оказался количественным, то второй — качественным.

Так, уже в 1656 г. И. Р. Глаубер знал, что купоросное масло (серная кислота) вытесняет азотную и соляную кислоты. Азотная кислота растворяет металлы в следующем порядке: серебро, ртуть, медь, железо, олово, свинец. Г. Шталь (1720) установил, что серебро из растворов солей вытесняется медью, медь вытесняется свинцом, а свинец — цинком.

Э. Ф. Жоффруа¹ в 1718 г. писал: «В химии наблюдаются между телами различные отношения, являющиеся причиною того, что данное вещество легче соединяется с одним телом, чем с другим. Эти отношения имеют свои условия и законы. Если два вещества смешаны друг с другом и к ним прибавляют третье, которое к первому или ко второму имеет более близкое отношение, то оно и соединяется с таковым, не трогая другого. Если же третье вещество не имеет ни к одному из двух первых более близкого отношения, чем эти последние друг к другу, то оно не соединяется ни с одним из них. Закон этот имеет громадное значение в химии: ни шагу в ней нельзя сделать, чтобы не наткнуться на такие отношения. Я здесь представляю все те отношения, которые нашел в собственных опытах и в таковых других»². О характере сродства различных веществ Э. Жоффруа судил по следующим сопоставлениям:

Серная кислота	Азотная кислота	Щелочь
Флогистон Едкие щелочи Аммиак Щелочные земли Железо Медь Серебро	Железо Медь Свинец Ртуть Серебро	Серная кислота Азотная кислота Соляная кислота Уксусная кислота Сера

¹ Этьен Франсуа Жоффруа (1672—1731) — французский химик, с 1709 г. профессор фармации и медицины Коллеж де Франс, член Парижской Академии наук.

² Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л., 1937, с. 91.

Расположение веществ в определенном ряду показывает, что, например, железо имеет наибольшее, а серебро наименьшее сродство к азотной кислоте. Железо может вытеснить медь и все за ней идущие металлы. К щелочам¹ наибольшее сродство имеет серная кислота, а наименьшее — сера.

Другой путь измерения силы сродства основывался на расчете точного количества вещества, необходимого для насыщения определенного количества кислоты (или щелочи). При этом исходили из виннокаменной щелочи (поташ K_2CO_3), насыщали (нейтрализовали) ее кислотами (соляной, азотной, серной или уксусной), выпаривали раствор, высушивали его и взвешивали образовавшуюся нейтральную соль. Зная количество взятого для реакции сухого поташа, определяли увеличение массы (по отношению к 100 частям K_2CO_3) для каждой кислоты. Этот метод дал возможность найти взаимно эквивалентные части соляной, азотной, серной и уксусной кислот (необходимые для образования нейтральной калийной соли из определенного количества карбоната калия) и открыл путь для определения химического состава солей. К этому направлению исследований относились работы Р. Кирвана в Ирландии, Л. Гитона де Морво и К. Бертолле во Франции, Т. Бергмана в Швеции. Значительных успехов при изучении этого вопроса достиг К. Венцель². Главной целью его работ было количественное определение компонентов (эквивалентов)³ в солях. Данные анализа солей, полученные К. Венцелем, Л. Гитон де Морво свел в таблицу, которой в свое время широко пользовались.

К. Венцель изучал также факторы, влияющие на ход химических реакций (форма частиц реагирующих веществ, скорость протекания реакции, масса, концентрации реагирующих веществ).

Исходное положение его исследований заключалось в том, что сродство тел к общему растворителю обратно пропорционально времени, которое необходимо для их растворения. Он нашел, в частности, что если кислота растворяет в 1 ч. одну драхму⁴ меди или цинка, то в той же кислоте, «крепость» которой вдвое меньше, для этого нужно 2 ч., если температура и поверхность металла в обоих случаях одинаковы.

¹ Понятие «основание» возникло в XVIII в. Оно охватывало вещества (металлы и оксиды металлов), которые при реакции с кислотами нейтрализуют последние и образуют соли.

² Карл Фридрих Венцель (1740—1793) — немецкий химик, с 1786 г. работал химиком на фарфоровом заводе в Мейсене.

³ Термин «эквивалент» был введен Г. Кавендишем в 1767 г.

⁴ Драхма — $\frac{1}{16}$ унции (3,82 г).

В 1792—1793 гг. И. Б. Рихтер¹ издал трехтомный труд под общим заглавием «Начальные основания стехиометрии, или искусства измерения химических элементов», в котором изложил свое учение о стехиометрии². В 1793—1802 гг. И. Рихтер издал сочинение «О новых вопросах химии». В 1791 г. он открыл принцип сохранения нейтральности при двойном разложении солей и установил, что две средние соли сохраняют свою нейтральность при взаимном растворении, т. е. кислота одной соли соединяется с основанием другой, а основание первой соли соединяется с кислотой второй соли: $OK + O^1K^1 = O^1K + OK^1$. И. Рихтер установил, что если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты. «Это правило,— писал И. Б. Рихтер в 1795 г.,— истинный пробный камень для всех опытов, касающихся нейтрализации. Ибо если результаты не соответствуют этому правилу, то их следует, без всякого сомнения, выбросить»³.

В 1797—1798 гг. И. Рихтер показал, что когда один металл вытесняет из средней соли другой и при этом нейтральность раствора сохраняется, то металлы, входящие в состав соли, соединены в ней с одинаковым количеством кислорода. Он раньше, чем Ж. Пруст, установил, что некоторые металлы, например железо и ртуть, могут соединяться с двумя различными количествами кислорода.

Исследования И. Рихтера дали химии понятие о неизменности количественного состава оксидов и средних солей и представление о законе эквивалентных отношений. Он склонен был считать этот закон общим законом химии. Работы И. Рихтера для многих химиков конца XVIII и начала XIX в. остались либо неизвестными, либо непонятными. В его трудах, по справедливому замечанию немецкого химика Э. Фишера, «математиков отпугивало химическое содержание, а химиков — математическая одежда»⁴.

Я. Берцелиус объяснял причину, почему работы И. Рихтера не привлекли к себе внимания. Оказалось, что большая часть анализов его была неточной и терминология, которой он пользовался, была одновременно и флогистической, и антифлогистической. Поэтому изложение ученого не удовлетворяло сторон-

¹ Иеремия Беньямин Рихтер (1762—1807) — немецкий химик, работал на фарфоровой фабрике в Берлине.

² Стехиометрия — измерение стихий, или измерение основных начал всех веществ, т. е. химических элементов, образующих любые тела природы.

³ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 3. London, 1962, p. 678.

⁴ Там же, с. 679.

ников как старого, так и нового направления. Следует также отметить, что хотя И. Рихтер и установил отношения, в которых вступают в соединения различные кислоты и основания, но он не смог сформулировать закон эквивалентов в общей форме. Э. Фишер в своих примечаниях к переводу книги К. Бертолле «Исследование сродства» в 1802 г. резюмировал взгляды Рихтера (которые были практически неизвестны даже в Германии) и привел его таблицу эквивалентных весов кислот и оснований, отнесенных к 1000 частям серной кислоты.

Таблица 4. Эквивалентные веса по И. Рихтеру

Основание	Эквивалент	Кислота	Эквивалент
Глинозем	525	Плавиковая	427
Магнезия	615	Угольная	577
Аммиак	672	Солиная	712
Известь	793	Щавелевая	755
Натр	859	Фосфорная	979
		Муравьиная	988
Оксид стронция	1329	Серная	1000
		Янтарная	1209
Кали	1605	Азотная	1405
Оксид бария	2222	Уксусная	1480
		Лимонная	1683
		Виннокаменная	1694

«Значение этой таблицы, — писал Э. Фишер, — в следующем: если взять вещество в одном из двух столбцов, например кали из первого, которому соответствует число 1605, то число в другом столбце укажет количество кислоты, необходимое для нейтрализации 1605 частей кали. Если вещество взять из второго столбца, числа первого показывают, сколько каждого из веществ в этом столбце будет необходимо для его нейтрализации¹. Это была первая таблица эквивалентных весов.

На большое значение исследований И. Рихтера обратил внимание Я. Берцелиус: «Когда я перед обработкой первого издания моего учебника химии между другими малочитаемыми вещами проштудировал также сочинение И. Рихтера «О новых вопросах в химии», я изумился свету, освещающему по-новому всю аналитическую химию, и в частности расчеты состава солей... Мне казалось совершенно ясным, что установленный им закон природы должен быть правильным².

Точные анализы многих солей, проведенные Я. Берцелиусом, позволили ему определить состав других солей без их анализа. Тем самым он подтвердил вывод, сделанный И. Рихтером, о том, что посредством точных анализов нескольких солей

¹ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 3. London, 1962, p. 679.

² Berzelius J. Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen. Dresden, 1820, S. 17.

можно с точностью вычислить состав всех других. Мы уже знаем, что у И. Рихтера были предшественники. Тот факт, что его работы не были своевременно и в полную меру оценены, не мог надолго задержать развитие химии: вопрос о количественных соотношениях реагирующих веществ уже рассматривали другие ученые.

От закона нейтрализации можно было перейти к установлению эквивалентов элементов, а также к определению атомных масс и к утверждению атомной теории уже не в виде философского, умозрительного учения, а в качестве рабочей количественной химической теории. Однако в конце XVIII в. этого не произошло. Закон Рихтера долгое время оставался вне атомной теории. Его относили не к «весовым» отношениям атомов, а к «весовым» отношениям, типичным для макровеличин.

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

После создания кислородной теории А. Лавуазье главная задача химических исследований состояла в решении вопросов: имеют ли химические соединения постоянный состав или нет? Могут ли химические элементы соединяться между собой в любых количествах или же они обладают ограниченной способностью к образованию химических соединений? Иными словами, при образовании химических соединений должно ли соблюдаться строго определенное постоянство процентного весового состава соединений (какими бы способами их ни получали) или же химические элементы могут образовывать соединения, состав которых может изменяться непрерывно.

Исследования Клапрота, Воклена, Шееле, Бергмана и других выдающихся химиков-аналитиков XVIII в. уже могли служить доказательством того, что химические соединения характеризуются постоянством весовых отношений составных частей. Окончательно этот вопрос был решен в процессе научной дискуссии между Ж. Прустом и К. Бертолле.

Ж. Л. Пруст¹ был ярким представителем классического аналитического направления развития химии. В 1794 г. он установил, что существуют два оксида железа, содержащие 27 и 48 % кислорода. Эти данные послужили ученому основой для открытия закона постоянства состава. Он писал: «Я закончу изложение своих экспериментов выводом принципа, который был мною установлен в самом начале этой работы, т. е. что железо, подобно многим другим металлам, подчиняется закону природы, который управляет образованием каждого истин-

¹ Жозеф Луи Пруст (1754—1826) — французский химик. В 1788—1799 гг. профессор химии Артиллерийской школы в Сеговии, с 1799 по 1806 г. работал в Мадриде, где организовал хорошо оборудованную химическую лабораторию. В 1806 г. вернулся во Францию.

ного химического соединения. Речь идет о том, что железо соединяется с двумя постоянными порциями кислорода. В данном отношении этот элемент не отличается от олова, свинца и каждого другого вещества, способного вступать в реакцию с кислородом»¹.

В 1799 г. Ж. Пруст опубликовал результаты опытов с кислородными соединениями меди. Точный весовой анализ веществ, как приготовленных в его лаборатории, так и природных, показал, что медь, соединяясь с кислородом, образует оксид постоянного состава CuO . «Эти совершенно неизменные пропорции, — писал Ж. Пруст, — характеризуют собой истинные соединения, как природные, так и искусственные»².

В 1801 г. Ж. Пруст в своей статье «Некоторые металлические соединения серы» сообщил результаты анализа соединений некоторых сульфидных руд. Он нашел, что железо и сера образуют два различных по весовому составу соединения. Каждое из них независимо от способа его приготовления имеет определенный постоянный весовой состав.

Совершенно иного мнения придерживался К. Л. Бертолле. Впервые свою точку зрения он изложил в докладе «Исследования законов сродства» в 1799 г. в Египетском институте в Каире. К. Бертолле выступил как сторонник нового физико-химического направления, где доминирующей идеей была мысль о причинах взаимодействия веществ, о силах, порождающих химические явления. К. Бертолле высказал принципиально новый взгляд на химическую реакцию как подвижное равновесие, возникающее в результате двух реакций, идущих одновременно в противоположных направлениях.

К. Бертолле считал, что субмикроскопические частицы (атомы, корпускулы) различных веществ под влиянием химических сил сродства, близких по своей природе силам тяготения, соединяются друг с другом, образуя непрерывный ряд химических соединений. Свои выводы он опубликовал в книге «Опыт химической статики» (1803 г., в двух томах). Суть основной идеи книги заключается в следующем. В мире химических явлений действует одна и та же сила химического сродства. Эта сила (только разной интенсивности) приводит к образованию либо растворов, либо сплавов, стекол, либо химических соединений. Для химических соединений элементов имеется в качестве внешних границ максимум и минимум; за пределами этих границ никакое соединение невозможно; внутри же них возможны соединения в различных пропорциях.

К. Бертолле утверждал, что при окислении, например, свин-

¹ Partington J. R. A History of Chemistry, v. 3. London, 1962, p. 647.

² Капустинский А. Ф. Жозеф Луи Пруст и открытие закона постоянства состава. — Труды Института истории естествознания и техники, 1955, т. 6, с. 53.

ца и олова идет постоянное присоединение кислорода, в результате чего образуются соединения, состав которых изменяется непрерывно. Постоянство состава некоторых оксидов представлялось ученому только маленьким островком в море неопределенных соединений.

Выход в свет книги К. Бертолле мог бы стать поворотным моментом в развитии химии, началом нового периода, в основе которого лежало бы изучение химического равновесия, принципа действия масс при химических реакциях. Но автор «Опыта химической статистики» намного опередил свое время.

Выводы К. Бертолле и его экспериментальные данные относительно состава некоторых оксидов подверглись критике в полемических статьях Ж. Л. Пруста, опубликованных в 1804—1806 гг. В 1804 г. Ж. Л. Пруст экспериментально доказал, что в 100 ч. оксида меди (Cu_2O) содержится 86,2% Cu и 13,8% O, а в оксиде меди (CuO) 80% Cu и 20% O; в закиси олова (SnO) 87% Sn и 13% O, а в окиси олова (SnO_2) 78,4% Sn и 21,6% O. При переходе закиси в окись повышение содержания кислорода происходит не непрерывно, а скачком — от одного определенного соединения к другому.

Ж. Л. Пруст, таким образом, экспериментально установил, что никаких промежуточных соединений при переходе от одного состава к другому не существует.

В случае оксидов свинца Ж. Л. Пруст доказал существование только трех соединений, содержащих соответственно около 7,1, 9,3 и 13,3% O. Все эти данные позволили ученому сделать вывод, что природа в силу каких-то причин избрала среди множества возможных соединений свинца и кислорода только три соединения и как бы «позволяет» свинцу и кислороду образовывать между собой соединения только при определенных весовых соотношениях. Вскрыть причину постоянства состава, объяснить явление прерывности в составе вещества Ж. Л. Пруст не смог. Цифры 7,1, 9,3, 13,3 казались случайными и ни о чем не говорящими¹.

Тем не менее это не помешало Ж. Л. Прусту в 1806 г. уверенно заявить: «Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав. Природа, даже через посредство людей, никогда не производит соединения иначе, как с весами в руках — по весу и мере. От одного полюса к другому соединения имеют тождественный состав. Их внешний вид может различаться в зависимости от способа их сложения, но их свойства никогда не бывают различными. Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и северного; японская киноварь имеет тот же состав, как испан-

¹ Ж. Л. Пруст не знал, что в это время (1803—1808) Д. Дальтон в Англии разработал атомистическую теорию и открыл закон кратных отношений, который объяснил природу этих загадочных цифр.

ская киноварь; хлористое серебро совершенно тождественно, происходит ли оно из Перу или же из Сибири; во всем свете имеется только один хлористый натрий, одна селитра, одна сернокальциевая соль, одна сернобариевая соль. Анализ подтверждает эти факты на каждом шагу»¹.

Итак, Ж. Л. Пруст четко сформулировал закон постоянства состава, согласно которому состав химических соединений не зависит от внешних факторов, например от количества исходных веществ, температуры, давления и т. д. Ученый констатировал с весами в руках, что химические элементы в силу каких-то причин образуют соединения строго определенного состава.

Дискуссия между К. Бертолле и Ж. Прустом способствовала выяснению и разграничению понятий о химическом соединении и механической смеси. То, что медленно кристаллизовалось в «маточном растворе» аналитической химии XVIII в., приобрело в начале XIX в. форму четких определений в законе постоянства состава. «Поле сражения» осталось за Ж. Прустом, так как ряд точных анализов убедительно подтверждал существование соединений определенного состава.

К 1810 г. закон Пруста о постоянстве состава химических соединений был признан как закон природы.

Представления же К. Бертолле не могли стать рабочей программой химиков того времени, ибо, прежде чем изучать химический процесс, природу сил и условия, обуславливающие его, зависимость свойств соединений от их структуры, необходимо было прежде всего знать состав соединений, принимающих участие в этом процессе. Необходимо было выработать научные критерии для разграничения соединения и смеси, выяснить вопрос, можно ли считать постоянство состава характерным признаком химических соединений.

Для изучения соединений переменного состава (жидких и твердых растворов, стекол, шлаков) научная почва в то время не была еще подготовлена. Фазы переменного состава «оставались в течение долгого времени совершенно недоступными для обычных приемов химического наблюдения»². Поэтому идеи К. Бертолле отступили временно на второй план. Это принесло науке пользу, так как позволило сосредоточить внимание ученых на тех объектах, исследование которых вело к открытию закона кратных отношений, к разгадке причин постоянства состава химических соединений.

После создания кислородной теории и учения о химических элементах, после открытия стехиометрических законов развитие химии логически и исторически потребовало развития атомистических представлений о строении вещества.

¹ Капустинский А. Ф. Ж. Л. Пруст и открытие закона постоянства состава. — Труды Института истории естествознания и техники, 1955, т. 6, с. 60.

² Курнаков Н. С. Избранные труды. М., 1960, т. 1, с. 28.

ЧАСТЬ II

СОЗДАНИЕ И УТВЕРЖДЕНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

●

Новый период развития химии связан с созданием и утверждением атомно-молекулярного учения. Как будет ясно из последующего изложения, атомистическая теория Дальтона и молекулярная теория Авогадро заложили прочный фундамент современной химии. Атомно-молекулярное учение объяснило многие факты, уже накопленные в химии, и предсказало новые открытия, которые ярко продемонстрировали силу атомистических теорий.

Самое существенное заключалось в том, что из теорий Дальтона и Авогадро вытекали важные следствия об определенном сочетании атомов в молекуле. Так возникла основная предпосылка для изучения строения химических соединений, выяснения порядка расположения атомов в молекуле и распределения в ней химических связей. На этом пути химия в своем развитии достигла выдающихся результатов.

Анализ проблем, связанных с атомно-молекулярным учением, позволит определить центральное, узловое звено в общей цепи развития химии первой половины XIX в. и понять причину последующих успехов теоретической и экспериментальной химии.

ГЛАВА VII

АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬТОНА

Важнейшим событием в истории химии XIX в. было создание английским химиком Д. Дальтоном атомистической теории. Его работы дали могучий толчок, возбудив интерес к теоретическому обоснованию эмпирических данных химического анализа. В атомистике Дальтона логика развития химии нашла то необходимое русло, которое смогло вместить в себя поток химических исследований.

Теория Дальтона не возникла, как «феникс», из пепла древнегреческой философии, у нее были свои истоки и различные предпосылки.

КОРПУСКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ БОЙЛЯ — ЛЕМЕРИ

Уже в XVII в. корпускулярные представления получили развитие, захватив различные области физики и химии. В тот период атомистические объяснения сводились преимущественно к тому, чтобы дать правдоподобную и наглядную картину химических явлений посредством образов, заимствованных из области механики.

Р. Бойль и Н. Лемери считали, что атомы обладают самыми различными формами (их наделяли зубцами, крючками, петлями) в соответствии с разнообразием химических явлений. Эти модели были наглядными и, казалось, позволяли проникнуть в механизм действия микрочастиц.

Щелочи, по мнению Н. Лемери, содержат поры такой формы, что в каждую из них может входить острая кислота. Для реакции нейтрализации необходимо, чтобы была соблюдена известная пропорция между размерами пор и размерами острия. Щелочи отличаются друг от друга своими порами. Разница в их размерах объясняет, почему данная щелочь растворяет одно вещество и не растворяет другое.

Корпускулярные представления Бойля — Лемери были призваны главным образом объяснить механизм химических реакций и условий, при которых разнородные корпускулы могут взаимодействовать между собой. Создавалась иллюзия реального объяснения механизма взаимодействия веществ исходя из конкретных моделей атомов, доступных описанию по аналогии с макровеществами. Эти модели не позволяли предвидеть новые свойства и сближать разнородные явления; они представляли собой лишь «перевод» опытов на язык гипотетических образов. Поэтому понятно то скептическое отношение химиков к картезианским моделям, которое проявилось в первой половине XVIII в.

АТОМИСТИКА НЬЮТОНА

В начале XVIII в. учение об атомах обогащается новой идеей. И. Ньютон наделяет атомы силами, приводящими к взаимодействию микрочастиц.

Если для картезианцев главное — это форма частички, то для И. Ньютона и его последователей частички наделены определенными «силами», благодаря которым они действуют друг на друга, «вызывая этим большую часть явлений природы». И. Ньютон писал: «Части всех однородных твердых тел, вполне прикасающихся друг к другу, сцепляются очень сильно вместе. Для объяснения этого некоторые изобрели атомы с крючками, оставляя вопрос без ответа, другие говорят нам, что тела связаны покоем, т. е. таинственным качеством, или, скорее, ничем; другие — что частицы связаны согласованными движениями, т. е. относительным покоем между ними. Я бы, скорее, заклю-

чил из сцепления частиц о том, что они притягивают одна другую с некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении и производит на малых расстояниях вышеупомянутые химические действия, но не простирается со значительным действием на большие расстояния от частиц»¹.

Атомы, как утверждал И. Ньютон, сцепляются не крючками или шероховатыми поверхностями, а особым рода притяжением, простирающимся «на столь малые расстояния, которые до сих пор ускользают от наблюдения, и, может быть, электрическое притяжение распространяется на такие малые расстояния и без возбуждения трением»².

Согласно взглядам И. Ньютона, взаимодействие между мельчайшими частицами материи подчиняется законам более сложным, чем закон тяготения, так как, кроме сил притяжения между микрочастицами, когда они очень сильно сближаются, действуют еще и силы взаимного отталкивания³. Соединяясь между собой, частицы образуют различной сложности ансамбли, то, что И. Ньютон называет «частицами первого, второго, третьего и т. д. до... частиц последнего порядка», которые образуют обычные вещества. Игак, И. Ньютон считал, что все макроскопические тела состоят из первоначальных частиц — *minima* (Ньютон не пользовался термином «атом»), между которыми имеются абсолютно пустые поры. Для доказательства этого он приводил как пример золото и воду — вещества, значительно различающиеся по плотности.

Идеи Ньютона оказали большое влияние на химиков и физиков XVIII и XIX вв. Д. Дальтон опирался на труды И. Ньютона при разработке своей теории.

Идеи Ньютона широко использовал Г. Бургава в своем учебнике «Элементы химии» (1732). В первом томе, посвященном теории химии, автор трактует химические явления с точки зрения движения мельчайших частиц, вызванного силами притяжения и отталкивания. Книга Г. Буржаве пользовалась в XVIII в. во многих странах большой известностью. Она многократно переиздавалась как на языке подлинника (латинском), так и в переводах и сыграла немалую роль в распространении среди химиков теории Ньютона.

АТОМНО-КОРПУСКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ М. В. ЛОМОНОСОВА

В сочинении «Элементы математической химии» (1741) М. В. Ломоносов дал четкое определение, что такое «элемент» — это «часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел». «Начало» — это тело, состоящее

¹ Ньютон И. Оптика. М. — Л., 1927, с. 302.

² Там же, с. 292—293.

³ Представление И. Ньютона об отталкивающих силах оказалось неправильным.

из однородных корпускул. Смешанное тело есть то, которое состоит из двух или нескольких различных начал. М. В. Ломоносов более верно, чем его предшественники (Гассенди и др.), подошел к разграничению понятий «атом» (элемент) и «молекула» (корпускула). «Элемент, — писал он, — это часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел... корпускула есть собрание элементов, образующее одну малую массу... корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом»¹. В этом случае они образуют простые вещества. В качестве доказательства существования простых тел он приводит следующий аргумент: «...путем химического анализа удастся достичь того, что в смешанных телах обнаруживаются тела симилярные², простые, из чего явствует, что и смешанные тела состоят из симилярных простых тел»³.

Признаки сложных веществ М. В. Ломоносов характеризует так: «Корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел»⁴.

В основе химии как науки об изменениях, происходящих в веществах в процессе химических взаимодействий, по мнению М. В. Ломоносова, должны лежать фундаментальные законы, основанные на корпускулярных представлениях.

М. В. Ломоносов неоднократно указывал, что «столько же значит для химии познание начал, сколько для тел — самые начала». Под «началами» М. В. Ломоносов подразумевал не «пачала» в понимании химиков того времени, но «первоначальные частицы», т. е. атомы, из которых сложены все тела. В русском тексте «Рассуждения о твердости и жидкости тел» М. В. Ломоносов поясняет: «Во тьме должны обращаться физики, а особливо химики, не зная внутреннего, нечувствительного частиц строения»⁵. Именно поэтому основное внимание М. В. Ломоносова было направлено на разработку целостной атомистической теории, приложимой ко всем химическим и физическим явлениям⁶. Ему принадлежит заслуга обоснования механической теории теплоты.

¹ Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1950, т. 1, с. 81.

² «Симилярным, — пояснил М. В. Ломоносов, — называется тело, любая часть которого имеет те же частные качества, которыми обладает целое тело, т. е. имеет ту же плотность, цвет, химические свойства».

³ Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1950, т. 1, с. 307.

⁴ Там же, т. 1, с. 81.

⁵ Там же, т. 3, с. 387.

⁶ Работы Ломоносова по атомистике не были им опубликованы. В письме Л. Эйлеру от 5 июля 1748 г. он писал: «Всю систему корпускулярной философии мог бы я опубликовать, однако боюсь, как бы не показалось, что я даю ученому миру незрелый плод скороспелого ума, если я выскажу много нового, что по большей части противоположно взглядам, принятым великими мужами» (Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., 1951, т. 2, с. 173).

Мысль, что теплота есть движение малых частиц веществ, вероятно, впервые была высказана Ф. Бэконом. Затем эту точку зрения отстаивали в XVII в. Р. Декарт, Р. Бойль, Р. Гук, Д. Локк. Развивая далее их работы, М. В. Ломоносов пытался найти объективные доказательства положения, что «теплота состоит во внутреннем движении материи».

Свои мысли о природе теплоты М. В. Ломоносов подробно изложил в диссертации «Размышления о причине теплоты и холода», написанной в 1744 г. и опубликованной в 1750 г.

АТОМИСТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ Р. БОШКОВИЧА, Б. ХИГГИНСА И В. ХИГГИНСА

В середине XVIII в. в трудах Р. Бошковича¹ представления Ньютона о силах, изменяющихся с расстоянием, получили оригинальную разработку. В книге «Теория натуральной философии, приведенная к единому закону сил, существующих в природе» (1758) Р. Бошкович выдвинул гипотезу, согласно которой первые элементы материи, являющиеся центрами сил, однородны, неделимы и непротяженны. Между этими «элементами материи» (материальными точками) действуют либо притягательные, либо отталкивательные силы, что зависит от расстояния между точками. При небольшом расстоянии действует отталкивательная сила; с увеличением расстояния она постепенно убывает, обращается в нуль и переходит затем в силу притяжения. Аргументацию в пользу своих представлений о существовании первых элементов материи Р. Бошкович искал в химии. Он писал, что в химическом анализе сложных тел «мы доходим до все меньшего числа, а потому и до все менее отличных друг от друга родов начал».

В Англии последователями учения И. Ньютона были Б. Хиггинс и В. Хиггинс. Б. Хиггинс в 1775—1795 гг. в своих трудах, развивая атомистические воззрения, высказал следующие положения: 1) все атомы элементов тверды и имеют в точности или приблизительно шарообразную форму; 2) атомы взаимно притягиваются силами, зависящими от расстояний; силы притяжения обратно пропорциональны квадрату расстояния; 3) молекула всегда содержит по одному атому каждого из веществ, из которых она состоит; 4) частицы газов окружены отталкивательными теплородными атмосферами, и, чтобы соединение осуществилось, нужно прорвать или рассеять эти атмосферы.

Последние два положения заслуживают особого внимания, так как подобные же представления впоследствии развивал

¹ Рунжер Бошкович (1711—1787) — хорватский ученый. Родился в Дубровнике (Далмация). Жил и работал в Италии (1740—1770) и в Париже (1773—1783). С 1760 г. почетный член Петербургской Академии наук.

Д. Дальтон. Объяснение Б. Хиггинсом образования соединения в определенных отношениях («насыщения») в зависимости от притягательных и отталкивательных сил между атомами представляет пример приложения теории Ньютона к химическим процессам.

В 1789 г. была опубликована книга В. Хиггинса «Сравнительный обзор флогистонной и антифлогистонной теорий с выводами», переизданная в 1791 г. Это первая работа на английском языке, в которой открыто защищается учение антифлогистиков. Рассуждения атомистического характера введены в нее лишь как дополнительное оружие для нападения на флогистон и потому, может быть, привлекли меньше внимания, чем могло привлечь сочинение, посвященное только атомистической теории. Исходя из старой мысли о том, что «сложный атом» (срокот атомов) является соединением простых неделимых атомов¹, В. Хиггинс выдвигал тезис о том, что простые атомы должны соединяться по два или по три и что промежуточные соединения не могут образовываться, так как это обозначало бы деление атомов. Свои соображения В. Хиггинс использовал для объяснения некоторых конкретных случаев, например для объяснения состава воды и оксидов азота, а также закона нейтрализации.

«Вода, — писал В. Хиггинс, — состоит из молекул, образующихся при соединении одной частицы дефлогистированного воздуха (кислорода. — Ю. С.) с предельной частицей легковоспламеняющегося воздуха (водорода. — Ю. С.); они не способны соединяться с третьей частицей одного из составных элементов».

В. Хиггинс утверждал, что химические реакции протекают только при участии определенного количества атомов. Он придерживался того мнения, что каждая первичная частица флогистированного воздуха (азота) соединена с двумя частицами дефлогистированного воздуха (кислорода) и что эти молекулы окружены общей теплородной «оболочкой». Затем он объясняет разницу между оксидами азота, считая, что она зависит от числа атомов кислорода, связанных с атомом азота. Любопытно, что В. Хиггинс пытался найти численную величину энергии связи между атомами.

Попытка В. Хиггинса пользоваться численными значениями для выражения сродства между атомами представляет несомненный исторический интерес.

В. Хиггинс очень близко подошел к установлению постоянства состава химических соединений, к утверждению закона специфичности «весовых» отношений элементов, подобного за-

¹ В. Хиггинс пользовался термином «предельная частица», что означает последнее деление элементарной материи, а термин «молекула» — последнее деление химического соединения.

кону нейтрализации, и даже к формулировке закона кратных отношений, но не сделал окончательных выводов и, в частности, не конкретизировал понятие об относительной атомной массе в определенных числах. У него не было ясного представления о том, что каждый элемент состоит из атомов определенной массы, отличающейся от атомных масс других элементов. Более того, он полагал, что атомы серы, кислорода и азота равны по массе.

Во второй половине XVIII в. во Франции философы-материалисты, в частности П. А. Гольбах, интересовались атомистической гипотезой¹. Кристаллографические исследования Р. Гаюи² фактически вели к ее утверждению. А. Лавуазье и его учитель Г. Руэль не отрицали ньютоновского учения об атомах, хотя и не развивали эту теорию. Учение Лавуазье о химических элементах и его кислородная система оставляли в стороне решение вопроса о причинах многообразия веществ, о внутренней природе химических элементов, определяющей специфические особенности каждого химического индивида. Но учение Лавуазье о химических элементах и их соединениях имело важное значение в дальнейшем определении ограниченного «набора» (равного числу химических элементов, известных к тому времени) «сортов» атомов. Без этого атомистическая теория Дальтона не могла бы столь быстро найти конкретное приложение в химии.

Создание атомистической теории английским ученым — явление не случайное. В Англии сильны были «атомистические» традиции. Так же как во Франции в последней четверти XVIII в., так и в Англии на рубеже XVIII и XIX вв. существовал благоприятный общий «фон», способствующий постановке и решению актуальных научных проблем. Английская буржуазная революция середины XVII в. и промышленный переворот в Англии в XVIII в. во многом определили высокий уровень экономики и культуры. Промышленный взлет в значительной мере содействовал и научному подъему.

Лондон, Манчестер, Эдинбург, Глазго, где протекала научная деятельность Д. Дальтона, были не только городами с высокоразвитой промышленностью, но и центрами научной жизни. Лондонское королевское общество, Эдинбургское общество для поощрения и улучшения ремесел и мануфактур, Химическое общество в Глазго были в то время крупными очагами науки.

¹ Материя, по П. А. Гольбаху, состоит из неизменных и неделимых атомов, основные свойства которых — протяженность, масса, форма, непроницаемость.

² Рене Жюст Гаюи (1743—1822) — французский кристаллограф и минералог, в 1794—1802 гг. профессор Горной школы в Париже, член Парижской Академии наук.

СОЗДАНИЕ АТОМИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

История создания химической атомистики Дальтона весьма поучительна и интересна. Многие историки химии анализировали труды Д. Дальтона, чтобы воссоздать сложную картину возникновения и утверждения атомистической теории. Эти исследования позволяют проследить основные этапы становления химической атомистики.

Исследуя атмосферу, химики-пневматики XVIII в. создали необходимые предпосылки для более глубокого изучения газового состояния вещества. Не случайно поэтому в начале XIX в. многие ученые занялись анализом физических свойств газовых смесей, механизма их взаимодействия и явления диффузии.

В то время неясен был вопрос, каким образом и почему газы диффундируют друг в друга, образуя при этом однородную газовую смесь атмосферы. Этот вопрос глубоко интересовал Д. Дальтона¹. В 1810 г. он вспоминал: «Занимаясь долгое время метеорологическими наблюдениями и размышляя о природе и строении атмосферы, я нередко удивлялся тому, как может сложная атмосфера... представлять массу, явно однородную...

В 1801 г. я натолкнулся на гипотезу... согласно которой мы должны допустить, что атомы одного рода не отталкивают атомов другого рода, а только атомы того же рода. Такая гипотеза наилучшим образом объясняла диффузию одного газа в другой независимо от того, каковы их удельные веса... Каждый атом любого из двух или всех газов в смеси является центром отталкивания для ближайших частиц того же рода, причем частицы другого рода во внимание не принимаются»². Эта гипотеза (первая теория смешанных газов Дальтона) оказалась неправдоподобной. Для ее обоснования пришлось бы для каждого газа ввести особую отталкивательную силу и, сверх того, предположить, что теплота не является отталкивательной силой. «При дальнейшем рассмотрении этого вопроса, — писал Д. Дальтон, — мне пришло в голову, что я ни разу не учитывал влияния различия в величине частиц упругих флюидов (газов. — Ю. С.)...»³.

Исходя из того, что размеры частиц различных газов могут быть различны, Д. Дальтон стал объяснять механизм смешения (диффузии) газов как процесс проникновения мелких атомов в промежутки между крупными. Чтобы проверить эту гипотезу,

¹ Джон Дальтон (1766—1844) — английский химик и физик, с 1793 г. учитель математики и натуральной философии в Новом колледже (Манчестер). Принимал активное участие в работе Манчестерского литературного и философского общества.

² Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 141—142.

³ Там же, с. 143.

Д. Дальтону необходимо было найти способ определения размера частиц различных газов. В начале сентября 1803 г. Дальтону пришла идея исходить при определении размера частиц не из абсолютной массы атома, а из его относительной массы. Но для этого следовало принять за единицу массу атома одного какого-нибудь элемента. За такую единицу Д. Дальтон принял массу атома водорода, равную единице.

6 сентября 1803 г. Д. Дальтон составляет первую «таблицу относительных весов первичных частиц», которые требовались ему для разработки физической теории поглощения газов в воде:

Первичный атом:

водорода	1
кислорода	5,66
азота	4
углерода	4,5
воды	6,66
аммиака	5
селитряного газа	9,66
селитряной окиси	13,66
селитряной кислоты	15,32
серы	17
сернистой кислоты	22,66
серной кислоты	28,32
угольной кислоты	15,8
окиси углерода	10,2

Атомную массу кислорода Д. Дальтон нашел на основании данных анализа воды (85 % кислорода и 15 % водорода), полученных А. Л. Лавуазье. Относительная масса атома кислорода была вычислена из соотношения $85 : 15 = 5,66$. Атомную массу атома азота Д. Дальтон установил, пользуясь данными анализа аммиака NH_3 (80 % азота и 20 % водорода): $80 : 20 = 4$. Атомную массу углерода он вычислил из данных анализа углекислого газа (72 % углерода), полученных А. Лавуазье, причем была использована ранее установленная масса кислорода, а угольной кислоте он приписывал формулу CO_2 , оксиду углерода CO ; наконец, атомная масса серы была получена в результате анализа серной кислоты (61,5 % серы), при этом он учитывал уже известную атомную массу кислорода и предполагал, что формула серной кислоты SO_2 .

19 сентября 1803 г. Д. Дальтон выясняет правильный состав оксидов азота: N_2O , NO , NO_2 .

21 октября 1803 г. ученый прочитал на заседании Манчестерского литературного и философского общества доклад «О поглощении газов водой и другими жидкостями», который

сопровождался демонстрацией таблицы относительных масс: первичных частиц газов и других тел.

«Исследование относительных весов первичных частиц, — писал Д. Дальтон в 1805 г., — является, насколько я знаю, совершенно новой областью. Последнее время я производил эти исследования со значительным успехом»¹.

В 1805 г. Д. Дальтон в таблицу (1803 г.) вносит исправления:

	1803 г.	1805 г.
Азот	4	4,2
Углерод	4,4	4,3
Кислород	5,66	5,5

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Как мы уже знаем, Ж. Пруст выражал полученные им результаты анализа состава химических соединений в процентных отношениях, например для соединений свинца с кислородом (7,1; 9,3; 13,3 % кислорода). Процентное выражение исключало возможность обнаружить зависимость между этими цифрами, характеризующими состав химических соединений. Решение этой коренной проблемы химии дал Д. Дальтон в 1803—1804 гг. Опираясь на фундаментальное положение, что атомы различных элементов имеют различную массу, Д. Дальтон высказал гениальное предположение, что количественное соотношение элементов в соединении можно определить, если вычислить количество кислорода, например, в соединениях CO и CO₂, взятое по отношению к одному и тому же количеству углерода. Д. Дальтон показал, что в оксиде углерода (II) на 44 части углерода приходится 56 частей кислорода, а в двуоксиде углерода (IV) — 112,6 частей кислорода, т. е. в два раза больше. На примере оксидов азота оказалось возможным особенно убедительно продемонстрировать тот факт, что весовые количества кислорода, соединяющиеся с одним и тем же количеством азота, относятся между собой, как простые целые числа — 1:1; 1:2; 1:3.

Так был открыт один из важнейших законов химии — закон простых кратных отношений, который позволил с помощью представлений об атомах объяснить причину определенных соотношений элементов в химических соединениях.

«Учение об определенных соотношениях кажется мне таинственным, — писал Д. Дальтон Я. Берцелиусу в 1812 г., — если мы не признаем атомной гипотезы»².

¹ Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. М., 1940, с. 85.

² Там же, с. 102.



Д. Дальтон.

В течение августа и сентября 1804 г. Д. Дальтон исследовал состав болотного газа (метана) и маслородного газа (этилена), открытого еще в 1794 г. Для этилена он установил формулу C_2H_4 , а для метана — CH_4 . Эти данные подтверждали, что количественные соотношения элементов, образующих несколько соединений, выражаются отношением целых чисел.

В сентябре 1805 г. Д. Дальтон разработал «вторую теорию газовых смесей» (разные газы отличаются размерами своих атомов). Эта теория поставила перед ученым задачу определить относительные размеры и массу, а также относительное число атомов в данном объеме.

В 1806 и первой половине 1807 г. Д. Дальтон вычислил относительные массы «первичных частиц» металлов, солей и других веществ. Основное свое усилие Д. Дальтон направил на разработку эффективной системы для вычисления относительных атомных масс элементов на основании имевшихся в то время химических данных. Он использовал несколько методов анализа: 1) сжигание определенного количества металла и определение массы получившегося оксида; 2) растворение определенного количества металла в кислоте, осаждение и взвешивание прокаленного оксида; 3) определение объема водорода, выделяющегося при растворении известного количества металла в кислоте; 4) окисление низших оксидов действием раствора хлорной извести и осаждение получившегося высшего оксида; 5) определение объема оксида азота, выделяемого при растворении металла в азотной кислоте.

Отмечая заслуги Д. Дальтона, Т. Томсон¹ в 1807 г. писал: «У нас нет никаких прямых методов определения плотности атомов тел; но мистер Дальтон, чья необычайная изобретательность и острота ума небезызвестны в философском мире, недавно выдвинул гипотезу, которая, если окажется правильной,

¹ Томас Томсон (1773—1852) — шотландский химик, ученый Дж. Блэка, в 1817—1841 гг. профессор Университета в Глазго, автор известного учебника химии и один из первых английских историков химии. Он написал историю химии, доведенную до 1820-х годов.

даст нам очень простой метод определения этой плотности (атомов тел) с высокой точностью»¹.

Представляется важным подчеркнуть, что таблицы относительных весов первичных частиц Д. Дальтона стали интересовать химиков именно с того момента, когда Дальтон в 1807—1808 гг. объяснил способ их вычисления, предложил «систему расчета» и продемонстрировал их применение для различных пропорций.

Весной 1807 г., после лекций (в Эдинбурге и Глазго), в которых он впервые изложил основные положения химической атомистики, Д. Дальтон решил опубликовать свою теорию. В июне 1808 г. вышла первая часть книги «Новая система химической философии», в которой автор писал: «Одна из важнейших задач данной работы — показать важность и преимущество установления относительных весов первичных частиц простых и сложных тел»².

Д. Дальтон сформулировал следующие общие правила, которыми следует руководствоваться в химических исследованиях:

«1. Если может быть получено только одно соединение двух тел, то следует признать, что оно двойное, если только нет какого-либо обстоятельства, свидетельствующего о противном.

2. Если наблюдаются два соединения, то их следует признать двойным и тройным»³.

Приняв «принцип наибольшей простоты» как общее руководящее правило в решении вопроса о составе вещества, Д. Дальтон ошибочно считал, что «наиболее простая формула обладает и наибольшей вероятностью быть точной». Исходя из этих правил, Д. Дальтон принял, что «вода является двойным соединением водорода и кислорода и веса их относятся почти как 1:7, что аммиак есть двойное соединение водорода и азота и веса двух атомов относятся приблизительно как 1:5»⁴.

В январе — феврале 1810 г. Д. Дальтон прочитал в Манчестере лекции, в которых раскрыл основное содержание своей теории. Английский ученый высказал фундаментальную идею о том, что атомы различных химических элементов неодинаковы по качеству и по их массе, в то время как все атомы одного и того же вещества совершенно одинаковы.

«Все атомы одного рода... — подчеркивал Д. Дальтон, — должны обязательно рассматриваться как одинаковые между собой по форме, весу и всем другим особенностям»⁵. Это поло-

¹ Thomson T. A. *System of Chemistry of Inorganic Bodies*, ed. 3, v. 3. Edinburgh, 1807, p. 424.

² Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике Л., 1940, с. 91.

³ Там же.

⁴ Там же, с. 92.

⁵ Там же, с. 93.

жение подтверждалось законом постоянства состава вещества, открытым Ж. Прустом.

Д. Дальтон ввел новое понятие химической массы, выразив ее в атомной массе химического элемента. Он считал, что химическое соединение образуется тогда, когда атомы разнородных элементов располагаются друг возле друга и образуют атом сложного тела, масса которого равняется сумме масс элементарных атомов, его образующих. Эта гипотеза хорошо согласовалась со всеми экспериментальными данными, полученными при количественном изучении состава вещества.

Достаточно полное изложение основных положений химической атомистики и ее роли в химии было дано Д. Дальтоном во второй части «Новой системы», опубликованной в 1810 г. В предисловии к этой части ученый отметил, что задержка ее публикации была связана с тем, что автору пришлось выполнить большое число экспериментов, так как он не мог принять данные анализов, полученные другими учеными, за истинные, поэтому он не писал о том, чего не проверил экспериментально. Д. Дальтон мог с полным основанием сказать, что «данный труд содержит больше оригинальных фактов и опытов, чем любое другое, сравнимое по объему сочинение по основам химии»¹.

Д. Дальтон не сомневался в том, что все те химики, которые примут его теорию, найдут в ней исключительно полезные указания при проведении химических исследований. При этом он считал, что «в будущих исследованиях они (т. е. атомные массы элементов. — Ю. С.) могут быть снова изменены; это будет зависеть от точности, с которой будут получены соотношения элементов в металлических окислах, сернистых соединениях или солях»².

Атомистическая теория Дальтона уже вскоре после появления в печати нашла признание как в Англии, так и в других странах.

Еще в 1804 г. Т. Томсон оценил значение новой теории для химии и стал убежденным сторонником учения Дальтона. «Я был освещен новым светом, озарившим мой ум, и с первого взгляда понял важность этой теории»³. С разрешения Д. Дальтона, Т. Томсон в 1807 г. включил основные положения новой теории в третье издание своего учебника «Системы химии», изложив их в специальной главе «Гипотезы Дальтона относительно плотности атомов газов». В этой главе Т. Томсон формулирует закон кратных отношений, приводит символы атомов элементов по Дальтону и таблицу атомных масс некоторых элементов и их соединений. По мнению автора, «теория Дальтона

¹ Dalton J. A New System of Chemical Philosophy, v. 2, 1810, p. 236.

² Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 98.

³ Там же, с. 158.

есть нечто более, нежели простая гипотеза; она заслуживает особенного внимания и может оказать большую помощь при исследовании составных частей твердых тел»¹.

Учебник Т. Томсона в немалой степени способствовал быстрому признанию дальтоновской теории. Т. Томсон сильно содействовал признанию учения Дальтона среди химиков². Он первым указал, как можно с помощью атомистической теории объяснить и объединить законы, открытые И. Рихтером, К. Венцелем и Ж. Прустом. Т. Томсон трактовал закон кратных отношений как следствие теории Дальтона и привел таблицу атомных масс, отнесенных к массе атома водорода, принятой за единицу.

14 января 1808 г. Т. Томсон прочитал в Лондонском королевском обществе доклад о содержании щавелевой кислоты в различных ее солях³. В нем он подчеркнул значение закона кратных отношений, открытого Д. Дальтоном.

В 1808 г. в трудах Королевского общества была опубликована статья В. Волластона⁴ «О кислых и основных солях», в которой автор изложил результаты своих исследований состава бикарбоната и карбоната калия. Он установил, что количества угольной кислоты (CO_2) в этих солях относятся как 2:1. То же самое отношение он получил и при исследовании гидросульфата и сульфата калия. Автор указал на то, что установленные им факты являются «частными случаями более общего наблюдения мистера Дальтона, установившего, что во всех случаях элементарная частица вещества (т. е. атом. — Ю. С.) стремится соединиться с атомом... в простом кратном отношении»⁵. С момента выхода в свет (в 1808 г.) книги Дальтона «Новая система химической философии», а также статей Т. Томсона и В. Волластона, иллюстрирующих плодотворность применения положений учения Дальтона, атомистическая теория стала достоянием научной общественности, и с этого момента интерес к ней возрастал непрерывно.

Отмечая роль Д. Дальтона в развитии химии, Ф. Энгельс писал: «Новая эпоха начинается в химии с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии)»⁶.

Закон простых кратных отношений открыл широкий путь

¹ Цит. по кн.: Канницаро С. Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений. — Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 15.

² В 1808 г. вышел французский перевод «Системы химии» Т. Томсона, а в 1811 г. — немецкий перевод; два издания вышли в Америке.

³ См.: Thomson T. On Oxalic Acid. — Phil. Trans., 1808, v. 98, p. 63—95.

⁴ Вильям Волластон (1766—1828) — английский химик, физик и минералог. В 1800 г. разработал способ приготовления ковкой платины. Открыл палладий и родий (1804).

⁵ Wollaston W. H. On super-acid and sub-acid salts. — Phil. Trans., 1808, v. 98, p. 96—102.

⁶ Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 20, с. 608.

для изучения отношений между реагирующими веществами. С момента его открытия химические реакции стали изучаться с позиций атомистической теории. Но на долю теории Дальтона выпали и серьезные испытания. У себя на родине Д. Дальтон встретил авторитетного критика прежде всего в лице Г. Дэви, который придерживался взгляда, что «вещества, которые мы в настоящее время рассматриваем как состоящие из различных родов материи, могут в конце концов быть сведены к различным соотношениям одинаковых веществ, и таким путем наука о составе тел может быть существенным образом упрощена... Мы можем допустить, что все разнообразие материальных веществ обязано своим строением комбинации различных количеств двух или трех видов весомой материи»¹.

Одним из принципиальных разногласий между Д. Дальтоном и Г. Дэви был вопрос о делимости атома. Не соглашаясь с Г. Дэви, который принимал делимость атомов, Д. Дальтон утверждал, «что мы можем назвать собственно элементарными началами те, которые никогда не могут быть преобразованы одно в другое при помощи любой доступной нам силы»².

«Я избрал слово «атом», — писал Д. Дальтон в 1810 г., — для обозначения первичных частиц, предпочитая его словам «частица», «молекула»... потому, что это слово кажется мне значительно более выразительным; оно включает в себя представление о неделимости»³.

В. Волластон, убедившись в произвольности правила «простоты» Дальтона, в 1814 г. пришел к выводу, что безнадежно искать истинные атомные массы. Он создал «синоптическую шкалу химических эквивалентов». Вместо «атомных весов» В. Волластон стал теперь говорить об эквивалентах как реальных, экспериментально устанавливаемых величинах, полезных для химиков⁴.

Он писал: «Я не хотел бы, чтобы мои данные искажались в угоду атомной теории, и добивался, чтобы практическое удобство было моим единственным руководящим принципом»⁵. Поэтому в расчетах химических эквивалентов В. Волластон принимал эквивалент кислорода равным 10 и считал, что у каждо-

¹ Найт Д. Дальтон и его критики. — В кн.: *Философские проблемы современной химии*. М., 1971, с. 93—94.

² Там же, с. 97—98.

³ Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 93.

⁴ «Эквивалент — это весовое количество простого вещества (химического элемента. — Ю. С.), которое при замещении другого простого вещества играет его роль» (О. Лоран). Сила учения об эквивалентах была в экспериментально установленных цифрах и в независимости от каких-либо гипотез, их объясняющих.

⁵ Цит. по кн.: Канницца ро С. Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений. — *Унив. изв.* (Киев), 1873, № 1, с. 33.

го элемента существует лишь один эквивалент. Это приводило к смешению понятий «эквивалент» и «соединительный вес».

Возможно, обоснование и развитие атомистической теории несколько задержалось бы, если бы шведский ученый Я. Берцелиус не положил теорию Дальтона в основу своих исследований, которые он продолжал в течение многих лет (1812—1826). Они привели к прочному утверждению атомистической теории в химии.

Рассмотрим, как была принята атомистическая теория Дальтона во Франции, Германии и России. В 1808 г. во Франции появился перевод книги Т. Томсона «Система химии неорганических веществ» с предисловием К. Бертолле. Нельзя согласиться с А. Вюрцем, что К. Бертолле в этом предисловии «нападает весьма ожесточенно на атомистическую систему»¹. На самом деле К. Бертолле писал: «В этом сочинении находится элегантно изложенная гениальная гипотеза Дальтона, с помощью которой он объясняет постоянные пропорции, наблюдаемые между элементами некоторых сложных тел... эта гипотеза дает объяснение явления, причина которого до сих пор оставалась непонятной; но чем она привлекательнее, тем более нужно подвергнуть ее внимательному рассмотрению»².

Как видно, сомнения К. Бертолле относились не столько к самой идее Дальтона, сколько к общности закона кратных отношений, а также к способу определения атомных масс исходя из постулата Дальтона о преимущественном соединении атомов в простейшей пропорции 1:1. К. Бертолле в этом ошибочном предположении Д. Дальтона уловил самый слабый и уязвимый пункт его теории.

Атомистическая теория Д. Дальтона получила дальнейшее развитие в трудах таких французских химиков, как Ж. Гей-Люссак, Ж. Дюма, Ш. Жерар, О. Лоран. Совершенно по-другому встретили теорию Дальтона ученые Германии. Такие крупные представители идеалистической философии, как И. Кант, Ф. Шеллинг, были убежденными динамистами, принимавшими идею первичности «сил», действие которых и образует весь мир наблюдаемых явлений. И. Кант в 1786 г., отвергая идею дискретности материи, утверждал, что «конструкцию материи образуют притягательные и отталкивающие силы», заполняющие пространство непрерывно³.

Идеалистическая философия Канта оказала влияние на научные концепции немецких ученых, и прежде всего на извест-

¹ Вюрц А. История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени. СПб., 1869, с. 17.

² Цит. по кн.: Канницца ро С. Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений.— Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 17.

³ См.: Кант И. Метафизические начала естествознания. Соч. в 6-ти томах, М., 1966, т. 6, с. 6.

ного электрохимика конца XVIII и начала XIX в. И. Риттера¹, который считал электричество «чистой» нематериальной силой — проявлением мистического мирового духа. Отрицание атомного строения вещества серьезно «наказало» немецкого ученого: он не смог правильно объяснить процессы электролиза, которые тщательно изучал.

В 1820 г. Ф. Вёлер перевел на немецкий язык и издал в Германии первый том книги Я. Берцелиуса «Учебник химии». Как убежденный сторонник атомистического учения, Я. Берцелиус отмечал, что закон определенных пропорций оказался совершенно неожиданным для динамического воззрения. Он охарактеризовал динамическую концепцию как «спекулятивную философию некоторых немецких школ». Эта фраза вызвала гневную реакцию Г. Гегеля, который на страницах своей книги «Наука логики» резко напал на Я. Берцелиуса. Он называл атомную теорию, «лежащую вне опыта, пустыней» и пытался доказать «ничтожность категорий, на которых зиждется как старая, так и притязаящая на новизну корпускулярная теория»². «Атом на самом деле сам представляет собой мысль, и понимание материи как состоящей из атомов есть... метафизика, остерегаться которой у нас есть, несомненно, достаточно оснований, ибо она бессмысленна»³. Не оказало ли это предостережение Г. Гегеля свое отрицательное влияние на немецких химиков?

В Германии долгое время оставались в силе антиатомистические убеждения. Особенно ярко это проявилось в конце XIX в., когда В. Оствальд вновь поднял «меч» на атомистику. Поход его против атомно-молекулярного учения закончился, однако, полным поражением.

УТВЕРЖДЕНИЕ АТОМИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДАЛЬТОНА

Я. Берцелиус⁴ считал теорию Дальтона величайшим шагом вперед, который когда-либо химия сделала в своем совершенствовании. Но, по мнению Я. Берцелиуса, Д. Дальтона можно

¹ Иоганн Риттер (1776—1810) — немецкий электрохимик, автор трехтомной работы «Das elektrische System der Körper» (1805—1806).

² Гегель Г. В. Энциклопедия философских наук, ч. I. М.—Л., 1923, с. 168—169.

³ Гегель Г. В. Наука логики. М., 1970, т. I, с. 456.

⁴ Иенс Якоб Берцелиус родился 20 августа 1779 г. в маленьком шведском селе Вэферсунда, близ Линчепинга, в семье учителя. Окончив гимназию, Я. Берцелиус в 1797 г. поступил в Упсальский университет, где начал заниматься химией. В 1802 г. Королевская медицинская коллегия назначила Я. Берцелиуса адъюнктом медицины и фармации при Медико-хирургическом институте в Стокгольме. В 1807 г. он был утвержден ординарным профессором химии и фармации. В 1808 г. Я. Берцелиус избирается действительным членом, а в 1810 г. президентом Шведской Академии наук. С 1818 г. он непременный секретарь Академии. В этой должности он был до конца жизни.

справедливо упрекнуть в том, что он мало уделял внимания опыту в разрешении спорных вопросов. Поэтому у некоторых ученых иногда создавалось впечатление, что при тех немногих опытных проверках, которые были произведены Д. Дальтоном, им руководило желание добиться определенного результата методом, которому никогда нельзя достаточно доверяться, в особенности если опыты должны служить основанием или важным доказательством, противоположным предвзятому теоретическому мнению.

Важным научным достижением Д. Дальтона является введение им в химию атомных масс химических элементов. Однако ввиду недостаточности экспериментального материала и произвольности методов английского ученого, с которыми он приходил к определению атомных масс, большинство их было определено неверно.

«Благодаря новым опытам, — писал Я. Берцелиус, — я вскоре убедился, что числа Дальтона лишены той точности, которая необходима для практического применения его теории. Я понял, что прежде всего надо определить с максимальной точностью атомные веса возможно большего числа элементов... Без этого за зарей химической теории не может последовать ее долгожданный день. Это было тогда важнейшей задачей химического исследования, и я целиком отдался ей»¹. Особую роль здесь сыграли точные количественные исследования, связанные с определением атомных масс и обоснованием закона простых и кратных отношений.

Я. Берцелиус ясно понимал, что развитие химической атомистики страдает не от недостатка идей, а от отсутствия необходимого количества надежных экспериментальных данных. Поэтому он и приступил к анализам различных солей, кислот, оснований и оксидов. Эти работы сыграли решающую роль в дальнейшем развитии химической атомистики.

В 1814 г. Я. Берцелиус опубликовал свою таблицу атомных масс 41 элемента, а в 1818 г. в третьем томе шведского издания «Учебника химии» он полно изложил теорию химических пропорций. В 1819 г. ученый опубликовал на французском языке в виде отдельного сочинения эту часть своего учебника, а немецкий перевод ее появился в 1820 г.² Эта небольшая книга представляет огромный научный интерес. В ней обобщены все экспериментальные данные упорной, более чем десятилетней работы ученого и обоснованы теоретические положения. Можно с уверенностью сказать, что эта работа Я. Берцелиуса была одним из самых выдающихся исследований химиков того вре-

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., 1961, с. 46.

² Berzelius J. Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen. Dresden, 1820.



Я. Берцелиус.

мени, которое подвело прочную экспериментальную базу под атомистическую теорию Дальтона.

Я. Берцелиус определил атомные массы 45 элементов, проанализировал и рассчитал процентный состав 2600 соединений. Это был исполинский экспериментальный труд, огромный по объему. Однако в таблице атомных масс (1818) встречались некоторые неточности (особенно это относится к металлам, например бериллию, урану и др.). Ошибки в атомных массах возникали за счет неправильных предполагаемых формул соединений.

Перед Я. Берцелиусом стояли трудные задачи. Он отчетливо сознавал, что на произ-

вольной основе нельзя определить атомный состав соединений и атомную массу элементов.

«До тех пор, — писал Я. Берцелиус, — пока мы не будем в состоянии определить вес каждого тела при температуре, при которой оно становится летучим, газообразным, по сравнению с равным объемом, например, кислорода, до тех пор у нас будет отсутствовать прямой способ для суждения об этом. Мы должны поэтому ограничиваться косвенными исследованиями»¹.

Особенно большие трудности возникли при определении атомных масс металлов, так как нелетучие соединения металлов не позволили применять объемный метод. Поэтому Я. Берцелиус вынужден был исходить из предполагаемой формулы оксидов металлов.

Первоначально, по-видимому, под влиянием Д. Дальтона Я. Берцелиус придерживался неправильного представления о составе оксидов металлов. Он считал, что оксиды металлов всегда состоят из одного атома металла и 1, 2, 3 или 4 атомов кислорода. Возможность существования таких соединений, как Me_2O , Me_2O_3 , Me_2O_5 , отрицалась им. Оксиды всех энергичных «оснований» имеют формулу RO_2 (KO_2 , NaO_2 и т. д.), для оксидов алюминия, хрома и железа он принимал формулу RO_3 . Постулат об одном типе оксидов RO_n привел к тому, что в системе 1818 г. атомные массы металлов имели удвоенные зна-

¹ Berzelius J. Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen. Dresden, 1820, S. 120.

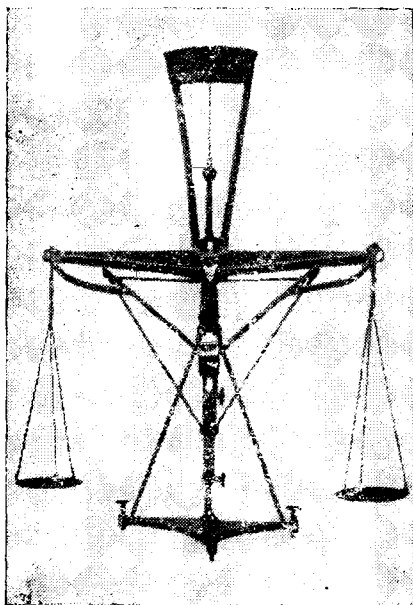
чения, а для щелочных металлов — учетверенные.

Сопоставление окислительных рядов азота и хлора, марганца и хрома привело Я. Берцелиуса к выводу, что надо отказаться от мнения о существовании только простейшего типа оксидов RO_n , что надо признать окислительный ряд типа R_2O_n . Признание формулы R_2O_n сыграло важную роль в усовершенствовании системы атомных масс элементов.

При определении атомных масс Я. Берцелиус использовал за единицу сравнения кислород ($O=100$). Он аргументировал это тем, что кислород является центром, «вокруг которого вращается вся химия». Много лет спустя кислород был признан официально как эталон для сравнения ($O=16$).

В 1819 г. П. Л. Дюлонг¹ и А. Т. Пти² опубликовали статью «Исследования относительно некоторых важных пунктов теории теплоты», в которой определили теплоемкости большого числа простых тел и обнаружили, что произведение атомной массы элемента на удельную теплоемкость образуемого им простого тела в твердом состоянии есть величина постоянная. П. Дюлонг и А. Пти составили таблицу для иллюстрации закона атомных теплоемкостей.

«Простой взгляд на эти числа, — писали авторы, — показывает, сколь замечательно по своей простоте сближение, что в нем нельзя не узнать тотчас же существования физического закона, способного быть обобщенным и распространенным на все элементарные вещества... Так как число и разнообразие веществ, с которыми мы имели дело, не позволяют рассматривать чисто случайным вышеуказанное соотношение, то мы считаем себя вправе вывести следующий закон: атомы всех простых тел имеют совершенно одну и ту же теплоемкость»³.



Весы Берцелиуса.

¹ Пьер Луи Дюлонг (1785—1838) — французский химик и физик, с 1820 г. профессор физики Политехнической школы в Париже.

² Алексис Терез Пти (1791—1820) — французский физик, профессор физики Политехнической школы (1811).

³ Цит. по ст.: Канниццаро С. Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений. — Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 86.

Т а б л и ц а 5. Атомные теплосмкости по Дюлонгу и Пти

Эле- мент	Атомная теплосм- кость	Отноше- ние ве- са ато- мов	Произведе- ние веса атома и со- ответствующей атомной теплосмкости	Эле- мент	Атомная теплосм- кость	Отноше- ние веса атомов	Произведе- ние веса атома и со- ответствующей атомной теплосмкости
Bi	0,0288	13,30	0,3830	Te	0,0912	4,63	0,3675
Pb	0,0293	12,95	0,3794	Cu	0,0949	3,957	0,3755
Au	0,0298	12,43	0,3704	Ni	0,1035	3,69	0,3819
Pt	0,0314	11,16	0,3740	Fe	0,1100	3,392	0,3731
Sn	0,0514	7,35	0,3779	Co	0,1498	2,46	0,3685
Ag	0,0557	6,75	0,3759	S	0,1880	2,011	0,3780
Zn	0,0927	4,03	0,3736				

Авторы высказали надежду, что в результате их исследования «атомная теория получит дополнительную степень вероятности и определенности».

Закон Дюлонга и Пти утверждал постоянство произведения удельной теплосмкости (C) на атомную массу (A):

$$A \cdot C \cong 6,4.$$

На основе закона атомных теплосмкостей П. Дюлонг и А. Пти определили правильно формулы FeO , Fe_2O_3 для оксидов железа, Cu_2O , CuO для оксидов меди.

Тщательными исследованиями В. Реньо в 1840—1841 гг. показал, что закон Дюлонга и Пти должен быть принят, если «не за абсолютный, то за весьма близкий к истине». Единственно углерод, бор и кремний представляли исключение из закона.

Я. Берцелиус был первым, кто применил закон Дюлонга и Пти для установления атомных масс. Он также воспользовался явлением изоморфизма, открытым в 1819 г. Э. Митчерлихом¹.

В 1819—1821 и последующих годах появилась серия статей Э. Митчерлиха, посвященная изучению изоморфизма, в частности кристаллической формы и состава фосфорнокислых и мышьяковокислых солей. Некоторые из этих исследований были проведены в Стокгольме в лаборатории Я. Берцелиуса. Работы Э. Митчерлиха произвели на Я. Берцелиуса сильное впечатление. В 1821 г. появилась обобщающая статья Э. Митчерлиха «О сходстве кристаллических форм различных веществ и об отношении, существующем между этими формами и числом элементарных атомов в кристаллах».

В результате своих исследований Э. Митчерлих пришел к выводу, что равное число атомов, соединенных одним и тем же способом, образует одинаковые кристаллические формы, кото-

¹ Эйльхард Митчерлих (1794—1863) — немецкий химик, с 1822 г. профессор Берлинского университета, автор двухтомного «Учебника химии» (1829—1830).

рые не зависят от природы атомов, но только от их числа и способа соединения. Э. Митчерлих установил, что правильная формула оксида хрома Cr_2O_3 , а не CrO_3 , как принимал Я. Берцелиус. Следовательно, формулы оксидов алюминия, марганца, железа, изоморфные с оксидом хрома, надо писать не AlO_3 , MnO_3 , FeO_3 , а Al_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 .

Из закона изоморфизма Я. Берцелиус вывел следующее правило: если одно вещество изоморфно другому, в котором число атомов известно, то можно определить число атомов в обоих веществах, так как изоморфизм есть лишь следствие одинакового атомного состава. Закон Митчерлиха дает возможность по известному составу одного соединения (в твердом виде) определить атомный состав изоморфных с ним соединений.

Используя различные методы определения атомных масс элементов, Я. Берцелиус в 1826 г. дал новую систему атомных масс.

На странице 132 приведена сводная таблица атомных масс по Дальтону (1810), Берцелиусу (1818, 1826), Авогадро (1821), Дюма (1828). В ней указаны также и современные значения атомных масс. Эта таблица — отражение огромного труда, выполненного учеными, без которой немислим был дальнейший прогресс химии. По словам Вюрца, «эта таблица как вечный монумент, который Я. Берцелиус воздвиг науке и своей собственной славе»¹.

В этой таблице атомные массы большинства металлов оказались очень близкими к современным; соответствующие оксиды многих из них получили правильную формулу. Вместо прежних формул FeO_2 , FeO_3 , CuO и CuO_2 Я. Берцелиус принял формулы FeO , Fe_2O_3 , Cu_2O , CuO , CaO , BaO , Al_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Однако атомные массы щелочных металлов были установлены неточно, так как для их оксидов Я. Берцелиус принимал такой состав: NaO , KO и т. д. В 1841 г. В. Реньо внес коррективы в эти формулы, после чего в системе атомных масс Я. Берцелиуса почти не было принципиальных ошибок². Из 54 элементов, известных к концу жизни шведского химика, неправильными оказались атомные массы серебра, бора, бериллия, кремния³, ванадия, циркония, урана, церия, иттрия и тория:

¹ Вюрц А. Атомистическая теория. Киев, 1882, с. 45.

² Исследования Ж. Дюма и Ж. Стаса показали, что при определении атомной массы углерода ($\text{C}=12,25$) Я. Берцелиус ошибся примерно на 2%. Это совершенно неожиданное открытие (1840) вызвало недоверие к данным Я. Берцелиуса. Началась их тщательная проверка, в результате которой оказалось, что эта ошибка была у него самой большой. Ж. С. Стас поставил ряд опытов для определения точных атомных масс. Он предложил в 1860 г. перейти от водородного стандарта (т. е. $\text{H}=1$) к кислородному ($\text{O}=16$).

³ Правильные атомные массы для бора и кремния были установлены впервые С. Канниццаро, определившим плотность паров их летучих хлористых соединений.

Таблица 6. Сводная таблица атомных масс

Символы химичес- кого эле- мента	Атомная масса					
	по Даль- тону (1817)	по Берце- лиусу (1818)	по Аво- гадро (1821)	по Берце- лиусу (1826)	по Дюма (1823)	современные значения
O	7	16	16,1	16,026	16	15,99
Cl	—	35,41	33,74	35,470	35,4	35,453
I	—	—	—	126,206	125,3	126,91
Fl	—	—	16,3	18,734	18,7	18,99
N	5	—	13,97	14,186	14,15	14,006
S	13,0	32,2	32,60	32,239	33,2	32,064
Ph	9	62,7	32	31,436	31,35	30,9738
B	—	11,1	14,7	21,793	10,88	10,811
C	5,4	12,05	12,08	12,250	6,02	12,011
H	1	0,99	—	1	1	1
Se	—	79,34	—	79,263	79,35	78,96
As	42	150,52	75	75,329	75,26	74,921
Mo	—	95,5	—	95,920	95,6	95,95
Te	—	129,0	—	129,243	64,5	127,61
Pt	100	191,4	389	194,753	194,4	195,09
Cr	—	112,6	—	56,383	56,3	52,01
W	56	193,2	—	189,621	179,31	183,86
Sb	40	253,0	129	129,243	129,0	121,75
Si	—	47,4	31,6	44,469	44,8	28,086
Au	140	397,7	398	199,207	198,8	196,967
Pd	—	225,2	—	114,526	112,6	106,4
Hg	167	405,0	405	202,863	100,1	200,59
Cu	56	126,6	127	63,415	63,3	63,54
Ni	—	128,3	—	59,245	61,15	58,71
Sn	50	235,3	235	117,839	117,6	118,69
Pb	95	414,2	414	207,458	212,1	207,19
Fe	50	108,5	108,5	54,363	54,2	55,847
Zn	56	129,0	129	64,621	64,5	65,357
Mn	40	113,8	114	57,019	56,9	54,938
Al	—	54,7	36	27,431	27,45	26,9815
Mg	—	50,7	94	25,378	25,35	24,312
Ca	—	81,9	82	41,030	40,9	40,08
Na	—	93,1	90	46,620	46,5	22,98
Ag	100	432,5	216	216,611	216,25	107,868
Bi	68	284,4	—	213,208	212,8	209,00
K	—	—	78	78,52	—	39,102
Ba	—	—	274	137,3	—	137,34
Sr	—	—	175	88,7	—	87,62

многие из них были исправлены лишь в результате открытия периодического закона.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Кислородная система А. Лавуазье позволила создать первую научную классификацию соединений; атомистическая теория Дальтона раскрыла природу химических элементов и их соединений. Попытки химиков XVII и XVIII вв. ответить на

этот вопрос не дали положительного результата. Но идея И. Ньютона о том, что атомам материи присущи силы притяжения и отталкивания, получила в химии широкое признание. Стремление объяснить притяжение атомов друг к другу силами, подобными всемирному тяготению, однако, не увенчалось успехом. Если всемирное тяготение универсально и зависит только от массы и расстояния, то химическое притяжение специфично, избирательно, сменяется зачастую отталкиванием и зависит не только от массы частиц, но и от каких-то других причин.

Какова природа химических сил, как они меняются в зависимости от расстояния между атомами и от условий проведения реакции — эти и многие другие вопросы оставались невыясненными. Вот почему химики начала XIX в. с таким энтузиазмом восприняли открытие вольтова столба, усмотрев в электричестве «универсальный агент», к которому могут быть сведены и силы химического взаимодействия.

Первых реальных успехов добился в этом направлении Г. Дэви. Он высказал мысль, что при электролизе должна обнаруживаться связь между химическим сродством составных частей разлагаемого вещества и электрической силой.

«Связь между электрической энергией и химическим сродством достаточно очевидна, — говорил Г. Дэви в 1806 г. — Быть может, они тождественны по своей природе и являются основными свойствами вещества»¹.

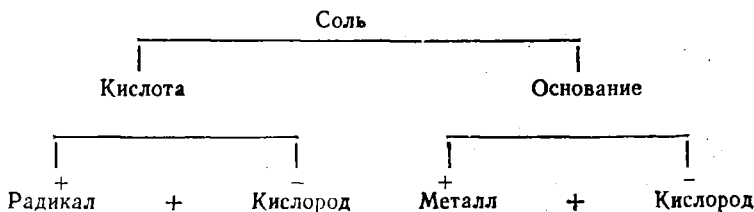
В 1807 г. Г. Дэви получил металлические калий и натрий электролизом едких щелочей, считавшихся до этого неразложимыми веществами². В 1808 г., используя ртуть в качестве катода, Г. Дэви получил амальгамы щелочноземельных металлов. После отгонки ртути он выделил кальций, стронций, барий и магний.

Я. Берцелиус был одним из первых, кто стал рассматривать химическое действие как электрическое явление. Уже в его первой работе «Трактат о гальванизме» (1802) проводилась мысль, что химическое сродство имеет электрическую природу. В 1803—1806 гг. Я. Берцелиус опубликовал совместно с В. Хизингером результаты экспериментов по электролизу, которые указывали на существование сродства данного химического соединения к определенному виду электричества. Они установили, что в процессе электролиза происходит разложение солей на электроположительные и электроотрицательные части. Я. Берцелиус считал, что все соли содержат основание и кислоту (ангидрид).

¹ Дэви Г. О некоторых химических действиях электричества. М. — Л., 1933, с. 73.

² 7 марта 1808 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар получили натрий и калий в больших количествах, что помогло изучить подробнее их свойства и применять в химических опытах. 20 июня 1808 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар получили бор при разложении борной кислоты посредством калия.

Поэтому он представлял формулу сульфата калия KOSO_3 как соединение электроположительной частицы KO с электроотрицательной SO_3 . Это правило он распространил на все химические соединения.



На основе этих представлений Я. Берцелиус развил электрохимическое дуалистическое учение о составе соединений.

В 1811—1818 гг. Я. Берцелиус на электрохимической основе дал классификацию реакционной способности элементов. Он предложил расположить «простые тела» в следующий ряд:

O, S, N, Cl, F, P, Se, As, Mo, Cr, W, B, C, Sb, Tl, Th, Ti, Si, Os, H,—, Au, Ir, Ro, Pt, Pd, Hg, Ag, Cu, Ni, Co, Bi, Sn, Zr, Pb, Ce, V, Fe, Cd, Zn, Mn,—, Al, Vt, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K.

Чем дальше в таком ряду стоят друг от друга два элемента, тем прочнее они соединяются друг с другом.

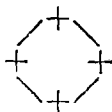
В 1812—1813 гг. Я. Берцелиус связывает электрохимическую теорию с атомным учением и высказывает фундаментальную идею, что носителем электричества, как положительного, так и отрицательного, является полярный атом (атом-диполь). Я. Берцелиус писал в 1813 г.: «Атомы обладают электрической полярностью, от интенсивности которой зависит сила их сродства». Электрохимическая индивидуальность атома определяется, согласно Я. Берцелиусу, избытком того или иного вида электричества, а физико-химическая индивидуальность соединения обусловлена электрической природой входящих в него атомов.

Химические реакции Я. Берцелиус объяснял электрическим взаимодействием противоположных зарядов различных атомов. Сродство обусловлено различной «полярной интенсивностью» атомов, зависящей от абсолютного значения заряда полюсов. Когда электроположительный атом сближается с электроотрицательным, то происходит их соединение, причем необходимо, чтобы атомы были обращены друг к другу разнородными полюсами. Этим объясняется, почему химическая реакция, как правило, протекает в растворе. За счет электрических сил, обусловливаемых зарядами, образуются сложные молекулы из атомов, причем более прочные соединения дают атомы, резко противоположные в электрохимическом отношении. При этом происходит нейтрализация противоположных зарядов, но она почти

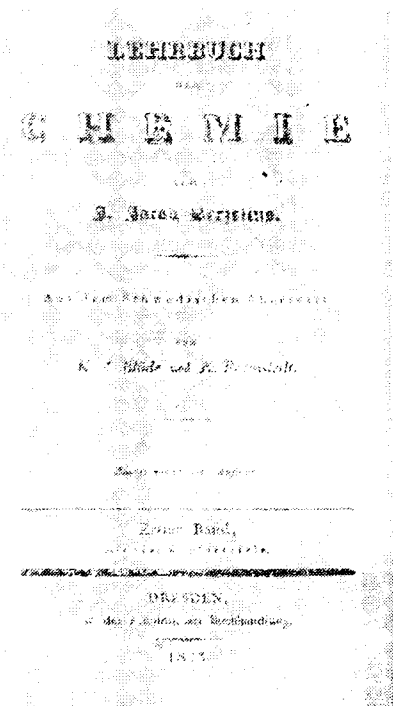
всегда оказывается неполной. Получающиеся молекулы двойных соединений остаются заряженными, а потому еще сохраняют способность к взаимодействию за счет остаточных электрохимических сил.

После работ Г. Дэви и Я. Берцелиуса в химии господствующее положение на долгие годы заняла ошибочная точка зрения, что разложение электролита в растворе происходит только под влиянием электрического тока.

Одним из первых, кто высказал правильную точку зрения, был Т. Гротгус¹. В 1805 г. он создал теорию электропроводности растворов, а в 1818 г. развил теорию о состоянии молекул (ионов) в растворе. По его мнению, в растворе происходит самопроизвольно (без электрического тока) постоянный обмен заряженных элементарных частиц, который представить можно в виде полярного круга:



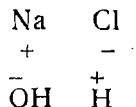
Как пример Т. Гротгус рассматривал молекулу воды в виде $+ -$ (кислород—, водород+), вторая молекула около нее располагается по полярно-электрическим законам $\mp \pm$, т. е. получается такое положение, при котором может происходить постоянный обмен элементарных частиц воды. Растворение соли в воде Т. Гротгус рассматривал как электрохимический процесс, который заключается в способности ее расщепляться на свои полярно-электрические элементарные частицы без дей-



Титульный лист «Учебника химии» Я. Берцелиуса.

¹ Теодор Гротгус (1785—1822) — физико-химик, учился в Политехнической школе в Париже (1803—1804), с 1808 г. жил в имении Гедучи (Литва), где проводил научные исследования по электрохимии, фотохимии, воспламенению, электропроводности газов и по аналитической химии. В 1818 г. открыл основной закон фотохимии, согласно которому химическое действие может оказать только тот свет, который поглощается веществом.

ствия электрического тока. Например, молекула NaCl с молекулой воды соединяется так:



благодаря этому возникает круговое гальваническое движение атомов (ионов).

«Согласно моему воззрению, — писал Т. Гротгус, — элементарные атомы воды сами принимают противоположные электрические состояния (а именно, кислород — E , водород $+E$)... Предположение об электрических состояниях элементарных частиц тел (\pm), действующих друг на друга химически или, скорее, электрохимически, одновременно является основной идеей всей электрохимии... Эта фундаментальная идея была выдвинута мною на целый год раньше сэра Дэви»¹.

Автора этой основополагающей идеи можно назвать Дальтоном в истории электрохимии. В этом нет большого преувеличения. В самом деле, представление о том, что атом вещества несет электрический заряд и поэтому его свойства отличаются от свойств нейтрального атома, по своему значению и влиянию на развитие химии и физики нисколько не уступает постулатам основателя химической атомистики.

Т. Гротгус опубликовал свою новую идею в малоизвестном ежегоднике Курляндского общества словесности и художеств в Митаве в 1819 г., когда Г. Дэви и Я. Берцелиус уже создали свою теорию электрохимического сродства.

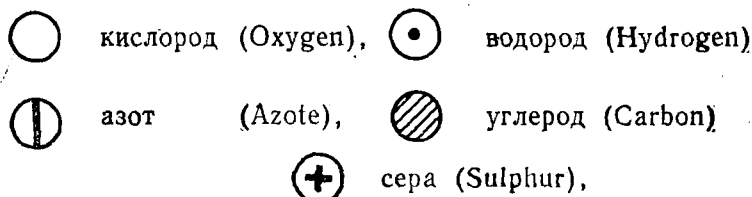
Попытки Я. Берцелиуса связать электрохимическую теорию с законом определенных пропорций не увенчались успехом, ибо существовало глубокое противоречие между дискретностью химического взаимодействия и непрерывностью электрического взаимодействия. Это противоречие было снято только тогда, когда была признана дискретная природа электричества, т. е. после открытия электрона (1897). С помощью электрохимической теории невозможно было производить количественное определение «сил» химического сродства². Поэтому по мере того как в химии на первый план выступили количественные измерения и возрастала роль количественных критериев, эта теория должна была уступить место другим концепциям, но как гипотеза, объясняющая причину соединения атомов, она всегда привлекала к себе внимание ученых.

¹ Цит по кн.: Страдынь Я. П. Теодор Гротгус. М., 1966, с. 61.

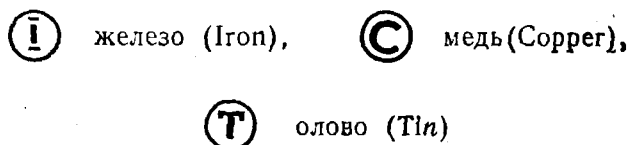
² В 1833 г. М. Фарадей установил, что одинаковые количества электричества разлагают всегда такое количество одного и того же вещества независимо от условий опыта; количество ионов, выделившихся на электродах во время электролиза, прямо пропорционально количеству протекшего через электролит электричества. См.: Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. М., 1947, т. 1.

СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЗНАКОВ

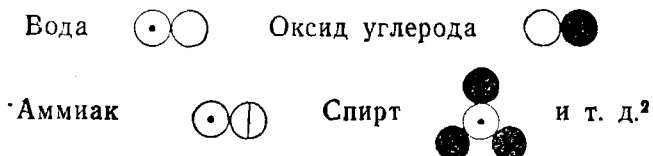
Д. Дальтон для обозначения отдельных элементов применял либо условные знаки, взятые в круг, например:



либо начальные буквы¹ английских названий элементов, тоже взятые в круг, например:



Каждый химический знак выражал массу одного атома элемента. Для обозначения соединений, состоящих из двух, трех и более атомов, их символы помещались рядом, например:



Система символов Д. Дальтона не получила широкого применения. Например, ни А. Авогадро, ни А. Ампер не пользовались его знаками.

Усовершенствование системы химических знаков принадлежит Я. Берцелиусу. После развития представлений о силах, действующих между атомами, он подошел к проблеме обозначения отдельных атомов и соединений. В 1813 г. Я. Берцелиус впервые опубликовал свою систему химических знаков, а в 1814 г. изложил ее подробно. В качестве химических символов он принял начальные буквы латинских названий элементарных веществ, например: S — sulphur, Si — silicium, Sb — stibium,

¹ Буквенные обозначения элементов впервые предложил И. Б. Рихтер для трех новых элементов (хрома, титана и теллура).

² Из этих формул видно, что в работах Д. Дальтона уже был намек на порядок связи между собой атомов, объединенных в «сложном атоме», т. е. молекуле.

Sn — stannum, C — carbonicum, Co — cobaltum, Cu — cuprum, O — oxygenium и т. д.

Химический знак выражает один атом элемента и его атомную массу. Например, молекула закиси меди состоит из одного атома меди и одного атома кислорода (Cu и O), оксид меди — из одного атома меди и двух атомов кислорода (Cu и 2O), серная кислота — из одного атома серы и трех атомов кислорода (S и 3O) и т. д. Чтобы символы различных элементов, названия которых начинаются с одной и той же буквы, не совпадали, Я. Берцелиус ставил за ней еще одну из последующих букв их названий, например: C (carbonicum) — углерод, Ca (calcium) — кальций, Cu (cuprum) — медь, Co (cobaltum) — кобальт.

Число атомов в соединении указывалось цифрами. Цифра, помещенная слева от знака, соответствует числу всех атомов, стоящих от нее справа до следующего знака или до конца формулы $2\text{Al}^2\text{O}^3$. Цифра справа сверху, например NH^3 (в виде алгебраического показателя степени), «перемножает» атомную массу элемента, стоящего перед ней слева¹.

Для изображения кислорода в соединениях Я. Берцелиус предпочитал пользоваться точками над символами. Например, углекислому газу CO_2 соответствовал символ $\ddot{\text{C}}$ (число точек над символом равно числу атомов кислорода), оксиду кальция — $\ddot{\text{Ca}}$, сульфату кальция — $\ddot{\text{Ca}}\text{S}$ ($\text{CaO} + \text{SO}^3$), азотной кислоте — $\ddot{\text{N}}$, серной кислоте — $\ddot{\text{S}}$ и т. д. В 1827 г. Я. Берцелиус вводит для сдвоенных атомов элементов перечеркнутые знаки. Я. Берцелиус писал не 2H или 2N , а ставил черту поперек символа.

Химические знаки Я. Берцелиуса сыграли исключительно важную роль в развитии химии и сохранились до наших дней. С их помощью составляют эмпирические и рациональные формулы соединений, их применяют для записи уравнений реакций. Химическая символика не только передает точную информацию о составе известных химических объектах, но и позволяет ставить новые проблемы. С помощью комбинаций знаков химии получили возможность предсказывать существование новых соединений определенного состава и строения. Конструктивность этого языка особенно проявилась в структурной химии.

¹ Принятое в настоящее время указание числа атомов подстрочными цифрами предложил в 1834 г. Ю. Либих. Надстрочные цифры, однако, использовались иногда даже в конце XIX и начале XX в. Так, например, во всех восьми изданиях учебника «Основы химии» Д. И. Менделеева и в «Энциклопедическом словаре» Брокгауза—Ефрона сохранилось именно такое обозначение.

ХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА

В 1811 г. Я. Берцелиус разработал химическую номенклатуру, согласно которой все известные вещества делятся на элементы (*simplicia*) и соединения (*composita*). По отношению к кислороду (*oxigenium*) все вещества являются «горючими» (*combustibilia*) и подразделяются на *metalloida* и *metalla*. К первым относятся *sulfuricum* (S), *phosphoricum* (P), *muraticum* (Cl), *Fluoricum* (F), *boracicum* (B) и *carbonicum* (C). Металлы Я. Берцелиус распределил в порядке их возрастающей электроотрицательности: *arsenicum* (As), *molybdaenum* (Mo), *chromium* (Cr), *wolfraimium* (W), *tellurium* (Te), *osmium* (Os), *tantalum* (Ta), *silicium* (Si), *titanium* (TTi), *zirconium* (Zr), *stibium* (Sb), *bismutum* (Bi), *stannum* (Sn), *iridium* (Ir), *platinum* (Pt), *aurum* (Au), *rhodium* (Rh), *palladium* (Pd), *hydrargyrum* (Hg), *argentum* (Ag), *plumbum* (Pb), *niccolum* (Ni), *cuprum* (Cu), *cobaltum* (Co), *uranium* (U), *zincum* (Zn), *ferrum* (Fe), *manganium* (Mg), *cerium* (Ce), *yttrium* (Y), *beryllicum* (Be), *aluminium* (Al), *magnesium* (Mg), *calcarium* (Ca), *strontium* (Sr), *barytium* (Ba), *natrium* (Na), *kalium* (K).



Г. И. Гесс.

Эти названия были приняты химиками и употребляются в настоящее время, за исключением *beryllicum*, *magnesium*, *calcarium* и *barytium*, вместо которых Г. Дэви предложил следующие названия: *beryllium* (Be), *magnium* (Mg), *calcium* (Ca) и *barium* (Ba).

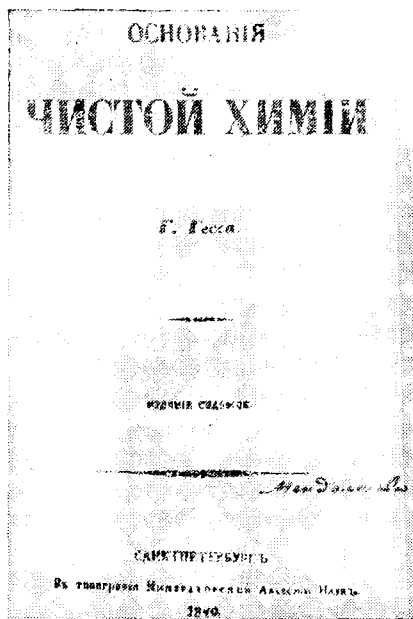
В России химическая номенклатура Я. Берцелиуса была использована, например, Г. И. Гессом в его учебнике «Основания чистой химии» (1-е изд., 1831).

АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬТОНА

В ТРУДАХ РУССКИХ ХИМИКОВ ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ XIX в.

В России основные положения теории Дальтона впервые были изложены в 1813—1817 гг. в учебнике Ф. Гизе¹ «Всеоб-

¹ Фердинанд Иванович Гизе (1781—1821) родился в Пруссии. С 1804 г. работал в Харьковском университете, где с 1811 г. профессор фармации и технической химии, с 1814 г. профессор Дерптского университета.



Титульный лист учебника Г. И. Гесса.

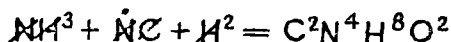
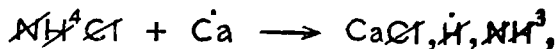
шая химия для учащихся и учащихся». В 1827 г. вышло в свет руководство А. Иовского¹ «Химические уравнения с описанием различных способов определять количественное содержание химических веществ», написанное с позиций атомного учения Дальтона.

Одновременно с А. Иовским Г. В. Озанн² в Дерпте в 1827 г. издал книгу по теоретической химии³, интересную тем, что в ней применены уравнения для выражения химических реакций и для решения стехиометрических задач.

В 1831 г. в Петербурге Г. И. Гесс⁴ опубликовал учебник химии «Основания чистой химии», в котором была изложена атомистическая теория Дальтона. «Атомистическая теория это язык, которым иск-

лючительно химик ныне говорить должен»⁵, — писал автор.

В своем учебнике Г. И. Гесс широко применял химические уравнения, что было для того времени большим нововведением. Например, получение аммиака из хлорида аммония и оксида кальция и образование мочевины он выразил так⁶:



¹ Александр Алексеевич Иовский (1796—1857) — русский химик, профессор химии Московского университета, автор учебника «Начальные основания химии, изданные сообразно новейшим открытиям», ч. I—II (М., 1822).

² Готфрид Вильгельм Озанн (1796—1866) — немецкий химик, с 1823 по 1828 г. профессор Дерптского университета.

³ См.: Osann G. W. Handbuch der theoretischen Chemie, Bd. I. Dorpat, 1827, S. 97, 126—128.

⁴ Герман Иванович Гесс (1802—1850) — один из основателей термехимии. Родился в Женеве, с 1805 г. жил в Петербурге. В 1825 г. окончил медицинский факультет Дерптского университета. С 1830 г. Г. И. Гесс — академик Петербургской Академии наук. Здесь он оборудовал хорошую химическую лабораторию, в которой выполнил свои классические термехимические исследования.

⁵ Гесс Г. И. Основания чистой химии, ч. 1. СПб., 1831, с. IX.

⁶ Перечеркнутые знаки соответствуют двум атомам; знак кислорода в оксидах обозначен точкой.

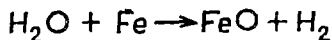
Можно встретить такую запись:

Действуют

Получается

H_2 и Fe

Fe и H_2 ,



Учебник Г. И. Гесса выдержал семь изданий (последнее, 7-е издание вышло в 1849 г.) и до выхода в свет учебника «Основы химии» Д. И. Менделеева был принят в России в качестве основного руководства по химии.

ГЛАВА VIII

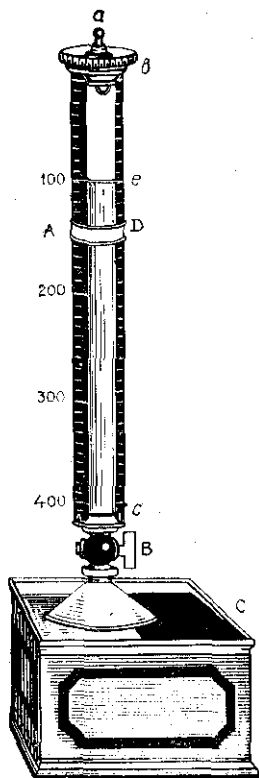
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

Успехи химии газов во второй половине XVIII в. и изобретение в 1777 г. эвдиометра для измерения объема взаимодействующих газов создали предпосылки для быстрого развития количественного (объемного) анализа веществ, вступающих в реакции в газообразном и паробразном состоянии. Установление газовых законов сыграло важную роль в создании молекулярной теории — важнейшего обобщения в химии начала XIX в.

К. Шееле был одним из первых, кто осуществил объемный анализ и синтез атмосферного воздуха (1772—1774). Затем Г. Монж определил, что на образование воды идет соответственно 145 объемов водорода и 74 объема кислорода. Результаты этих опытов, проводимых в 1783 г., были опубликованы в 1786 г. В 1783 г. А. Лавуазье совместно с Ж. Менье определили, что в образовании воды участвуют 23 объема водорода и 12 объемов кислорода. Указания на то, что газы реагируют в соответствующих объемных отношениях, можно найти также в работах В. Хиггинса (1796—1798). Английский ученый отмечал, что «2 кубических дюйма легкого горючего воздуха (водорода) требуют для своего сгущения лишь 1 кубический дюйм воздуха, лишенного флогистона (кислорода)». По его мнению, «упругие флюиды (т. е. газы. — Ю. С.) соединяются между собой в ограниченных соотношениях, необходимых только, чтобы образовать более плотные флюиды или твердые тела», и что «излишние количества... остаются упругими и неизменными»¹.

В 1795 г. К. Бертолле определил состав аммиака: объемы азота и водорода относятся «приблизительно как 11:29». Опыты с аммиаком продолжил сын К. Бертолле — А. Бертолле, который установил, что при разложении 1000 объемов аммиака образуется 755 объемов водорода и 245 объемов азота. Уже

¹ Цит. по ст.: Crosland M. P. The origins of Gay-Lussac's law of combining volumes of gases. — Ann. Sci., 1961, v. 17, N 1. p. 1.



Эвдиометр Вольта.

эти предварительные наблюдения говорили о том, что газы подчиняются «простым законам».

В 1805 г. А. Гумбольдт¹ и Ж. Гей-Люссак² установили состав атмосферного воздуха в зависимости от географического расположения местности. Свои исследования они начали с количественного измерения объемов водорода и кислорода при синтезе воды и установили, что для образования воды требуется ровно 2 объема водорода и 1 объем кислорода. При этом ученые использовали эвдиометр Вольта³.

Один из вопросов, которые поставил перед собой Ж. Гей-Люссак и А. Гумбольдт при изучении процесса горения кислорода и водорода, состоял в следующем: «Каково точное соотношение, в котором эти два газа соединяются, образуя воду?» Меняя пропорции кислорода и водорода, они нашли, что при значительном избытке водорода либо сгорание было неполным, либо горение вообще не наблюдалось. Для пропорции O : H, равной 100 : 300 (объемы), в результате 12 опытов были получены 100,5—102 объемные части остаточного газа (в среднем 101,3 части). Считая, что примеси в кислороде могли составить 0,4 %, исследователи

заклучили, что 100 объемов кислорода соединяются со 199,89 объемами водорода, или, при округлении, для насыщения 100 объемов кислорода требуется 200 объемов водорода. До 1808 г. эти данные, полученные в разные годы при эпизодических иссле-

¹ Александр Фридрих Гумбольдт (1769—1859) — немецкий естествоиспытатель и путешественник, автор фундаментальных книг «Картины природы», «Космос».

² Жозеф-Луи Гей-Люссак (1778—1850) — французский химик. Окончив в 1800 г. Политехническую школу в Париже, Ж. Гей-Люссак занялся химическими исследованиями. Уже первые работы молодого ученого привлекли к себе внимание его учителя К. Л. Бертолле. «Молодой человек, — сказал однажды К. Бертолле Ж. Гей-Люссаку, — Вы предназначены сделать открытия, я желаю быть Вашим отцом в науке и убежден, что этот титул некогда составит мою славу». К. Бертолле не ошибся. Многие открытия и изобретения принесли Ж. Гей-Люссаку мировую славу. В 1826 г. он был избран почетным членом Петербургской Академии наук.

³ Основным элементом эвдиометра Вольта — градуированная стеклянная трубка с впаянными в нее проволоками, между которыми во время измерения проскакивает электрическая искра. Количество кислорода в пробе и следующего газа оценивали по степени сжатия (в результате разряда кисл.

ованиях, хранились в «копиле» химических знаний и ждали своего часа.

Относительно эксперимента, в результате которого Ж. Гей-Люссак и А. Гумбольдт нашли, что 100 объемных частей кислорода соединяются примерно 200 частями водорода, французский физик Ж. Био писал: Стремление этих чисел к простому пределу поразило Гей-Люссака. Он немедленно предположил, что точное соотношение 1:2 является правильным и что простота этого соотношения, весьма возможно, есть явление общего характера, дающее для объемов соотношение, аналогичное соотношению для весов, открытому Дальтоном¹.



Ж. Л. Гей-Люссак.

ЗАКОН ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ

31 декабря 1808 г. Ж. Гей-Люссак сделал сообщение об открытии им закона объемных отношений, согласно которому «взаимодействие газообразных веществ происходит всегда в наиболее простых отношениях, так что с одним объемом газообразного вещества всегда соединяется такой же объем, либо двойной, или, самое большее, тройной объем другого газообразного вещества»². Этот закон и данные, на которых он был основан, Ж. Гей-Люссак изложил в статье «О соединении газообразных веществ» (1809), где он писал: «Исходя из соотношения, полученного Гумбольдтом и мною для состава воды, ровно 100 частей кислорода на 200 частей водорода, и предполагая, что иные газы, возможно, также соединяются в простых отношениях, я произвел следующие эксперименты. Я приготовил борофтористый (трихлористый бор. — Ю. С.), муриевый (хлороводород. — Ю. С.) и углекислый газы и заставил их

род соединялся с водородом, образуя воду). Эвдиометр Вольта использовал К. Бертолле для обнаружения содержания водорода в аммиаке. Он также рекомендовал применять его для определения содержания кислорода в воде.

¹ Crosland M. P. The origins of Gay-Lussac's law of combining volumes of gases. — Ann. Sci., 1961, v. 17, N 1, p. 24.

² Humboldt A., Gay-Lussac J. L., Das Volumengesetz gasformigen Verbindungen. Abhandlungen. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Leipzig, 1893, N 42, S. 36.

последовательно соединиться с аммиаком. 100 частей муриевого газа насытили в точности 100 частей аммиака, если тот или другой газ был в избытке, причем образовавшаяся при этом соль была совершенно нейтральна. В противоположность этому борофтористый газ соединялся с аммиаком в двух соотношениях»¹.

Ж. Гей-Люссак нашел, что 100 объемов аммиака, соединяясь со 100 объемами хлороводорода, образуют хлорид аммония, а 100 объемов азота, соединяясь с 50 объемами кислорода, дают оксид азота NO_2 . Он нашел также, что при реакции образования аммиака ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$) 100 объемов азота вступают в реакцию с 300 объемами водорода и образуют 200 объемов аммиака. Объяснить, почему образовалось 200, а не 400 объемов, Ж. Гей-Люссак не смог.

Нежелание вторгаться в теоретическую интерпретацию своих экспериментальных открытий, по-видимому, порождалось той атмосферой, которая возникла в первое десятилетие XIX в. во Франции вокруг атомистической теории Дальтона. В Аркейском обществе во главе с К. Бертолле явно проявилась сдержанность к теоретическим объяснениям, основанным на химической атомистике английского ученого.

Если закон кратных отношений Дальтона относился к соотношению масс реагирующих веществ, то закон Гей-Люссака устанавливал простые кратные отношения между объемами реагирующих газов. Исследования Ж. Гей-Люссака служили важным подтверждением атомистической теории Дальтона. 13 ноября 1809 г. Т. Томсон сообщил Д. Дальтону об исследованиях Ж. Гей-Люссака: «Его работа касается соединения газов. Он нашел, что все газы соединяются равными объемами, или два объема одного газа соединяются с одним объемом другого, или же три объема одного с одним объемом другого»².

Д. Дальтон отнесся к открытию Ж. Гей-Люссака весьма скептически. В 1810 г. он по поводу «закона объемов» писал: «Представление Гей-Люссака об объемах аналогично моему представлению об атомах, и если бы можно было доказать, что все упругие флюиды имеют в одинаковых объемах равное число атомов или числа, относящиеся как 1, 2, 3 и т. д., то обе гипотезы стали бы одной, с той разницей, что моя гипотеза универсальна, а его применима только к упругим флюидам»³. Но именно это положение — о равном числе атомов, содержащихся в одинаковых объемах газов (при постоянных темпера-

¹ Humboldt A., Gay-Lussac J. L. Das Volumgesetz gasformigen Verbindungen. Abhandlungen. Ostwal's Klassiker der exakten Wissenschaften. Leipzig, 1893, N 42, S. 36.

² Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 33.

³ Там же.

туре и давлении), и отвергал Д. Дальтон, который еще в 1808 г. утверждал, что частицы различных «упругих флюидов» неодинаковы по размерам;¹ а следовательно, их число в равных объемах различных газов неодинаково. Кроме того, из опытов Ж. Гей-Люссака следовало, что некоторые «простые» атомы, или частицы, в процессе реакции делятся, что противоречило основному постулату Дальтона о неделимости атомов. Причина этого заключалась в том, что при взаимодействии газообразных веществ реагируют не атомы, а молекулы. Но именно этого обстоятельства не учитывал Д. Дальтон.

В те годы понятия «молекула» и «атом» ученые часто употребляли как синонимы. В конце XVIII и начале XIX в. французские химики предел делимости вещества называли *molécule*, а английские ученые *atom*. Например, А. Фуркруза и К. Бертолле для обозначения неделимых атомов применяли термин «*molécules constituantes*» (составляющие молекулы) и «*parties élémentaires*» (элементарные частицы), а для сложной частицы химического соединения — «*molécules intégrantes*» и «*parties intégrantes*» (интегральные — составные — молекулы, или частицы). Д. Дальтон же, наоборот, называл молекулу сложным атомом.

Я. Берцелиус считал, что вещества, образованные из химических элементов, состоят из маленьких, соединенных друг с другом частиц, которые не могут быть далее делимы и которые можно назвать частицами, атомами, молекулами, эквивалентами и т. д.

Во взглядах Д. Дальтона и Ж. Гей-Люссака обнаружилось противоречие именно в результате этой путаницы понятий, когда под «частицей» понимали то атом, то молекулу. Ж. Гей-Люссак считал, что один объем водорода, реагируя с одним объемом хлора, дает два объема хлороводорода. Д. Дальтон утверждал, что в результате соединения равных объемов водорода и хлора образуется один объем хлороводорода. Казалось бы, что это противоречие можно было разрешить, измерив объемы реагирующих газов и продукта реакции. Но, как это нередко случается, ученый, защищающий свою определенную концепцию, отрицал факты, противоречащие ей. В 1810 г. Д. Дальтон писал: «Истина, я полагаю, состоит в том, что газы в любом случае не соединяются в равных или точных объемах; когда же они, как кажется, ведут себя именно так, это происходит вследствие неточности измерений»¹. 12 сентября 1812 г. в письме к Я. Берцелиусу он сообщал: «Французское учение о соединении равных объемов газов я не могу признать»². При этом Д. Дальтон ссылаясь на некоторые очень

¹ Дальтон Дж. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 62.

² Там же, с. 102.

незначительные расхождения между опытными данными и теми соотношениями объемов реагирующих газов, которые следовало ожидать на основании гипотезы Гей-Люссака.

СОЗДАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ АВОГАДРО

В 1811 г. А. Авогадро¹ показал, что между учением Дальтона и открытием Гей-Люссака по сути дела нет противоречий. В статье «Изложение способа для определения относительных масс элементарных молекул веществ и пропорций, в которых они вступают в соединения» А. Авогадро высказал два основных положения, которые составили фундамент его молекулярной теории:

1. Как сложные, так и простые вещества образованы «интегральными молекулами» (*molécules intégrantes*), которые состоят из двух или большего числа различных атомов (*molécules élémentaires*).

2. «Существуют весьма простые отношения между объемами газообразных веществ и числом простых или сложных молекул, из которых они состоят, — писал А. Авогадро. — В качестве первой гипотезы в связи с этим, которая кажется даже единственно допустимой, является предположение, что число составных молекул у любых газов является всегда одинаковым в равных объемах или всегда пропорционально объемам»².

Так А. Авогадро сформулировал основное положение своей гипотезы: *в равных объемах различных газов, измеренных при одинаковых условиях, содержится одинаковое число молекул.*

Какое следствие вытекало из этого положения? Если равные объемы газов содержат равное число молекул, то относительные массы равных объемов, т. е. газовые плотности, должны представлять относительные молекулярные массы. Таким образом, массы молекул водорода, азота, кислорода выразятся удельными массами этих газов, т. е. 1, 14, 16.

Выдвинув новое представление, А. Авогадро, естественно, пытался его физически обосновать. Так же как Д. Дальтон, А. Авогадро, а затем и А. Ампер³ наделяли частицы теплород-

¹ Амедео Авогадро (1776—1856) — итальянский химик и физик, с 1820 г. профессор математической физики Туринского университета.

² Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 35.

³ В 1814 г. французский физик А. Ампер, чтобы объяснить кристаллические формы веществ, выдвинул гипотезу об определенном расположении элементарных атомов в соединениях. В 1814 г. в статье (письмо к К. Бертолле) «Об определении отношений, в которых соединяются тела в соответствии с числом и относительным расположением молекул, составляющих их интегральные частицы» А. Ампер писал, что «при одинаковой температуре частицы всех газов, простых или сложных, находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Число частиц является, согласно этому предположению, пропорциональным объему газа».

ными оболочками, обладающими силами отталкивания. Но, в отличие от Д. Дальтона, А. Авогадро считал, что радиусы оболочек у различных атомов одинаковы. Если центры интегральных молекул находятся на одинаковом расстоянии, то, следовательно, в данном объеме этих газов содержится одно и то же число таких молекул, поэтому их плотность может рассматриваться как мера масс молекул.

«Составляющие молекулы (молекулы элементарных газов. — Ю. С.) какого-либо газа, — рассуждал далее А. Авогадро, — не состоят из одной элементарной молекулы (атома. — Ю. С.), но образованы из некоторого числа этих молекул, соединенных в одну молекулу силой притяжения; и когда молекулы другого вещества присоединяются к данным молекулам для образования сложных молекул, тогда «составная молекула», которая должна была бы образоваться в результате этого соединения, делится на две или больше частей... Просматривая различные, наиболее известные, газообразные соединения, я не нахожу других примеров, кроме примера удвоения объема»¹.

На основе учения о молекуле простых веществ А. Авогадро дал новый объемный метод определения атомных и молекулярных масс. Исходя из своей гипотезы, он нашел средство легко определять относительные массы молекул для тех веществ, которые можно перевести в газообразное состояние, а также относительное число атомов в соединениях, так как отношения молекулярных масс те же самые, что и отношения плотностей различных газов при одинаковой температуре и давлении, а относительное число молекул в соединении дано непосредственно отношением объемов тех газов, которые образуют данное соединение.

Для простых (элементарных) газообразных веществ атомные массы рассчитывали как половины молекулярных масс, относительные размеры которых получались из соотношения плотностей газов.



А. Авогадро.

¹ Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 37—38.

А. Авогадро впервые установил правильную формулу углекислого газа CO_2 и оксида углерода CO , этилена C_2H_4 (по Дальтону, CH), метана CH_4 (по Дальтону, CH_2), сернистого углерода CS_2 , фосгена COCl_2 , пероксида водорода H_2O_2 и других соединений.

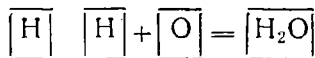
А. Авогадро посвятил несколько работ развитию и обоснованию молекулярной теории. В 1821 г. он опубликовал большую статью, в которой привел правильные формулы многих соединений, например: для борного оксида B_2O_3 (по Берцелиусу, BO_2), кремнезема SiO_2 (по Берцелиусу, SiO_3), оксидов фосфора и мышьяка P_2O_5 , As_2O_5 (по Берцелиусу, PO_3 , PO_5), оксидов азота N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , для соединений хлора с кислородом Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 .

А. Авогадро дал атомистическую интерпретацию закона объемных отношений Гей-Люссака и углубил учение Дальтона, выдвинув новые представления. Он ясно понимал, что его молекулярная гипотеза является дальнейшим развитием атомистики Дальтона.

Между тем сам Д. Дальтон считал, что простые газы (кислород, азот, водород и т. д.) состоят из отдельных атомов (O , N , H), а не молекул (O_2 , N_2 , H_2). Отсюда вывод: в равных объемах различных сложных газообразных веществ может быть различное число молекул, т. е. молекулярные объемы сложных веществ могут быть разными¹.

Я. Берцелиус дал свое толкование закона Гей-Люссака: равные объемы простых газов содержат равное число атомов. Это ошибочное положение оказало отрицательное влияние на развитие молекулярной теории. Так как большинство элементарных газов (водород, азот, кислород и др.) содержит одинаковое число атомов в молекуле (два атома), то закон Авогадро для них совпадает с формулировкой Я. Берцелиуса. Это позволило Берцелиусу впервые установить правильный атомный состав молекулы воды.

Я. Берцелиус, опираясь на закон объемов Гей-Люссака, показал, что вода представляет собой продукт соединения двух объемов водорода (одного двойного атома водорода H_2) с одним объемом кислорода (одним простым атомом кислорода O)²:



¹ Отталкивающая сила теплородных оболочек однородных атомов, по мнению Д. Дальтона, исключала возможность существования сочетаний однородных атомов в «простых» газах. Д. Дальтон отождествлял в случае простых газов понятия «молекула» и «атом», он считал, что молекула водорода одноатомна.

² Правильная формула воды позволила установить правильное соотношение атомных масс $\text{H}:\text{O}=1:16$ (вместо дальтоновского соотношения $1:8$).

Я. Берцелиус не принял во внимание, что по этой реакции образуется два объема водяного пара.

Трудности восприятия теории Авогадро заключались в том, что химики начала XIX в. только что стали осваивать понятие «атом», введенное Д. Дальтоном вместо понятия «корпускула» (бытовавшее в химии XVIII в.). В этой ситуации принять еще одно новое понятие «молекула» и провести различие между ними было нелегко. Сам А. Авогадро, отмечая двухатомность элементарных газов, называл эти мельчайшие частицы, образованные из одинаковых атомов, «составляющие молекулы» (*molécules constituantes*) в отличие от «интегральных (составных) молекул» (*molécules intégrantes*). Атом же он называл элементарной молекулой, полумолекулой, парциальной молекулой. А. Ампер молекулу сложного вещества называл частицей (*particule*), а атом — молекулой (*molecule*). Такая нечеткая терминология вела к ошибкам и создавала для ученых большие трудности в понимании различия между «интегральными молекулами» (молекулами) и «элементарными молекулами» (атомами). К тому же это различие долгое время считали несущественным и поэтому ему не уделяли должного внимания.

Смещение понятий вело к серьезной ошибке в истолковании теории Авогадро. Казалось, она требует признания делимости атомов — «элементарных молекул», т. е. выступает против основного постулата атомной концепции Дальтона. Неудачный выбор А. Авогадро единицы измерения молекулярных масс (атомная масса водорода 0,5) также препятствовал быстрому признанию его закона.

Кроме того, гипотеза Авогадро не могла быть тогда подтверждена опытным путем, ибо то, что она утверждала, экспериментально трудно было проверить. Например, теплород разделяет и удерживает молекулы на определенном расстоянии. Равенство расстояний между молекулами, окруженными оболочкой теплорода в газе, жидкости и твердом теле, — недоказуемое в то время положение теории Авогадро.

Следует отметить также, что теория Авогадро, объяснив объемные отношения газообразных соединений, не установила никаких дальнейших связей с другими свойствами веществ, поэтому она не обладала прогностической силой. Только через несколько десятилетий, когда развитие органической химии столкнется с определением точных молекулярных масс и возникнет необходимость в четком разграничении понятий «атом» и «молекула», тогда ученые вернуться к теории А. Авогадро и его закон приобретет большое практическое значение как в органической, так и в физической химии.

РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Продолжая и развивая традиции химиков-аналитиков XVIII в., многие химики первой половины XIX в. уделяли первостепенное значение аналитическим исследованиям состава различных минералов, руд, неорганических веществ (солей, кислот, оснований).

Учение о составе было основано на понятиях «атом» и «молекула». Сами эти понятия были сформулированы в рамках атомно-молекулярной теории. В химии учение о составе способствовало внедрению закона сохранения материи, что выразилось в еще ранее открытым опытным путем законе сохранения веса реагирующих веществ, а в начале XIX в. привело к введению химических уравнений. На этой базе развились представления об атомных и молекулярных весах. С помощью количественного анализа химия за короткий срок сделала поразительные успехи. Был исследован и определен состав тысячи различных веществ: при этом были открыты новые элементы и различные вещества, которые нашли применение в промышленности и технике. Количественные исследования в химии стали необходимым условием каждой химической работы. Без точного определения весовых отношений между веществами, взаимодействующими при химической реакции, уже не мыслилась никакая научно-техническая работа. В практику работ по аналитической и неорганической химии вошли новые методы качественного и количественного анализа, новые реактивы и различные приспособления. Лампа Берцелиуса играла в свое время ту же роль, как потом горелка Бунзена. Широко стали использоваться стеклянные приборы для химических работ, деревянные штативы, каучуковые трубки для соединения частей стеклянной аппаратуры.

В 1848 г. в Висбадене К. Р. Фрезениус¹ открыл первую в мире учебную и исследовательскую лабораторию по аналитической химии. Он автор классических учебников по качественному и количественному анализу².

В истории аналитической и неорганической химии первой половины XIX в. одна из самых ярких фигур — Я. Берцелиус.

Талант Берцелиуса как химика-аналитика особенно ярко проявился при систематическом исследовании составов многих

¹ Карл Ремичий Фрезениус (1818—1897) — немецкий химик. Ученик Ю. Либиха. С 1845 г. профессор Сельскохозяйственного института в Висбадене.

² См.: Фрезениус К. Р. Минеральный количественный анализ. СПб., 1875; Руководство к качественному химическому анализу. М., 1881.

минералов, руд и неорганических веществ. Не было такого элемента, который он обстоятельно бы не изучил. Им были выполнены многочисленные анализы состава различных солей, экспериментально подтверждавшие стехиометрические законы.

Я. Берцелиус учил использовать в анализе малые количества исследуемого вещества. Он указывал; что часто высшая степень точности достигается с помощью малых количеств веществ, что объем употребляемых реагентов, время, нужное для процеживания, промывания, выпаривания, возрастает по мере увеличения массы анализируемого вещества.

В 1827 г. Я. Берцелиус издал руководство «Разложение неорганических веществ». Это руководство было переведено на русский язык под названием «Руководство к разложению неорганических тел» (СПб., 1833). В этом руководстве подробно описаны методы анализа твердых веществ, газов и минеральных вод и рассмотрены способы определения состава солей.

В результате работ Берцелиуса в области аналитической и неорганической химии были разработаны новые рациональные и точные методы разделения, точные способы взвешивания, применена плавиковая кислота при анализе силикатов щелочных металлов, введена возгонка хлористых соединений различных металлов для их разделения, разработан метод анализа химически стойких оксидов путем сплавления их с гидросульфатом калия, разработаны методы разделения платиновых металлов и т. п. Я. Берцелиус предложил пробу на мышьяк, носящую его имя¹.

Один из величайших вкладов, который внес Я. Берцелиус в аналитическую химию, состоял в том, что он отделил такие вещества, как сера, селен, мышьяк, превращавшиеся в кислоту при взаимодействии с кислородом, от веществ, которые при такой же реакции становились основаниями (медь, свинец, серебро). Его метод заключался в том, что он помешал сплав или руду в стеклянную трубку и пропускал через последнюю сухой хлор, при этом порошок в трубке нагревался посредством ламповой горелки. Вещества, образующие кислоты, улетучивались, проходя вдоль трубки, поглощались в склянке с водой, в то время как вещества, образующие щелочи, оставались в трубке. Этот способ анализа был значительно усовершенствован Г. Розе², который использовал метод Берцелиуса в своих анализах медной руды и других подобных соединений.

Большое внимание Я. Берцелиус уделил изучению соедине-

¹ Если As_2O_3 нагревать в стеклянной трубке с углем или цианидом калия, то As_2O_3 легко восстанавливается до металлического мышьяка, который осаждается в холодной части трубки в виде темного зеркального кольца.

² Генрих Розе (1795—1864) — немецкий химик, ученик Я. Берцелиуса. С 1823 г. профессор Берлинского университета. Крупный специалист в области аналитической и неорганической химии. Автор двухтомного учебника по аналитической химии, выдержавшего несколько изданий.

ний серы. В 1811 г. он установил, что этот элемент ведет себя по отношению к металлу подобно кислороду, так что сульфиды соответствуют оксидам металлов. Он установил также, что, подобно кислороду, сера может соединяться с металлами в различных пропорциях. Кроме того, он показал, что как основные и кислые оксиды соединяются между собой с образованием солей, так и сульфиды образуют между собой сульфосоли. В 1820 г. он описал получение многих сульфидов и гидросульфидов. В 1843 г. Я. Берцелиус исследовал отношение фосфора к сере и селену.

Исследование Берцелиуса фтористоводородной кислоты является одним из интереснейших его исследований. Фтористоводородная кислота была исследована Л. Тенаром и Гей-Люссаком, которые получили ее в чистом состоянии и выделили многие ее соединения. Однако они не довели начатое дело до конца, лишь Я. Берцелиус получил впервые многие важнейшие фтористые металлы. Затем он перешел к изучению соединений фтористоводородной кислоты с такими фтористыми соединениями, как четыреххлористый кремний, фтористый бор, фтористый титан и т. д. Изучая плавиковую кислоту и ее соли, Я. Берцелиус исследовал реакцию:



при которой образуется двойная фтористая соль алюминия и натрия и происходит вытеснение слабым основанием сильной щелочи. Я. Берцелиус впервые определил правильный состав кремнефтористоводородной кислоты и многих ее солей. Он изучил также действие воды на четыреххлористый кремний. Подобные же опыты Я. Берцелиус провел с фтористым бором. Он изучил реакцию разложения фтористого бора водой, определил состав многих солей борофтористоводородной кислоты, открыв при этом хлористый бор.

ОТКРЫТИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Церий

Церий был открыт Я. Берцелиусом совместно с В. Хизингером¹ в 1803 г.

Историю открытия этого элемента Я. Берцелиус описывает в своей автобиографии. «Мы хотели установить, не объясняется ли высокий удельный вес минерала² присутствием в нем «иттриевой земли»³, особенно после того, как В. Хизингер об-

¹ Вильгельм Хизингер (1766—1852) — шведский ученый и промышленник. Автор более 40 научных работ по химии, минералогии, геологии.

² Речь идет о тяжелом минерале «тунгстене», открытом А. Кронштедтом в 1751 г. в коях Бастниса (Швеция).

³ «Иттриевая земля» была открыта финским ученым И. Гадоллиным в 1794 г. в минерале иттербите.

наружил, что ее раствор в кислоте имеет сладковатый привкус (что было свойственно для солей «иттрия». — Ю. С.)». В поисках иттрия Я. Берцелиус и В. Хизингер открыли в минерале иную землю — вещество, «которое имело много общего с «иттриевой землей», но отличалась от нее некоторыми частностями, которые, как мы думали, указывали на неизвестную промежуточную смесь. Поэтому мы обратились ко всем методам, которыми можно было бы рассчитывать отделить это вещество от иттриевой земли. Мы провели сравнительное изучение его и иттриевой земли. Это позволило нам прийти к заключению, что вещество является новым и ранее неизвестным. Оно имеет два вида окислов и производит два вида солей — окрашенных и неокрашенных... Вещество представляет собой окись металла, который мы назвали церием (Ceria) в честь малой планеты Церера, открытой астрономом Пьяцци»¹.

Я. Берцелиус определил атомные массы «иттрия» и «церия» (оксида церия) и предложил для их оксидов формулу вида MeO , причем для высшего оксида церия была дана формула Me_2O_3 .

В дальнейшем было показано, что в соединениях церий проявляет две степени окисления Ce_2O_3 и CeO_2 .

Шведский химик заложил основы для двух классических методов разделения редкоземельных элементов: дробной кристаллизации и дробного осаждения. Он впервые использовал для разделения иттриевой и цериевой «земель» их двойные сульфаты с калием. На различной растворимости двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия в избытке насыщенного раствора K_2SO_4 долгое время было основано деление элементов семейства на три группы: цериевую, тербиевую и иттриевую.

Будучи блестящим минералогом, Я. Берцелиус описал и открыл около десяти редкоземельных минералов. Часть из них (ксенотим, ортит, фергюсонит, эшенит, иттроцерит) являются в настоящее время ценнейшим природным сырьем для получения чистых соединений редкоземельных металлов.

Анализируя ортит в 1814 г., Я. Берцелиус обнаружил, что в минерале наряду с цериевой присутствует и иттриевая «земля». Это был первый зарегистрированный факт совместного присутствия обоих редкоземельных элементов в одном и том же природном минерале — также немаловажный факт для истории «редких земель». Крупных успехов в изучении редких земель добился К. Мозандер². В 1826 г. по совету Я. Берцелиуса К. Мозандер провел ряд опытов с целью проверить, яв-

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., Наука, 1980, с. 204.

² Карл Густав Мозандер (1797—1858) — шведский химик, ученик и ассистент (1824—1831) Берцелиуса, с 1832 г. профессор Медико-хирургической школы в Стокгольме.

ляется ли Ceria действительно чистой окисью церия. При этом он обратил внимание на некоторые обстоятельства, которые привели его к предположению, что в оксиде церия содержится другой оксид, который он, однако, не сумел тогда выделить. В конце 1838 г. К. Мозандер пришел к выводу, что в церите содержится «нечто новое». Мозандер «дал мне понять, — писал Я. Берцелиус Ф. Вёлеру 1 февраля 1839 г., — что то, что мы с Хизингером называли церием, было смесью двух оксидов, ни один из которых не обладает свойствами смеси». Анализ «не-что нового» привел к открытию нового химического элемента. «Мозандер, — писал Берцелиус Вёлеру 12 февраля 1840 г., — принимает мое предложение назвать элемент лантаном (lan-tan)», что по-гречески означает «скрытый».

Дальнейшее изучение лантановой «земли» привело К. Мозандера к открытию в 1841 г. «близнеца» лантана — дидама. «Мозандер, — писал Я. Берцелиус, — заявил о новом металле, находящемся с лантаном в церите, металле, который сопровождает церий и иттрий всюду, где они встречаются... Окись этого металла имеет коричневый цвет, дает розовые соли; слабо-розовый цвет иттриевых и цериевых солей объясняется его присутствием... Окись дидама настолько хорошо похожа на окись лантана и церия, что едва ли существует другой путь их разделения, нежели повторная кристаллизация их солей».

В 1843 г. по аналогии с церием К. Мозандер выделил из иттрия два новых элемента: тербий и эрбий. Как выяснилось много позже, эрбий оказался смесью редкоземельных элементов.

Селен

В 1817 г. Я. Берцелиус открыл в отходах сернокислотного производства новый химический элемент — селен.

В своей «Автобиографии» Я. Берцелиус рассказал, как произошло открытие нового элемента, аналога теллура, открытого еще в 1782 г.: «Я исследовал в содружестве с Готтлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Гриспехольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый речечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалуне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что

образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалунской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (т. е. осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого $\sigma\epsilon\lambda\eta'v\eta$ (Луна), так как теллур назван¹ по имени Tellus — нашей планеты».

В начале 1818 г. Я. Берцелиус опубликовал подробное исследование о получении, свойствах и соединениях селена. Особое внимание он уделил двуоксиду селена SeO_2 , а также многочисленным солям селенистой кислоты. Селеновая кислота Я. Берцелиусу была неизвестна. Ее получил в 1827 г. И. Митчерлих.

Торий

В 1828 г. в минерале (ThSiO_4), найденном в Норвегии, недалеко от Бревнга, Я. Берцелиус открыл оксид неизвестного металла, названный, по имени древнескандинавского бога Тора, ториевой «землей». Он подробно исследовал химию ториевой «земли» и в 1829 г. получил содержащийся в ней металл торий восстановлением четыреххлористого тория металлическим калием. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 г. шведским химиком Л. Ф. Нильсоном.

Кремний

Придерживаясь идеи о сложности глинозема и кремнезема, Я. Берцелиус и независимо от него Г. Дэви попытались еще в 1808 г. получить металлический алюминий и кремний.

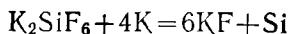
«С тех пор как Дэви открыл, что щелочи и щелочные земли являются действительно окислами металлов, мы заключили, — писал Я. Берцелиус, — что и глинозем, цирконовая, берилловая, иттриевые земли являются окислами, хотя, насколько я знаю, еще никому не посчастливилось выделить кислород из этих тел. Однако никто из химиков не сомневался в правильности этого утверждения, так как все видели аналогию между этими окислами и окислами цинка, марганца, церия и т. д.»².

Ввиду того, что электролизом кремний получить не удалось, Я. Берцелиус пытался выделить его, восстанавливая кремнезем измельченным углем в присутствии железа. Эта смесь плавил-

¹ В 1798 г. М. Г. Клапрот выступил в Берлинской Академии наук с сообщением об открытии им в золотосодержащей руде из Трансильвании нового элемента, который получен «от матери земли» и назван им поэтому теллуром (Tellurium) (от слова tellus — земля).

² Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., Наука, 1980, с. 207—208.

лась и анализировалась. В результате свободный кремний получен не был, так как образовывалось кремнистое железо. Впервые Я. Берцелиусу удалось получить кремний в свободном состоянии в 1823 г. путем восстановления калием кремнефтористого калия:



Кремний был получен в виде серого порошка. Только в 1854 г. Сент-Клер Девиль получил его в виде блестящих чешуек электролизом загрязненного хлорида и затем растворением алюминия в соляной кислоте. В 1856 г. он пропускал слабый ток паров SiCl_4 над чистым алюминием и получил октаэдри твердого кремния. В содружестве с Г. Кароном он разработал более быстрый процесс для получения кристаллического кремния. Фторосиликат калия нагревался со смесью натрия и цинка. Натрий восстанавливал соль, а цинк растворял получающийся кремний, который затем выделялся отгонкой от цинка.

Литий

В письме к К. Бертолле от 9 февраля 1818 г. Берцелиус подробно описал открытие лития. «Огнепостоянная щелочь», писал Берцелиус, была открыта И. Арфведсоном, очень искусным молодым химиком, который уже год работал в его лаборатории. Арфведсон нашел эту щелочь в горной породе, названной петалитом (80 % оксида кремния, 17 % алюминия и 3 % новой щелочи). То, что эту щелочь образует новый щелочной металл, не вызывало сомнений. Берцелиус предложил назвать новую щелочь «литионом» (от греческого слова литиос, означающего «камень». — Ю. С.). Металл этой щелочи, полученный электролизом, был назван литием.

Ванадий

При непосредственном участии Я. Берцелиуса в 1830 г. Н. Г. Сефстрем¹ открыл ванадий. В 1831 г. химия ванадия была подробно исследована самим Берцелиусом.

В 1831 г. Ф. Вёлер послал Я. Берцелиусу пробу выделенного им в 1828 г. вещества с просьбой установить, действительно ли он имел дело с ванадием. Я. Берцелиус ответил остроумной аллегорией: «Что касается присланной маленькой пробы с веществом, обозначенным Вами через ?, то позвольте мне рассказать Вам следующую историю.

На севере когда-то жила богиня Ванадис, красивая, любезная. Однажды кто-то постучал к ней в дверь. Богиня была одна и подумала: пусть постучат еще раз. Однако стук не по-

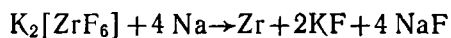
¹ Нильс Сефстрем — шведский химик, в 1812—1820 гг. был ассистентом Я. Берцелиуса.

вторился, посетитель ушел. Богиня любопытствовала узнать, кто отнесся столь равнодушно к ней. Она подошла к окну и посмотрела на уходящего. А, — сказала она, — это шалун Вёлер! Ну, это ему по заслугам, если он придает столь мало значения своему посещению. Несколько дней спустя опять кто-то постучал в дверь, но настойчиво и сильно. Богиня сама пошла открыть дверь: вошел Сефстрем, — а плодом этой встречи было рождение ванадия»¹.

Титан

В 1825 г. Н. Сефстрем и Я. Берцелиус впервые получили элементарный титан путем восстановления фторотитаната калия натрием, хотя еще не в чистом виде. Они предположили, что открыли «аморфный титан», так как в то время ошибочно считали, что металлический титан получен Волластоном в 1822 г., имевшим дело, как установил Ф. Вёлер, с веществом $Ti_5(CN)_4$.

С помощью металлического калия, кроме тория и кремния, Я. Берцелиус получил впервые элементарный цирконий, обнаруженный до него лишь в виде соединений. Циркониевую землю открыл в 1789 г. Клапрот. Ее подробно исследовал Я. Берцелиус, в результате чего им были получены многие ее соли. Металлический цирконий (нечистый) он получил в виде черного порошка при нагревании открытого им фтороцирконата калия с металлическим натрием:



Тантал

В 1802 г. шведский ученый А. Г. Экеберг (1767—1813), анализируя некоторые финские и шведские минералы, открыл новый элемент, названный им танталом.

В 1816—1825 гг. анализами танталитов занялся Я. Берцелиус. Он усовершенствовал метод анализа танталовых минералов — впервые использовал в качестве плавня $KHSO_4$ и предложил обработку выделяющейся кислоты тантала сульфидом аммония для очистки ее от вольфрама и олова.

Я. Берцелиус получил новые соединения тантала — хлорид, фторид, сульфид. Особенно подробно он изучил кислородные соединения тантала и установил, что тантал имеет две степени окисления.

¹ Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler. Leipzig, 1901, Bd. I, S. 334.

Ниобий

За танталом последовало открытие ниобия. История этого открытия начинается 26 ноября 1801 г., когда английский химик Ч. Хэтчет (1765—1847) выступил на заседании Британского королевского общества с сообщением об открытии из черной руды (из Массачузетса) нового элемента, названного им колумбитом. Первоначально предполагалось, что элементы, открытые Хэтчетом и Экебергом, идентичны. В начале 40-х годов XIX в. Ф. Вёлер занялся исследованием соединений «колумбия». Он получил кислоту X, образец которой послал Я. Берцелиусу.

Я. Берцелиус провел анализ этого образца и ответил Ф. Вёлеру следующее: «Посылаю тебе при этом обратно твой X, который я вопрошал, как мог, но от которого я получил лишь уклончивые ответы. «Ты Титан?» — спрашивал я. «Велер же тебе сказал, что я не титан». Я также установил это. «Ты циркон?» «Нет», — отвечал он, — я же растворяюсь в соде до эмалево-белого стекла... чего не делает цирконовая земля». «Ты олово?» — «Я содержу олово, но очень мало». «Ты Тантал?» «Я с ним родствен, — отвечал он, — но я постепенно растворяюсь в едком кали и осаждаюсь из него желто-коричневым». «Ну что же ты тогда за дьявольская вещь?» — спросил я. Тогда мне показалось, что он ответил: «Мне еще не дали имени». Между прочим, я не вполне уверен, действительно ли я это слышал, потому что он был по правую сторону от меня, а я очень плохо слышу на правое ухо. Так как твой слух, по-видимому, гораздо лучше моего, то я тебе шлю этого сорванца, чтобы учинить ему новый допрос»¹. Таким образом, и Я. Берцелиус не решился дать определенный ответ на вопрос о природе выделенной Ф. Вёлером кислоты, хотя и предполагал в ней наличие нового металла. К разгадке этой «дьявольской вещи» приступил Г. Розе. Он анализировал колумбиты и танталиты из разных месторождений. Каждый новый анализ подтверждал мысль, что в них наряду с танталом содержится еще какой-то элемент, близкий по свойствам к танталу. Когда сомнения переросли в уверенность, Г. Розе объявил в 1831 г. об открытии нового элемента, названного им ниобием (это был оксид ниобия). Лишь в 1865 г. работами Бломстранда и Мариньяка были разработаны методы разделения ниобия и тантала и выяснены физико-химические свойства обоих элементов.

Металлы платиновой группы

Исследование платиновых металлов² Я. Берцелиус начал проводить систематически начиная с 1812 г. Им были проана-

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., Наука, 1980, с. 210—211.

² Палладий и родий открыл У. Валластон в 1803—1804 гг.; осмий и иридий — С. Теннант в 1803—1805 гг.

лизированы все известные к тому времени платиновые руды (южноамериканские, уральские).

Я. Берцелиус изучал оксиды и сульфиды платиновых металлов. В частности, он впервые определил состав OsO_4 и получил диоксид OsO_2 , а также предложил (в 1826 г.) выделять платину в виде сульфида из кислых растворов¹.

В 1818 г. он определил впервые атомные массы Pt, Pd, Rh и Os. Эту работу он продолжил в 1826 и 1836 гг.

Рутений

В 1844 г. в «Учебных записках Казанского университета» появилась статья К. К. Клауса². «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды», в которой он обобщил результаты своих исследований, проведенных в 1841—1844 гг.

Важнейший результат этой работы — открытие нового химического элемента — рутения³. К. Клаус установил, что рутений содержится в осмистом иридии. Им были обнаружены характерные аналитические реакции рутения, получены и изучены различные соединения нового элемента и подробно описаны их свойства.

К. Клаус определил атомную массу рутения 104,2, что близко к принятой в настоящее время — 101,7.

К. Клаус определил состав оксидов рутения и известных ранее соединений других платиновых металлов. По этому поводу он писал:

«Здесь я предлагаю ученому свету мои наблюдения об этом предмете, но с некоторою робостью, потому что они в некоторых отношениях не сходятся с наблюдениями г. Берцелиуса, которого авторитет признается всеми химиками; я сначала сам сомневался в справедливости моих результатов, имея в виду работу великого химика. Это заставило меня повторять мои опыты весьма часто и с большей отчетливостью; но, получая всегда одинаковые результаты, я убедился наконец в справедливости моих наблюдений. Разность в результатах г. Берцелиуса с моими зависит, без сомнения, большею частью от того, что г. Берцелиус работал с иридием, содержащим в себе примесь рутения, тогда еще неизвестного»⁴.

¹ Метод анализа платиновой руды, разработанный Я. Берцелиусом, изложен в Горном журнале за 1828 г. (кн. VIII, с. 21—35).

² Карл Карлович Клаус (1796—1864) — русский химик. С 1839 г. профессор химии Казанского университета, с 1852 г. профессор фармации Дерптского университета.

³ Название рутений — Ruthenium — происходит от латинского слова Ruthenia — Россия.

⁴ Клаус К. К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М., 1954, с. 97.

В начале 1845 г. К. К. Клаус получил из Стокгольма от Я. Берцелиуса письмо от 24 января 1845 г. следующего содержания:

«Милостивый государь!

Только в начале этого месяца я имел удовольствие получить Ваше любезное письмо от 15 ноября с приложением статьи и препаратов и приношу Вам за это свою сердечную благодарность.

Примите мои искренние поздравления с превосходными открытиями и изящной их обработкой, благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии. В наше время очень принято, если кому-либо удалось сделать настоящее открытие, вести себя так, как будто вовсе не нужно упоминать о прежних работах и указаниях по тому же вопросу, в надежде, что ему не придется делить часть открытия с каким-либо предшественником; это плохое обыкновение, и тем более плохое, что преследуемая им цель все же через некоторое время ускользает. Вы поступили совсем иначе. Вы упомянули о заслугах Озанна¹ и выдвинули их, причем даже сохранили предложенное им название. Это — такой благородный и честный поступок, что Вы навсегда вызвали во мне самое искреннее, глубокое почтение и сердечную симпатию, и я не сомневаюсь, что у всех друзей доброго и справедливого это встретит такой же отклик.

Я взял на себя смелость представить извлечение из Вашей статьи Академии наук, которая напечатает его в своем отчете об этом заседании².

С глубоким уважением имеет честь оставаться преданный Вам —

Як. Берцелиус.

В 1845 г. статью, опубликованную в «Ученых записках», Клаус издает отдельной книгой под названием «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения». Мы видим, что заглавие добавляется словами «и металла рутения», что весьма существенно, ибо это отражает основное открытие Клауса.

Свою работу автор представил в Петербургскую Академию наук на соискание Демидовской премии. Академики Ю. Фришше и Г. Гесс дали блестящий отзыв о работе К. К. Клауса.

Высоко оценивая выдающийся труд Клауса, академики писали, что честь открытия рутения «бесспорно принадлежит

¹ В 1828 г. профессор Дерптского университета Г. В. Озанн опубликовал работу, в которой сообщал, что при исследовании русской платиновой руды он открыл новые металлы: плуран, рутений и полин. Эти открытия, как показал Я. Берцелиус, оказались ошибочными.

² Сообщение об открытии Клауса было сделано Я. Берцелиусом в Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie von Jacob Berzelius. 1845, Bd. 25, S. 205—213.

Клаусу». Они отмечали, что сочинение Клауса «знакомит нас еще со множеством других результатов, имеющих свою цену как в теоретическом, так и в практическом отношении, обогащает нас новыми методами и соединениями... Клаус употребил несколько лет многотрудной работы на изложенные в его сочинении исследования... Россия вследствие этого открытия в первый раз пользуется честью водворения в химию нового простого тела»¹.

Алюминий

Алюминий впервые был получен в марте 1825 г. датским физиком Г. Х. Эрстедом. Через раскаленную смесь глинозема (Al_2O_3) с углем он пропустил струю хлора: полученный при этом хлорид алюминия нагрел с амальгамой калия. После отгонки ртути из амальгамы алюминия он получил металл, похожий по внешнему виду на олово. Так впервые был разработан способ получения «серебра из глины».

Под влиянием работ Г. Х. Эрстеда Ф. Вёлер в 1827 г. разработал свой метод получения алюминия, который включал в себя получение гидроксида алюминия, приготовление густой пасты из гидроксида, угля и растительного масла, которая прокаливалась. Через смесь алюминия с угольным порошком пропускался сухой хлор. В результате получался чистый безводный AlCl_3 . При действии металлического калия на безводный хлорид алюминия Ф. Вёлер получил алюминий в виде серого порошка и описал его физико-химические свойства. Ф. Вёлер отметил, что алюминий очень пластичен, его плотность $2,67 \text{ г/см}^3$ (по современным данным, $2,70$), а на поверхности образуется защитная оксидная пленка.

Исследования Ф. Вёлера позволили французскому химику А. Сент-Клер Девилю в 1854 г. разработать первый промышленный способ получения алюминия. В основу химического способа Сент-Клер Девиля был положен процесс восстановления двойного хлорида алюминия и натрия (Na_3AlCl_6), впоследствии замененный на криолит (Na_3AlF_6), металлическим натрием. Этот способ применялся с 1856 г. на заводах по производству алюминия во Франции и Англии до конца XIX в.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Открытие новых химических элементов, определение их атомных масс побуждало ученых искать принципы их классификации.

В качестве руководящего принципа классификации с самого начала была взята коренная характеристика химического эле-

¹ XV присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград. 17 апреля 1846. СПб., 1846, с. 85—92.

мента — его атомная масса. Уже И. В. Дёберейнер¹ в своей «Попытке группировать элементарные вещества по их аналогии» (1829) руководствовался идеей о прямой зависимости физико-химических свойств элемента от его атомной массы.

Если близкие по значению атомных масс элементы обладают схожими свойствами, то их можно объединить. На основе сходства аналогичных элементов И. Дёберейнер составил следующие ряды триад:

Литий	Кальций	Хлор	Сера
Натрий	Стронций	Бром	Селен
Калий	Барий	Иод	Теллур

Атомная масса среднего члена триады близка к полусумме атомных масс крайних элементов.

После И. Дёберейнера было предпринято немало попыток классифицировать и систематизировать элементы по их химической аналогии. В основу таких систематизаций легли сопоставления значений атомных масс элементов (М. Петтенкофер, 1850; Э. Ленссен, 1857). Используя метод Дёберейнера, Ленсен² сопоставил атомные массы 20 триад. (Например, Rh—Ru—Pd, Os—Pt—Ir, Mn—Fe—Co, Cr—Ni—Cu, La—Ce—Di.) Заслуживает особого внимания попытка Ленссена вычислить атомные массы неизвестных редкоземельных элементов, используя триады, объединяющие соответствующие элементы по своим химическим свойствам.

В 1864 г. У. Одлинг³ разместил элементы в таблицу. В основу этой таблицы легла идея Дёберейнера группировать элементы в семейства по их химической аналогии.

В 50—60-х годах XIX в. появились попытки сопоставлять между собой группы химически сходных элементов⁴. Примером этому могут служить таблицы элементов, составленные Дж. Р. Ньюлэндсом⁵ и Л. Мейером⁶.

1 марта 1866 г. Дж. Ньюлэндс выступил на заседании Лондонского химического общества с докладом «Закон октав и

¹ Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780—1849) — немецкий химик, с 1810 профессор химии и технологии Иенского университета.

² Эрнст Ленссен (1837 — год смерти неизвестен) — немецкий химик, специалист в области химической технологии.

³ Уильям Одлинг (1829—1921) — английский химик, профессор Оксфордского университета.

⁴ См.: Фигуровский Н. А. Систематизация химических элементов до открытия периодического закона Д. И. Менделеевым. — В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М., Наука, 1969, с. 15—41.

⁵ Джон Александер Ньюлэндс (1837—1898) — английский химик-аналитик.

⁶ Юлиус Лотар Мейер (1830—1895) — немецкий химик. С 1863 г. профессор Политехникума в Карлсруэ, с 1876 г. — Тюбингенского университета.

Таблица элементов по Ньюлэндсу (1866)

H 1 1	Fl 8 [*] 19	Cl 15 35,5	Co и Ni 22 58,5 58,5	Br 29 80	Pd 36 106,5	J 42 127	Pt и Ir 50 197 197
Li 2 7	Na 9 23	K 16 39	Cu 23 63,5	Rb 30 85	Ag 37 108	Cs 44 133	Os 51 199
G 3 9	Mg 10 24	Ca 17 40	Zn 24 65	Sr 31 87,5	Cd 38 112	Ba и V 45 137 137	Hg 52 200
B 4 11	Al 11 27,5	Ti 18 50	Y 25 64	Ce и La 33 92 92	U 40 120	Ta 46 138	Tl 53 203
C 5 12	Si 12 28	Cr 19 52,5	In 26 72	Zr 32 89,5	Sn 39 118	W 47 184	Pb 54 207
N 6 14	P 13 31	Mn 20 55	As 27 75	Di и Mo 34 96 96	Sb 41 122	Nb 48 195	Bi 55 210
O 7 16	S 14 32	Fe 21 56	Sc 28 79,5	Ro и Ru 35 104 104	Tc 43 129	Au 49 196	Th 56 238

причины численных соотношений среди атомных весов». На основе атомных масс системы Каннишцаро автор расположил известные в то время элементы (62) в таблицу, в основу которой было положено два принципа: 1) расположение элементов по их возрастающим атомным массам от водорода = 1 до тория 238; 2) нумерация элементов от водорода № 1 до Th № 56, при этом элементы с одинаковой атомной массой имеют одинаковые номера, например: Co и Ni, Ro и Ru, Pt и Ir, Ce и La.

«Если элементы, — говорил Ньюлэндс, — расположить в порядке их эквивалентов¹, с некоторыми незначительными перестановками, как в данной таблице, можно видеть, что элементы, принадлежащие к одной и той же группе, обычно находятся на одной и той же горизонтальной линии. Можно также видеть, что числа аналогичных элементов главным образом отличаются либо на 7, либо на число, кратное 7. Другими словами, члены одной группы отстоят друг от друга в том же соотношении, что и окончание одной или более октав в музыке... Восьмой элемент, начиная от данного под номером 1, является своего рода повторением первого. Это своеобразное соотношение я предложил условно назвать «Законом октав»².

¹ Атомные массы Ньюлэндс называл эквивалентами.

² Цит. по ст.: Taylor W. H. I. A. R. Newlands: A pioneer in atomic numbers.— В сб.: Selected Beadings in the History of Chemistry. 1965, p. 153—154.

В приведенной таблице, однако, имелись отступления от этого правила. Произвольное объединение химически несходных элементов в один ряд и отсутствие свободных мест для элементов, которые еще могут быть открыты, — основной недостаток таблицы Ньюлэндса.

«Тесные рамки системы Ньюлэндса характерны для труда систематика, умеющего классифицировать лишь уже известное, но не имеющего чутья к тому, что еще может быть найдено»¹.

Таблица Л. Мейера (1864)

Валентность	4	3	2	1	1	2
Разность	Li 7,03	(Be 9,3)
Разность	C 12,0	N 14,04	O 16,00	F 19,0	16,02	(14,7)
Разность	16,5	16,96	16,07	16,46	Na 23,5	Mg 24,0
Разность	Si 28,5	P 31,0	S 32,0	Cl 35,46	16,08	16,0
Разность	$\frac{89,1}{2}$ 44,55	44,0	46,7	44,51	K 39,13	Ca 40,0
Разность	$\frac{89,1}{2}$ 44,55	As 75,0	Se 78,8	Br 79,97	Rb 85,4	Sr 87,6
Разность	$\frac{89,1}{2}$ 44,55	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
Разность	$\frac{89,4}{2}$ 44,7	Sb 120,6	Te 128,3	J 126,8	Cs 133,0	
Валентность	4	4	4	2	1	
Разность	Mn 55,1	Ni 58,7	Co 58,7	Zn 65,0	Cu 63,5	
Разность	Fe 56,0					
Разность	49,2	45,6	47,3	46,9	44,4	
Разность	Ru 104,3	Rh 104,3	Pd 106,0	Cd 111,9	Ag 107,94	
Разность	$\frac{92,8}{2}$ 46,0	$\frac{92,8}{2}$ 46,4	$\frac{93}{2}$ 46,5	$\frac{88,3}{2}$ 44,15	$\frac{88,2}{2}$ 44,1	
Разность	Pt 197,1	Ir 197,1	Os 199,0	Hg 200,2	Au 196,7	
					(Tl 204,0?)	Ba 137,1

В этой таблице 44 (из 63) элемента расставлены в шести столбцах в соответствии с их валентностью (высшей) по водороду.

По словам Л. А. Чугаева, «сущность периодического закона — периодическое чередование свойств элементов при расположении их в порядке возрастания атомных весов — оставалась совершенно чуждой Л. Мейеру»².

Все то, что сделали химики первой половины XIX в. в разработке аналитической и неорганической химии, послужило

¹ Рабинович Е., Тило Э. Периодическая система элементов. История и теория. Л. — М., ГНТИ, 1933, с. 53.

² Чугаев Л. А. Периодическая система химических элементов. Избр. труды, т. 3, М., 1962, с. 61.

прочным фундаментом для открытия периодического закона. Этот фундамент складывался из системы атомных масс элементов Берцелиуса 1826 г., из многочисленных данных, полученных при изучении физико-химических свойств всех тогда известных элементов и их соединений, а также из сопоставлений изменений свойств элементов с изменением атомных масс в рядах химических сходных элементов. Эти сопоставления сыграли выдающуюся роль в систематизации и классификации элементов и в конечном счете привели к открытию периодического закона. По словам Д. И. Менделеева, «периодическая законность... имела под собой к 60-м годам подготовленную почву, и если высказана с определенностью лишь к концу 60-х годов, то этому причину должно искать в том, что сравнению подвергали только элементы, сходственные между собою»¹.

ГЛАВА X

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В начальный период своего развития органическая химия в теоретической и практической областях была тесно связана с неорганической. Первые методы обработки органических веществ не имели специфических особенностей — действие сильных окислителей, едких щелочей и кислот, сильное нагревание.

До начала XIX в. органическими веществами растительного и животного происхождения интересовалась в основном медицина. Ассортимент органических веществ был невелик². Арабские алхимики в V в. выделили при помощи перегонки из уксуса — продукта скисания вина — уксусную кислоту, а из вина — «дух вина» — «*spiritus vini*». Эфир был известен с XVI в. Василий Валентин в 1625 г. описал его как продукт, образовавшийся при перегонке купоросного масла (H_2SO_4) с винным спиртом. Термин «эфир» (*Ather*) ввел С. Фробениус в 1730 г. Абсолютный эфир получил Т. Ловиц, обрабатывая эфир прокаленным поташом, а затем и хлоридом кальция, освободив его от воды и спирта (1796)³.

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 212—213.

² Еще в древние времена природу делили на три «царства»: «минеральное», «растительное» и «животное». Такое деление существовало и в начале XIX в. Систематизация химических соединений привела к разделению всех веществ на неорганические и органические. В 1806 г. для студентов-медиков Я. Берцелиус написал руководство «Животная химия». В нем впервые было введено понятие «органическая химия».

³ Ловиц получил уксусную кислоту в кристаллическом виде (1789). Для очистки ее он воспользовался угольным порошком и дробной перегонкой.

В XVII в. удалось выделить две органические кислоты: бензойную из розного ладана и янтарную из природного янтаря. В XVIII в. были известны и другие кислоты, например винная, яблочная, лимонная, щавелевая, муравьиная. В конце XVIII в. К. Шееле и И. Руэль¹ получили продукты жизнедеятельности животных организмов: мочевину — из мочи (1773), мочевую кислоту (1776), молочную кислоту — из кислого молока, «сладкое начало масел» — глицерин — из жиров.

В первые десятилетия XIX в. потребности текстильной и красочной промышленности стимулировали исследования органических веществ, природа которых в то время оставалась неизвестной. Это побудило ученых прежде всего заинтересоваться тем, какие элементы входят в состав органических веществ и чем они отличаются от неорганических соединений. В 1784 г. А. Лавуазье, сжигая винный спирт, оливковое масло и воск, определил массу продуктов горения (воды и углекислого газа). Он впервые установил количественный состав изучаемых веществ. Анализы А. Лавуазье были неточны, поэтому он не обнаружил в оливковом масле и воске кислорода, а в винном спирте содержание его оказалось завышенным на 20 % (54,1 % вместо 34,8 %). Несмотря на это, велико историческое значение первых элементных анализов. Было установлено, что в состав веществ растительного происхождения, кроме перечисленных, входят еще азот и фосфор (те же элементы, которые содержатся и в неорганических соединениях).

А. Лавуазье считал, что органические вещества образуются в результате соединения сложных радикалов с кислородом; это он и положил в основу классификации органических кислот.

В дальнейшем аналитические исследования Ж. Гей-Люссака, Л. Тенара, Я. Берцелиуса и особенно Ю. Либиха² позволили определить количественный состав органических соединений и установить соотношения элементов в данном веществе.

Проведя анализ многих органических веществ, Я. Берцелиус в 1813—1814 гг. определил состав и формулы некоторых кислот, например лимонной ($4\text{H} + 4\text{C} + 4\text{O}$), винной ($4\text{H} + 4\text{C} + 5\text{O}$), янтарной ($4\text{H} + 4\text{C} + 3\text{O}$), уксусной ($6\text{H} + 4\text{C} + 3\text{O}$), галловой ($6\text{H} + 6\text{C} + 3\text{O}$) и т. д. Им установлен также состав тростникового сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) и молочного $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), картофельного крахмала $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)³.

Я. Берцелиус в 1814 г. в своей работе «Опыты для нахождения определенных отношений, в которых соединяются эле-

¹ Илер Мартен Руэль (1718—1779) — французский химик.

² Ю. Либих существенно упростил органический анализ, что позволило значительно быстрее, чем по методу Берцелиуса, устанавливать эмпирические формулы соединений. Он предложил измерять количество CO_2 не по объему, а по массе. Оксид углерода поглощался в калиаппарате, наполненном концентрированным раствором едкого кали.

³ В скобках указаны современные формулы.

менты органической природы» пришел к важному заключению о правомерности перенесения закона кратных отношений и учения о радикалах на органические соединения.

Применение органического анализа позволило выяснить состав веществ. Числовые отношения атомов элементов в исследуемом соединении выражали эмпирическими формулами, которые указывали только на состав веществ, но не отражали их структуры. Решить вопрос о распределении атомов в молекуле можно было при использовании атомистической теории в органической химии. Я. Берцелиус в 1815 г. отмечал, что учение об атомах следует применять как к неорганическим, так и к органическим соединениям: «...при настоящем состоянии наших знаний только корпускулярная теория нам позволяет объяснить удовлетворительным образом состав органических соединений»¹. Это заключение на заре развития атомистической теории и органической химии является особенно важным.

Согласно Я. Берцелиусу, органические вещества состоят из радикалов, которые функционируют, подобно элементам в неорганических соединениях. «Это воззрение, по словам Ю. Либиха, было путеводной звездой в лабиринте, в котором никто не умел найти дороги»².

ТЕОРИЯ СЛОЖНЫХ РАДИКАЛОВ

Я. Берцелиус подтвердил вывод А. Лавуазье о том, что органические вещества содержат три элемента (углерод, кислород и водород), в результате соединения которых образуется сложный атом СНО, а двойное соединение он изображал так: $\text{СН} + \text{О}$ или $\text{С} + \text{НО}$. На основе представлений о сложном тройном атоме Я. Берцелиус различал органические и неорганические вещества, которые в то время считали двойными соединениями. Под сложным радикалом³ он понимал атомные группы, не содержащие кислорода, способные переходить из одних веществ в другие без изменения и соединяться с различными элементами в одно целое. Основное положение теории сложных радикалов заключалось в том, что органическим соединениям, как и неорганическим, приписывалось полярное строение. При этом кислород считали электроотрицательной частью молекулы, а радикал — положительной. Дуализм, таким образом, был положен в основу решения вопроса о строении органических соединений.

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., 1961, с. 118.

² Цит по кн.: Кекуле А. Органическая химия, или химия углеродных соединений. М., 1863, с. 84.

³ Впервые этот термин ввел Л. Гитон де Морво в 1786 г. После открытия Ж. Гей-Люссаком радикала циана СН в 1815 г. химики проявили повышенный интерес к учению о радикалах.



Ю. Либих.

В 1832 г. Ю. Либих¹ и Ф. Вёлер² опубликовали работу «О радикале бензойной кислоты». Авторы показали, что при разнообразных превращениях горькоминдального масла и получаемых из него соединений, содержащих хлор и бром, один сложный радикал $C_{14}H_{10}O_2$ остается неизменным³.

Работа Ю. Либиха и Ф. Вёлера оказала большое влияние на развитие органической химии. Она привлекла внимание к теории сложных радикалов и произвела сильное впечатление на современников. Открытие радикала бензоила некоторые ученые склонны были считать новой эпохой в органической химии. А. А. Воскресенский под влиянием работ Ю. Либиха писал в 1840 г., что «все теории химиков настоящего времени, все их исследования основыва-

ются на существовании сложных радикалов... вся задача химиков настоящего времени состоит в том, чтобы из множества органических соединений отыскать и соединить в одну группу те,

¹ Юстус Либих (1803—1873) — немецкий химик, с 1824 г. профессор Гисенского университета. Он организовал в университете химическую лабораторию и ввел практические занятия для студентов и самостоятельные исследования для практикантов. В 1830 г. Ю. Либих был избран в Петербургскую Академию наук. В 1852 г. он переехал в Мюнхен, где стал профессором Мюнхенского университета. Деятельность Ю. Либиха как ученого и как учителя международной школы химиков оказала огромное воздействие на развитие химии и химической промышленности. Отвечая на социально-экономические потребности восходящей промышленной буржуазии, Ю. Либих больше, чем кто-либо из химиков 30—40-х годов XIX в., содействовал установлению тесных связей между химической наукой и промышленностью.

² Фридрих Вёлер (1800—1882) — немецкий химик, с 1831 г. профессор Технической школы в Касселе, с 1836 г. до конца жизни профессор Геттингенского университета. Открыл циановую кислоту, оказавшуюся тождественной по составу гремячей кислоте, что имело большое значение для учения об изомерии. Получил мочевины из неорганического соединения (цианата аммония). Исследовал совместно с Ю. Либихом мочевую кислоту и ее производные. Впервые получил алюминий нагреванием хлорида алюминия с калием. Аналогичным способом получил бериллий и иттрий. Открыл метод получения фосфора, кремния. Осуществил получение карбида кальция и ацетилена. Автор учебных руководств по органической и неорганической химии. Избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук (1853).

³ Ю. Либих и Ф. Вёлер считали, что атомная масса углерода 6, а кислорода 8; поэтому $C_{14}H_{10}O_2$ — это C_7H_5O .

которые принадлежат к одному и тому же радикалу»¹. Почти все химики того времени при-
няли в той или иной степени участие в разработке теории сложных радикалов и усиленно ее пропагандировали.

В 1837 г. появилась обобщающая программная статья Ю. Либиха и Ж. Дюма «О современном состоянии органической химии», в которой они заявляли, что вместе со своими учениками будут заниматься изучением радикалов, так как, по их мнению, «цпан, амид, бензоил, радикалы аммиака, жиров, алкоголя и его производных образуют истинные элементы органической природы, тогда как простейшие составные части — углерод, водород, кислород и азот — обнаруживаются лишь при разрушении органической материи»².



Ф. Вёлер.

Ю. Либих старался среди большого количества известных веществ выделить такие соединения, в основе которых лежали бы одни и те же радикалы. Им он приписывал важную роль, систематизируя на их основе органические соединения по группам. Вслед за «бензоилом» Ю. Либих открыл радикал этил C_4H_{10} (1834); Ж. Дюма и Э. Пелиго указали на существование радикала метилена C_2H_2 (1835). В 1839 г. О. Каур показал, что открытый им амиловый спирт содержит радикал амил.

В 1837—1842 гг. Р. Бунзен³ при исследовании органических соединений мышьяка открыл принципиально новый органиче-

¹ Воскресенский А. А. Об успехах химии в новейшее время.— Журнал Министерства народного просвещения, 1840, июнь, ч. 26, отд. II, с. 160.

² Цит. по кн.: Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 119.

³ Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899) — немецкий химик и физик, профессор химии в Марбурге (1838) и Гейдельберге (1852—1889). Выполнял важные исследования в области фотохимии. В 1841 г. изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, с помощью которого получил путем электролиза металлический магний (1852), литий, кальций, стронций и барий (1854—1855). Разработал точные методы газового анализа, описанные им в руководстве «Газометрические методы» (1857). Совместно с Г. Р. Кирхгофом разработал спектральный анализ, с помощью которого открыл два новых элемента — цезий (1860) и рубидий (1861). С 1862 г. член-корреспондент Петербургской Академии наук.



Р. В. Бунзен.

ский радикал — какодил $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$, содержащий мышьяк. Казалось бы, эти работы должны были еще больше упрочить теорию сложных радикалов. Однако сложные радикалы не были получены в свободном состоянии. Не без основания О. Лоран¹ в 1839 г. отмечал, что никто не видел этил-, радикалы стеариновой, маргариновой и уксусной кислот и сотни других подобных радикалов. По этому поводу Я. Берцелиус писал: «Причина, благодаря которой мы не можем изолировать радикалы органических окислов, кроется не в том, что они не существуют, а в том, что они слишком быстро соединяются, и современная методика недостаточна для их изоляции»². Это пояснение было во многом справедливо, но

к мнению Я. Берцелиуса в то время уже относились не так, как в 20—30-е годы. Тому были свои причины. К 1840-м годам стали известны факты, говорящие против теории сложных радикалов и электрохимического дуализма.

ОТКРЫТИЕ ЯВЛЕНИЯ МЕТАЛЕПСИИ

В 1834 г. Ж. Дюма³ при действии хлора на этиловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ получил хлораль $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$. Он обратил внимание на общность реакций замещения водорода галогенами в органи-

¹ Огюст Лоран (1807—1853) — французский химик, профессор химии Университета в Бордо (1838—1846), друг и соратник Ш. Жерара. Последние годы жизни работал в Париже, где имел в своем распоряжении скромную химическую лабораторию. Получил хлоро-, нитро- и сульфопроизводные нафталина (1832—1840), из каменноугольной смолы выделил антрацен (1832, совместно с Ж. Дюма), хризен и пирен (1837). Открыл фталевую кислоту (1836), установил состав пикриновой кислоты. Автор книги «Метод химии» (1854).

² Герц В. Очерк истории развития основных воззрений химии. Л., 1924, с. 175; см. также: Кошкин Л. В., Мусабеков Ю. С. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах. М., 1967, с. 10—21.

³ Жан Батист Андре Дюма (1800—1884) — французский химик, в 1835—1840 гг. профессор Политехнической школы, в 1829—1852 гг. — Центральной школы искусств и ремесел, с 1839 г. — Медицинской школы в Париже. Автор широко известной книги «Лекции по химической философии» (1837).

ческих соединениях и предложил назвать это металепсией¹.

Как явление изоморфизма в неорганической химии, так и явление металепсии в органической химии не только не вписывалось в электрохимическую систему Берцелиуса, но находилось в глубоком противоречии с ней.

Открытие Ж. Дюма не было признано сразу. Большинство химиков, следуя за Я. Берцелиусом, считали, что замещение водорода хлором невозможно. Согласно Я. Берцелиусу, нельзя допустить, чтобы водород и хлор, столь удаленные в электрохимическом ряду элементы, могли замещать друг друга, а тем более образовывать соединения, сходные по своим физическим и химическим свойствам.



Ж. Б. Дюма.

Ж. Дюма вначале не разделял точку зрения О. Лорана (1836), что хлор, замещая водород, играет в соединении ту же самую роль. «Закон замещения есть эмпирический закон и ничего более; он выражает отношение между водородом, который исчезает, и хлором, который вступает. Я не считаю себя ответственным за преувеличенное распространение, которое О. Лоран сообщил моей теории»², — так писал Ж. Дюма в 1838 г. Но уже в 1839 г., получив трихлоруксусную кислоту, Ж. Дюма резко изменил свои взгляды. Он писал: «Охлоренный уксус представляет собой кислоту, совершенно подобную обыкновенному уксусу... Часть водорода уксусной кислоты вытеснена и замещена хлором, и кислота испытала от столь странного замещения лишь незначительное изменение в своих физических свойствах. Все существенные свойства остались неизменными...

Ясно, что, останавливаясь на этом положении, прямо выведенном из фактов, я не принял во внимание электрохимической теории, на которой Берцелиус основал свои воззрения»³.

¹ От греч. *μεταληψις* — замена, обмен.

² Цит. по кн.: Кекуле А. Органическая химия, или химия углеродных соединений. М., 1863, с. 77.

³ Цит. по кн.: Вюрц А. История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени. СПб., 1869, с. 37.

В 1842 г. Л. Мельзенс показал, что из трихлоруксусной кислоты обратным замещением хлора водородом вновь можно получить уксусную кислоту. Эта работа окончательно подтвердила выводы О. Лорана и Ж. Дюма. К середине 40-х годов XIX в. химики пришли к общему заключению, что взаимное замещение элементов в соединениях должно рассматриваться как действительный закон природы.

ТЕОРИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

В 30-х годах XIX в. кислоты рассматривали как оксиды неметаллов, основания — как оксиды металлов, а соли — как соединения кислот и оснований. Участию воды в образовании кислот и оснований, а также ее выделению при нейтрализации большого значения не придавали.

В 1838 г. появилась статья Ю. Либиха «О конституции органических кислот». Изучая соли многих органических кислот: яблочной, фумаровой, циануровой и др., он пришел к выводу, что кислоты могут быть одноосновными, двухосновными и трехосновными. Ю. Либих отмечал, что водородная теория кислот (в противовес кислородной) объединяет все кислоты в класс веществ со сходными реакциями¹. Ученый писал: «Кислотами называются определенные водородные соединения, водород которых может быть замещен металлами. Нейтральные соли — это соединения², в которых водород заменен эквивалентом какого-нибудь металла»³.

Затем Ш. Жерар⁴ последовательно применил водородную теорию ко всем кислотам. Он показал, что серная, хромовая и угольная кислоты двухосновны (Ю. Либих считал их одноосновными). Ш. Жерар предложил называть ангидридами вещества, содержащие кислород или серу и способные соединяться с водой или сернистым водородом с образованием кислот.

Теория замещения, так же как и теория многоосновных кислот Грэма — Либиха — Жерара, опровергала дуалистическую концепцию в органической химии и подготовила почву для возникновения новых теорий и принципов классификации и систематизации органических соединений.

¹ Водородная теория подтверждала те факты (существование трех различных фосфорных кислот, многоосновных кислот), которые не мог объяснить Я. Берцелиус, но в то же время с помощью этой теории нельзя было объяснить кислотное поведение таких веществ, как CO_2 , SiO_2 , SO_3 . Между тем в системе Берцелиуса эти вещества занимали определенное место среди кислот.

² По дуалистической системе, соли — бинарные соединения «безводной кислоты» и «основания» (оксиды металла); например, ацетату кальция приписывалась формула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$.

³ Цит. по кн.: Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 150.

⁴ Шарль Жерар (1816—1856) — французский химик, с 1841 г. профессор химии факультета естественных наук Университета в Монпелье, с 1855 г. — в Страсбурге. Совместно с О. Лораном в 1845—1848 гг. издавал «Ежемесячное обозрение новейших химических работ».

ИЗОМЕРИЯ

На основе многочисленных анализов состава органических веществ складывалось мнение о прямой зависимости свойств соединений от их состава. Если свойства двух различных соединений различны, значит, различен их состав,— к такому выводу пришли многие химики. Но с 1817 г. стали появляться факты, которые противоречили этому выводу, казалось бы, совершенно очевидному.

В 1817 г. Я. Берцелиус установил, что оловянная кислота, полученная из хлорида олова, по своему составу тождественна оловянной кислоте, которая получается окислением олова азотной кислотой. Это было первое наблюдение, приведшее впоследствии к понятию изомерии.

Большая проницательность и глубокое понимание атомистической теории позволили Я. Берцелиусу изменить общераспространенный и, казалось бы, очевидный взгляд, что одинаковый процентный состав веществ всегда обуславливает их одинаковые свойства.

Анализируя результаты исследований Ю. Либихом солей гремучей кислоты и Ф. Вёлером солей циановой кислоты (1822—1823 гг.), Я. Берцелиус блестяще обобщил их данные и показал, что химические соединения одинакового состава могут обладать различными свойствами.

В 1830 г. Я. Берцелиус осуществил анализ виноградной кислоты и нашел, что она имеет тот же состав, что и виннокислотная, но отличается по свойствам. Вдумываясь в эти факты, Я. Берцелиус пришел к мысли, что одни и те же атомы элементов в одинаковом количестве, но различным образом соединенные дают соединения с различными химическими свойствами. Эти идеи были им окончательно сформулированы и фактически аргументированы в 1830 г. в статье, в которой Я. Берцелиус писал: «...недавние эксперименты показали, что как абсолютные, так и относительные числа атомов могут быть равны, но сочетание этих атомов происходит столь различными способами, что по свойствам тела, имеющие абсолютно одинаковый состав, оказываются не похожими друг на друга»¹.

Таким образом, был установлен факт существования соединений, состоящих из одного и того же числа атомов одинаковых элементов, но расположенных различно и обладающих поэтому различными химическими свойствами. Такие соединения Я. Берцелиус предложил назвать *изомерными*, т. е. составленными из одинаковых частей. Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различную молекулярную массу, названы им *полимерными*, а само явление *полимерией*.

¹ Berzelius J. Über die Zusammensetzung der Weinsäure. — Ann. Phys. Chem. 1830, Bd. 19, S. 305.

Значение открытия изомерии заключается в том, что оно поставило на повестку дня вопрос о строении органических соединений. Это открытие прямо указывало, что химические и физические свойства соединений зависят не только от количества атомов и их числа, но и от расположения атомов в молекуле.

Эти новые представления имели огромное значение для дальнейшего развития органической химии.

УЧЕНИЕ О ГОМОЛОГИИ

В 1840-х годах было положено начало учению о гомологии, сыгравшему важную роль в выяснении закономерного изменения свойств соединений в зависимости от их состава. Исследователи установили, что органические соединения образуют ряды, отдельные члены которых имеют много общего. В этих рядах последовательное изменение состава соединений обуславливает закономерное изменение их физико-химических свойств. В 1842 г. немецкий химик Я. Г. Шиль показал, что спирты образуют закономерный ряд, в котором состав соединений меняется на некоторую постоянную величину (C_2H_2)¹. Так впервые была определена гомологическая разность для одного класса соединений. Сравнив точки кипения этих спиртов, Я. Шиль установил, что с прибавлением группы C_2H_2 точка кипения возрастает на $18^\circ C$, а именно «точка кипения для гидроокиси метила 60° , для гидроокиси этила $78,5^\circ$, для гидроокиси амила $132^\circ = 78^\circ + 3 \times 18^\circ$ »². Так была выявлена закономерность изменения свойств соединений в зависимости от состава. Я. Шиль предполагал, что в органической химии, несомненно, могут быть построены другие ряды, подобные указанным. Этот прогноз вскоре оправдался.

В 1844—1845 гг. Ш. Жерар установил гомологию как общую закономерность органических соединений. Он сформулировал понятие о гомологии: «Существуют углеродистые соединения, выполняющие те же химические отправления, следующие тем же законам метаморфоз и содержащие то же количество элементов: водорода, кислорода, хлора, азота и т. д., увеличенных или уменьшенных на CH_2 »³. Я называю их гомологическими телами»⁴.

Установление гомологических рядов помогло Ш. Жерару разработать классификацию органических веществ по естественным семействам.

¹ Я. Шиль принимал атомную массу углерода равной 6.

² Цит. по кн.: Жданов Ю. А. Гомология в органической химии. М., 1950, с. 12—13.

³ Ш. Жерар впервые предложил правильную гомологическую разность CH_2 (в отличие от предложенных раньше: C_2H_2 и C_2H_4).

⁴ Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1859, с. 25.

Таблица 7. Гомологический ряд кислот

Кислота	Формула	Молекулярная масса	Число CH_2 -групп
Муравьиная	CH_2O_2	46	0
Уксусная	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60 (46+14)	1
Пропионовая	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74 (46+2·14)	2
Масляная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88 (46+3·14)	3
Валериановая	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102 (46+4·14)	4
Капроновая	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116 (46+5·14)	5

Таблица 8. Гомологический ряд спиртов

Спирт	Формула	Молекулярная масса	Число CH_2 -групп
Метиловый	CH_4O	32	0
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46 (32+14)	1
Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60 (32+2·14)	2
Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74 (32+3·14)	3
Амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	88 (32+4·14)	4
Гексиловый	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102 (32+5·14)	5

С помощью гомологических рядов удалось не только группировать гомологи того или иного соединения; но и предвидеть существование еще неизвестных соединений.

На основании своей классификации Ш. Жерар предсказал формулу и свойства неизвестного тогда пропилового спирта. «Классификация Жерара, — писал А. Кекуле, — имела громадное влияние на развитие науки. Отдельные группы, составленные по химическим функциям, и в особенности гомологические ряды, вошли во все позднейшие системы»¹. В 1858 г. А. Кекуле² вывел математический закон гомологических рядов: если связывается более двух атомов углерода, валентность углеродной группы повышается на две единицы с каждым добавляемым атомом углерода. Число атомов водорода, связанных с n атомами углерода, будет равно:

$$n(4-2) + 2 = 2n + 2$$

При переходе от одного члена ряда к другому закономерно изменяются их химические и физические свойства (температура кипения, температура плавления и др.).

Учение о гомологии сыграло важную роль в развитии органической химии.

¹ Кекуле А. Органическая химия, или химия углеродных соединений. М., 1863, с. 99.

² Август Фридрих Кекуле (1829—1896) — немецкий химик, в 1858—1867 гг. профессор университета в Генте (Бельгия), с 1867 г. профессор Боннского университета.



Ш. Жерар.

ТЕОРИЯ ТИПОВ ЖЕРАРА

Систематизация и классификация органических соединений привели Ш. Жерара к унитарной системе и теории типов.

В основу систематики органических соединений Ш. Жерар положил в первую очередь аналогию в реакциях и происхождении органических и некоторых неорганических соединений, принятых в качестве типов.

Поясняя выражение «унитарная система», Ш. Жерар писал, что в системе, которую он предлагает принять, химическая молекула мыслится не как двойное или тройное тело, напротив, она представляет собой единую систему, образованную в результате соедине-

ния определенного числа атомов. Унитарное учение признавало совокупное влияние всех атомов на свойства вещества, отрицая существование в соединении противоположно заряженных частиц.

Важным шагом в развитии теоретических представлений в органической химии явилась теория химических типов Жерара, подготовленная трудами А. Вюрца и А. Вильямсона¹.

Основные положения теории химических типов Ш. Жерар изложил в статье «Об ангидридах органических кислот» (1852). Он писал: «Органические соединения могут быть сведены к трем или четырем типам; каждый из них способен давать ряды (гомологические. — Ю.С.), подобные тем, к которым принадлежит муравьиная и стеариновая кислоты; этими типами являются вода H_2O , водород H_2 , хлористый водород HCl , аммиак NH_3 ². Обменивая свой водород на определенные группы, эти типы дают начало кислотам, спиртам, эфирам, органическим хлоридам, кетонам, щелочам»³.

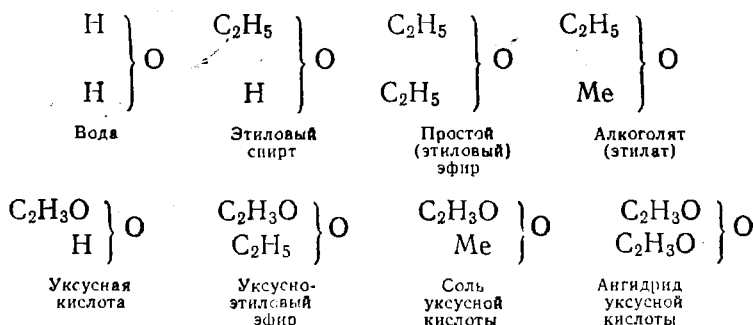
Обменивая типический водород на остатки (радикалы),

¹ Александр Вильям Вильямсон (1824—1904) — английский химик, профессор химии Лондонского университетского колледжа.

² Все азотсодержащие соединения А. Вюрц отнес к типу аммиака, а кислородсодержащие — к типу воды (А. Вильямсон).

³ Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар. М., 1968, с. 112.

Ш. Жерар получал от типа «H₂» углеводороды, металлоорганические соединения, альдегиды, кетоны и др.: от типа «H₂O» замещением водорода этилом и ацетилом — следующие соединения:



Из этих примеров видно, что теория химических типов рассматривала радикал не как некоторую автономную группу, существующую в данном соединении и его производных, а как остаток молекулы, который образуется при отщеплении от нее какого-либо ее элемента и который с остатком другой молекулы дает новое соединение. «Теория остатков» была предложена Ш. Жераром еще в 1839 г., и она вошла как составная часть в его теорию химических типов.

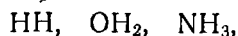
Согласно правилу типических реакций, способность атомов, входящих в состав молекулы, вступать в те или иные химические реакции зависит прежде всего от типа его «связей», т. е. от того, с каким другим атомом непосредственно связан данный атом.

Теория химических типов Жерара позволила систематизировать большое число химических соединений и, что особенно важно, привела к открытию многих новых соединений. Так, Ш. Жерар предсказал существование ангидридов органических кислот.

В 1854 г. по аналогии с типом воды А. Кекуле ввел тип сероводорода для написания формул серосодержащих органических соединений:



Вслед за У. Одлингом (1855) А. Кекуле предложил тип болотного газа, т. е. метана (CH₄), и в 1857—1858 гг. ввел различие между главными и побочными типами. К главным он относил типы водорода, воды и аммиака:



а к побочным:



Противоречия в теоретической системе взглядов Жерара

Ш. Жерар считал, что химические превращения выражают лишь прошедшее и будущее химических молекул, но не их «настоящее». Он указывал, что его формулы отображают только реакции образования соединения, но не расположение атомов в молекуле. Поэтому в своих книгах Ш. Жерар часто пользовался эмпирическими формулами. Применяя химические типы, он предполагал «достичь общих законов, независимых от всякой теории о расположении молекул (атомов.— Ю. С.)»¹. «Широко распространен предрассудок,— писал Ш. Жерар,— что можно выразить химическими формулами молекулярную конституцию тел, т. е. подлинное расположение их атомов... Химические формулы... не предназначены представлять расположение атомов, но они имеют своей целью выявить самый простой и самым точным способом отношения, которые связывают тела между собой и их превращения»². Это привело Ш. Жерара к ошибочному заключению, что вообще нельзя выразить действительное расположение атомов в молекуле³.

Я. Берцелиус, напротив, допускал возможным выяснение строения органических соединений. Именно ему принадлежит тезис: химические формулы (рациональные) могут выражать состав и строение соединений. Я. Берцелиус неоднократно подчеркивал, что установление и изучение рационального состава, (а не только эмпирического) органических веществ — важная цель науки.

В 1833 г. Я. Берцелиус писал Ю. Либиху: «В общем, кажется, что для того чтобы составить себе на опыте идею органического строения, лучше всего исходить из сравнения их с составом неорганических тел. Отсюда следует, что для органических соединений мы должны иметь два рода формул, из которых я называю те, которыми мы до сих пор пользовались, эмпирическими, потому что они содержат лишь простой результат анализа без всякого размышления о нем, другие формулы, которые я хочу назвать рациональными, и должны дать представление о внутреннем составе соединений»⁴. Я. Берцелиус придерживался мнения, что трудно определить относительное размещение атомов, однако он считал, что в каждом соединении «имеется известный порядок в соположении атомов, без чего тела не имели бы тех свойств, которыми они обладают».

¹ Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар. М., 1968, с. 106.

² Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1859, с. 30—31.

³ Эта ошибочная точка зрения оказала отрицательное влияние на многих ученых, в том числе и на А. Кекуле, который в 1861 г. в докладе на съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере заявил, что он отказывается от рациональных формул.


⁴ Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, 1937, с. 56.

Ш. Жерар утверждал, что реакции разложения и образования соединений не дают возможности сделать какой-либо определенный вывод о расположении атомов. Он ошибался, полагая, что только изучение физических свойств веществ может позволить выяснить это расположение¹. Стремление ученого изучать главным образом превращения, а не структуру соединений было своего рода реакцией на неудавшиеся попытки Я. Берцелиуса выяснить порядок расположения атомов в соединениях. В какой-то мере в связи со сложившейся ситуацией Ш. Жерар был прав, когда, убедившись в бесплодности гипотетических построений и произвольных спекуляций, связанных с дуализмом, заявил, что «наука ничего не потеряет, замкнувшись исключительно в факты». Ш. Жерар признавал, что он вместе с О. Лораном подготовил почву для будущей общей теории, что он дал только новый метод исследования.

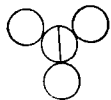
В 1853 г. Ш. Жерар писал: «Я, конечно, понимаю, что наука, кроме своего метода, требует своей теории... и сегодня, мне кажется, пришло время строить (эту теорию.— Ю. С.), ибо почва уже достаточно подготовлена последними работами Малягути, Вильямсона, Гофмана, Шансея, Каура, Бюрца, Франкланда и многих других замечательных химиков»².

ВОЗНИКНОВЕНИЕ УЧЕНИЯ О ВАЛЕНТНОСТИ³

Из атомистической теории Дальтона и закона кратных отношений вытекал вывод о том, что атомы одного элемента способны соединяться с определенным числом атомов других элементов.

Д. Дальтон считал, что одинаковые атомы не могут соединяться друг с другом. Поэтому, например, в молекуле CO_2 обязателен такой порядок атомов: , т. е. центральный

атом удерживает около себя одинаковые, но разобщенные атомы кислорода. Точно так же расположены атомы в молекуле NO_3 :



¹ Отмечая ограниченность взглядов Ш. Жерара, который в своих работах говорил, что пока еще рано утверждать, что данное соединение имеет такое или другое строение. А. И. Ходнев в 1847 г. считал, что важно заниматься «разъяснением атомистического строения» (курсив мой.— Ю. С.) тел, интереснейшего и, без сомнения, важнейшего вопроса в химии.

² Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар. М., 1968, с. 146.

³ В конце 50-х и начале 60-х годов XIX в. в химической литературе употребляли термины «основность» и «атомность». Термин «валентность» впервые предложил К. Вихельхауз в 1868 г. Он писал: «Валентность (Valenz) применяется как более короткое слово взамен «квантивалентности», введенной А. Гофманом» (1865).

Геометрическое строение простейших молекул определяется отталкиванием одноименных атомов и, следовательно, стремлением их по возможности дальше отойти друг от друга. В результате оказывается, например, невозможным такое строение

молекулы углекислого газа:



. Атомы кислорода в

ней должны быть расположены на одной линии с атомом углерода.

Эти представления, однако, не объясняли, почему атомы различных элементов соединяются друг с другом в определенных отношениях. Я. Берцелиус по этому поводу писал: «Если бы даже было в достаточной степени доказано, что тела... слагаются из неделимых атомов, то отсюда вовсе еще не следовало бы, что должны иметь место явления постоянных химических пропорций, особенно те, которые наблюдаются в неорганической природе. Для этого необходима еще наличность законов, регулирующих способы сочетания атомов и определяющих границы таковых, ибо понятно, что если бы неопределенное число атомов одного элемента могло соединяться с неопределенным же числом атомов другого элемента, то существовало бы бесконечное число соединений, образуемых этими элементами, и разница в количественном составе этих соединений по своей ничтожности не могла бы быть открыта даже с помощью точнейших опытов. Очевидно, следовательно, что от этих именно законов зависят химические пропорции»¹.

Следовательно, предстояло выяснить, по какому закону или правилу происходит образование соединения из атомов различных элементов. Решение этого вопроса было подготовлено всем развитием химии.

В 1821 г. А. Авогадро, сопоставляя формулы соединений кислорода и галогенов с фосфором, мышьяком, сурьмой, пришел к выводу, что два атома галогена всегда эквивалентны одному атому кислорода, а один атом кислорода эквивалентен одному атому серы.

Из теории замещения О. Лоран и Ж. Б. Дюма сделали вывод, что органическое соединение содержит количество хлора, эквивалентное количеству потерянного им водорода. «Кирпич водорода» точно замещает «кирпич хлора» в молекулярном «здании». О. Лоран и Ж. Дюма сравнивали органическую молекулу с сооружением, в котором можно заменить одну «стену» водорода другой «стеной» хлора, брома или кислорода, не разрушая при этом внешних очертаний здания. Для этого необходимо, удаляя одну «стену» водорода, ввести на ее место что-либо взамен. Изучение реакций замещения показало, что

¹ Цит. по ст.: Чугаев Л. А. Валентность.— Новые идеи в химии, 1913, № 3, с. 5.

в органических соединениях замещается только водород и кислород, а углерод не замещается никогда.

Еще ближе к решению вопроса о числовом отношении соединяющихся атомов подошла теория химических типов Ш. Жерара и его «правило четных паев». В 1841—1842 гг. Ш. Жерар установил правило, согласно которому число атомов углерода в химической формуле (если исходить из «удвоенных» формул) органического соединения кратно 4 или 2, число атомов водорода — 4, а число атомов кислорода — 2. В 1846 г. О. Лоран сформулировал такое правило: «Число атомов углерода и кислорода в органическом соединении может быть или четным или нечетным, в то время как число атомов водорода должно быть всегда четным, а если соединение содержит и азот, тогда сумма атомов водорода и азота (соответственно фосфора, мышьяка) должна делиться на два». Это правило можно выразить другими словами: «В химической молекуле сумма нечетновалентных атомов (H, Cl, Br, N и др.) равняется четному числу». Например, во всех углеводородах сумма атомов водорода, а в соединениях, содержащих азот и водород (NH_3), сумма атомов водорода и азота равна четному числу. Этот вывод был одной из первых закономерностей, которые позволили О. Лорану и Ш. Жерару делать заключение о числе атомов в молекуле и указывать на неправильное определение состава химических соединений, т. е. исправлять результаты химического анализа и химические формулы. Подобные теоретические исправления опытных данных были в то время неслыханной смелостью, поэтому О. Лорану и Ш. Жерару пришлось вынести немало огорчений.

Основную подготовительную работу для создания учения о валентности провели А. Авогадро и Ш. Жерар. Она была связана с установлением точных формул органических и неорганических соединений, что позволило начать с известной уверенностью классифицировать молекулы по определенным типам. Другой существенной предпосылкой для создания учения о валентности было то, что в середине XIX в. химия располагала уже тем необходимым набором химических соединений, без которого выявить низшую и высшую валентности того или иного атома элемента не представлялось возможным.

В 1849 г. Э. Франкланд¹ открыл органические соединения цинка. В последующие годы (1850—1851) получил органические соединения других металлов. Его работы оказали большое влияние на развитие химии и подвели к ясному представлению о способности атомов «насыщаться» определенным числом атомов другого элемента. При рассмотрении формул не-

¹ Эдуард Франкланд (1825—1899) — английский химик, с 1851 г. профессор Оунского колледжа в Манчестере, в 1865—1885 гг. профессор Химического колледжа в Лондоне, автор многих работ по органической химии.

органических соединений, особенно соединений азота, фосфора, сурьмы и мышьяка, Э. Франкланд в 1852 г. обнаружил «соединительную силу» этих элементов образовывать соединения, в которых имеются три или пять эквивалентов других элементов. При этих отношениях достигается наиболее полное насыщение химического сродства данных элементов. С отношением эквивалентов 1:3, отмечал Э. Франкланд, мы имеем соединения NO_3 , NH_3 , NI_3 , PO_3 , PH_3 , PCl_3 , SbO_3 , SbCl_3 , AsO_3 , AsH_3 , AsCl_3 и др., а с отношением 1:5 — NO_5 , NH_4O , NH_4I , PO_5 , PH_4I и др. «Не желая предлагать никаких гипотез относительно причины этого совпадения в группировке атомов, мы, однако, ясно видим из только что приведенных примеров, что в них господствует такая тенденция, или закономерность, и что сродство вступающего в соединение атома названных элементов насыщается всегда одним и тем же числом присоединяющихся атомов независимо от их химического характера»¹.

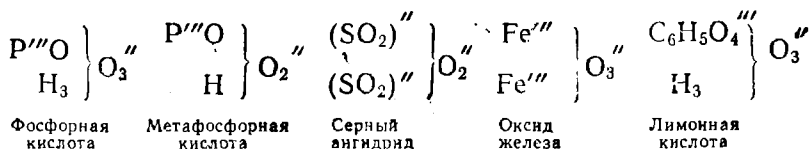
На примере металлоорганических соединений (этилового, цинкалы и др.) Э. Франкланд показал, что они представляют собой производные неорганических веществ, получающиеся путем замещения эквивалентов² кислорода радикалами углеводов, например:

Неорганический тип	Металлоорганическое соединение	
As $\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right.$	As $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	какодил
As $\left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$	As $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \end{array} \right.$	оксид какодила
Sn $\left\{ \text{O} \right.$	Sn $(\text{C}_4\text{H}_9) \left\{ \right.$	этиловое
Hg $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{I} \end{array} \right.$	Hg $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{I} \end{array} \right.$	подмеркуретил

В 1851—1855 гг., т. е. почти одновременно с Э. Франкландом, У. Одлинг, используя кратные типы Вильямсона, в частности трехкратный тип воды $\left. \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$, предложил изображать формулы солей, кислот и оксидов металлов по-другому:

¹ Цит. по кн.: Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 217.

² В своих формулах Э. Франкланд пользовался эквивалентами: $\text{C}=6$, $\text{O}=8$ (эквиваленты металлов соответствуют половине их атомных масс). Правильная формула этилового $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$, а цинкалы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$.



У. Одлинг отметил, что наряду с элементами, характеризующимися переменной валентностью (например, железо и олово), имеются и такие элементы, которые отличаются неизменной степенью валентности. К ним относятся, например, водород и кислород. У. Одлинг впервые (1855) стал изображать валентность соответствующим количеством штрихов, например: H' , K' , O'' , Cl' , Bi''' . Двухвалентное железо он изображал символом Fe'' , а трехвалентное — Fe''' . Но главное заключалось в том, что понятие «валентность» или «атомность» У. Одлинг распространил на атомы элементов. Более последовательно эту идею развил А. Кекуле. К концу 50-х годов XIX в. уже четко различались понятия «атом» и «эквивалент». Это помогло А. Кекуле установить валентность элементарных атомов. В 1857 г. он сформулировал следующие положения: «Число атомов одного элемента или... радикала, связанное с атомом другого элемента, зависит от основности, или величины сродства, составных частей.

Элементы распадаются в этом отношении на три главные группы:

- 1) одноосновные, или одноатомные (I), например: H , Cl , Br , K (см.¹);
- 2) двухосновные, или двухатомные (II), например: O , S ;
- 3) трехосновные, или трехатомные (III), например: N , P , As ².

Формула угольного ангидрида (CO_2), правильная формула метана CH_4 , установленная Ш. Жераром, и других подобных соединений (CCl_4 , CS_2) позволили А. Кекуле и Г. Кольбе³ в 1857 г. установить четырехвалентность углерода.

¹ Объединение в одну группу таких разнохарактерных одноатомных элементов, как H , K , Cl , Br , вызывало удивление. Если валентность — это свойство (способность), характеризующее химическую природу атома элемента, то почему это свойство одинаково и для калия, и для брома, столь разных по химической природе элементов? С точки зрения принятых тогда представлений о природе атома казалось почти мистической мысль о том, что атом наделен определенной валентностью. Чувство сомнения в существовании у свободного атома прирожденных «точек прикрепления» долго не покидало химиков и породило в 1880-х годах новые представления, согласно которым «сродство есть сила притяжения, действующая от центра атома равномерно по всем частям его шарообразной поверхности» (А. Вернер).

² Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 131.

³ Герман Кольбе (1818—1884) — немецкий химик, профессор Марбургского (1851—1865) и Лейпцигского (с 1865 г. до конца жизни) университетов.

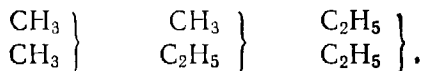


А. Ф. Кекуле.

В 1858 г. в статье «О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода» А. Кекуле, развивая свои взгляды, подробно обосновал четырехвалентность углерода. Он показал, что «сумма химических единиц элементов, связанных с атомом углерода, равна 4. Это приводит к выводу о том, что углерод четырехатомен (или четырехосновен)»¹.

В утверждении положения о четырехвалентности углерода А. Кекуле исходил из состава простейших соединений, содержащих только один атом углерода. Возникал вопрос: какова же валентность углерода в более сложных соединениях, т. е. таких, в которых содержится два и более атомов углерода?

После того как Ш. Жерар ввел тип водорода и в химической литературе стали пользоваться признанием жераровские типические формулы углеводородов:



в которых атомы углерода непосредственно «прилегают друг к другу», после установления гомологических рядов оставался один шаг до открытия способности атомов углерода соединяться в цепочки.

Твердо отстаивая неизменность четырехвалентности углерода и основываясь на экспериментальных данных о сохранении углеродного скелета в химических преобразованиях (реакциях замещения), А. Кекуле высказал идею, что атомы углерода способны связываться друг с другом, затрачивая при этом часть своего «сродства». При этом из восьми единиц сродства двух углеродных атомов две единицы удерживают вместе оба атома углерода, а оставшиеся шесть единиц могут быть связаны атомами других элементов.

¹ Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 26.

Идея о способности атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепочек сыграла выдающуюся роль в развитии органической химии. Цепеобразное сочетание атомов углерода объясняло возможность существования многочисленных органических соединений. А. Кекуле объяснил смысл общей формулы гомологического ряда насыщенных углеводородов (C_nH_{2n+2}), согласно которой n атомов углерода связывают $2n+2$ атомов водорода или такое же число «единиц сродства» атомов кислорода, азота или других многовалентных элементов. Так сформировалось новое понятие «валентность», или свойство атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Механизм образования химической связи, согласно А. Кекуле, происходит за счет взаимного потребления или насыщения единиц сродства, число которых постоянно для каждого элемента.

Одновременно с А. Кекуле в 1858 г. А. Купер¹ выступил со статьей «О новой химической теории», в которой он рассматривал валентность элемента как важнейшее свойство, определяющее его химический характер. Однако в отличие от А. Кекуле А. Купер пришел к убеждению, что некоторые элементы, в том числе углерод, способны проявлять переменную валентность. По мнению А. Купера, углерод характеризуется «двумя степенями сродства» к кислороду: низшей, как в оксиде углерода (II), и высшей, предельной, как в углекислом газе (CO_2).

Итак, история органической химии как науки весьма любопытна и примечательна. В процессе своего развития она обогатила естествознание совершенно новыми представлениями о веществе, создав многообразную химию углерода. Принципиально новым было то, что органическая химия сама создавала для себя объекты исследования, многие из которых не встречаются в природе. Я. Берцелиус имел все основания сказать в 1839 г., что «химическое изучение органической природы стало одним из интереснейших предметов естествознания, любимейшим занятием большинства химиков. Успехи поразительны. Рост наших знаний в этой области в течение последних 10—12 лет таков, что органическая химия стала значительно более обширной и объемистой наукой, чем вся несравненно более разработанная неорганическая химия. А сколько еще не исследованного в области известных нам органических тел, сколько еще предстоит открыть из того, что неизвестно сейчас»².

В начале XIX в. никто не мог представить, что углерод обладает исключительным свойством образовывать множество соединений с водородом, кислородом, азотом, фосфором и другими элементами.

¹ Арчибальд Скотт Купер (1831—1892) — шотландский химик.

² Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, 1937, с. 17.

Выяснилось, что химическая связь $C-P$ лежит в основе химии фосфорорганических соединений, связь $C-Si$ — кремнийорганических соединений, связь $C-Me$ (металл) — металлоорганических соединений, пептидная связь $-HN-CO-$ легла в основу химии белка и аминокислот.

Элементный анализ позволил установить состав органических соединений, что нашло свое выражение в эмпирических формулах. Затем закономерно возник вопрос, как сгруппированы элементы в данном соединении. На этот вопрос пыталась дать ответ теория сложных радикалов, согласно которой «здание» органического соединения построено из блоков атомов, образованных согласно электрохимической теории Берцелиуса.

Электрохимическое учение и теория радикалов содержали в себе зародыш представлений о существовании обособленных групп атомов (сложные ионы, радикалы), связанных между собой более мощными силами родства, чем те, которые существуют между самими радикалами. Теория замещения Дюма — Лорана показала, что в этих «блоках» электроположительный «кирпич» (водород) можно легко заменить электроотрицательным «кирпичом» (хлором). Создание унитарной системы и теории химических типов Жерара привело к возникновению учения о валентности.

К середине XIX в. органическая химия располагала широким ассортиментом соединений, систематизированных по различным классам. Формулы соединений — эти немые свидетели сложных перипетий развития химии в первой половине XIX в. — отражали путаницу в таких основных понятиях, как атом, молекула, эквивалент.

ГЛАВА XI

УТВЕРЖДЕНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Путь к правильному определению понятия «атом» и установлению атомной массы лежал через молекулу, но понятие о молекуле, особенно в неорганической химии первой половины XIX в., оставалось вне поля зрения химиков-неоргаников. В связи с этим к середине XIX в. сложилась своеобразная ситуация, которая была характерна тем, что граница между экспериментальной органической и неорганической химией все больше стиралась, в то время как граница между теоретической органической и неорганической химией все больше углублялась. Дуалистическая модель неорганических соединений, предложенная Я. Берцелиусом и распространенная им на органические соединения (как структурная модель), оказалась ошибочной.

В 1840—1850 гг. существовала большая путаница в определениях понятий «атом», «молекула» и «эквивалент». Исследо-

ватели хотя и пользовались одинаковыми терминами, но при этом говорили на разных языках, ибо они вкладывали в эти термины различный смысл. Одни и те же символы в химических формулах обозначали то атомные массы, то эквивалент элементов.

Одним из самых печальных последствий такого положения было то, что для одного и того же соединения предлагали различные формулы, например для воды HO , H_2O , H_2O_2 , а для уксусной кислоты — девятнадцать формул.

Перед химиками встала проблема — найти строгий критерий для вывода единых истинных химических формул, найти прочную основу для установления правильных молекулярных масс химических соединений.

В 30--40-е годы XIX в. основное затруднение для дальнейшего развития атомно-молекулярного учения заключалось в том, что ученые пока не знали, чему отдать предпочтение: атомным или «соединительным» массам. В самом деле, если анализ показывал, что в воде содержится в 8 раз больше кислорода, чем водорода, то этот факт мог быть одинаково хорошо истолкован и выражен как принятием «соединительных весов» $\text{H}=1$, $\text{O}=8$ и формулы HO , так и принятием «атомных весов» $\text{H}=1$, $\text{O}=16$ и формулы H_2O . Какое предположение казалось химикам того времени проще и убедительнее? Очевидно, первое, ибо оно вытекало непосредственно из результатов анализа, отвечало наиболее простой химической формуле и не требовало никаких дополнительных гипотетических предположений. Но уверенности в правильности найденных атомных масс не было.

Ж. Дюма, возражая против атомных масс Берцелиуса, тем самым подорвал доверие ученых к системе атомных масс шведского химика.

Для водородных кислот и их солей Я. Берцелиус принял удвоенные формулы: H_2Cl_2 , H_2Br_2 , K_2Cl_2 , Na_2Cl_2 и тем самым ввел в решение этого вопроса двусмысленность. Было неясно, например, что понимать под атомами водорода и хлора: H или H_2 , Cl или Cl_2 . Я. Берцелиус утверждал, что атомы H_2 , Cl_2 , N_2 , P_2 , As_2 , K_2 , Na_2 , Ag_2 входят нераздельными в состав соединения. Закон атомных теплосемкостей и изоморфизм оставляли открытым вопрос, находится ли в NaCl два элементарных атома (Na и Cl), или четыре (Na_2Cl_2), или еще больше. Для решения вопроса, как правильно изображать, например, формулу азотной кислоты: $\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_6$ или HNO_3 , в системе Берцелиуса, не было каких-либо критериев и не было способа определения и проверки молекулярных масс соединений. Все это подрывало доверие к тем физическим законам, которыми руководствовался Я. Берцелиус при определении атомных масс. Так возникли те объективные причины, которые способствовали утверждению учения об эквивалентах. Вытесняя систему атомных масс

Берцелиуса, Л. Гмелин¹ в своих статьях и особенно в учебнике по химии не без успеха старался утвердить в химии учение об эквивалентах.

Л. Гмелин принимал атомную массу кислорода равной лишь восьмикратной атомной массе водорода, поэтому вода у него имела формулу НО. Значения других атомных масс, вычисленные Я. Берцелиусом, были также уменьшены вдвое. В таблице 9 приведены для сравнения значения атомных масс по системе Я. Берцелиуса и величины эквивалентов по Л. Гмелину.

Таблица 9.

Название элемента	Символ элемента	Атомная масса по Я. Берцелиусу относительно		Эквивалент по Л. Гмелину относительно	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Водород	H	6,25	1	12,50	1
Кислород	O	100	16	100	8
Сера	S	200	32	200	16
Углерод	C	75	12	75	6
Кремний	Si	175	28	175	14
Хлор	Cl	221,875	35,5	443,75	35
Азот	N	87,5	14	175	14
Фосфор	P	193,75	31	387,5	31
Мышьяк	As	468,75	75	937,50	75
Кальций	Ca	250	40	250	20
Барий	Ba	856,25	137	856,25	68,5
Магний	Mg	150	24	150	12
Цинк	Zn	407,50	65,2	407,50	32,6
Железо	Fe	350	56	350	28
Медь	Cu	396,25	63,5	396,25	31,7
Ртуть	Hg	1250	200	1250	100
Калий	K	244,375	39,1	488,75	39,1
Натрий	Na	143,75	23	287,50	23
Серебро	Ag	675	108	1350	108
Литий	Li	43,75	7	87,50	7

По словам С. Канницаро, «Гмелину после 1840 г. удалось убедить большую часть химиков оставить систему атомных весов шведского химика». Ю. Либих, так же как и Л. Гмелин, сомневался в том, возможно ли вообще с достоверностью определить относительные атомные массы элементов.

Любопытно, что Ю. Либих призывал Я. Берцелиуса встать во главе движения за «эквивалент». В письме от 5 сентября 1839 г. он писал Я. Берцелиусу: «Уже давно меня занимает в

¹ Леопольд Гмелин (1788—1853) — немецкий химик, профессор химии в Гейдельберге (1817—1851), автор трехтомного «Учебника теоретической химии» (1817—1819), выдержавшего несколько изданий и оказавшего большое влияние на химиков 40—50-х годов XIX столетия.

высшей степени важный для науки вопрос. Во время нашей поездки во Фрейбург, которую я совершил в обществе Л. Гмелина, Ф. Вёлера, Г. Магнуса и Г. Розе, он обсуждался, и мы были едины в этом. Пора решиться поставить в наших формулах вместо атомов объемной теории эквивалент. Вместо H_2 (или черты поперек символа. — Ю. С.) гораздо проще поставить Н. Если бы ты согласился действительно возглавить нас, то наука получила бы исключительную услугу; мы согласились предложить тебе это, так как оно должно произойти рано или поздно. Зачем мы переносим теоретические взгляды на знаки, с помощью которых мы выражаем состав, строение веществ. Наши теоретические взгляды будут изменяться, а наш способ написания не должен. Что должна сделать теория, философия химии со способом написания? Никогда не было единообразия в весах атомов, закон природы не имеет исключений; сера, фосфор и т. д., какие различия представляют они. Исключений набирается больше, чем правил. Для преподавания различие в понятиях атома и эквивалента как раз очень невыгодно. Я убедительно прошу тебя тщательно взвесить это обстоятельство; ты будешь праздновать большой триумф, если предложение будет исходить от тебя, все химики, о которых я говорил, желают этого».

27 сентября 1839 г. Я. Берцелиус ответил Ю. Либиху: «...Ты пытаешься меня убедить, чтобы стать во главе тех, которые отбрасывают двойные атомы водорода, так как Ты думаешь, что это всё же когда-то должно произойти в науке и произошло бы несколько раньше, если бы я выступил на их стороне. Опять и в этом вопросе я не сторонник Твоего мнения. Кто хочет отбросить атомы и говорить только об эквивалентах, может, конечно, это сделать. Но в этом случае он никогда не должен говорить об атомах. Понятие эквивалента соотнесено с известным соединительным рядом, и оно было бы полностью удовлетворительным, если бы вещества соединялись в одной-единственной пропорции. Но так как это не имеет места¹, то это и не будет положительным, а лишь условным. ...Я надеюсь, что наше современное строение стоит прямо. Если бы понадобились подпорки, которые чужды плану строения, то я хотел бы быть первым, кто поднял руку, чтобы отбросить их»².

В 1840—1850 гг. в определении атомной массы наблюдалось два направления. В основе первого лежали физические

¹ Например, если два элемента образовывали не одно, а два или более различных соединений, то приходилось или вообще не пользоваться эквивалентами, или соглашаться с их постоянством. Если, например, эквивалент хлора относительно $H=1$ равен 35,5, то относительно кислорода он равен $71(35,5 \cdot 2)$ — Ю. С.

² Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845. München und Leipzig, 1893, S. 206.

методы (например, определение удельной теплоемкости простого тела с последующим применением правила Дюлонга и Пти), в основе второго — вычисление истинной формулы сложного соединения и его молекулярной массы. Тот и другой путь имел определенные трудности, которые приводили иногда к противоречивым результатам. Например, ошибочные представления о составе молекул (при существовавшей путанице в определении понятий «атом», «молекула», «эквивалент») приводили к выводу неправильных формул химических соединений, а это, естественно, вело к установлению неправильных атомных и молекулярных масс¹. Дуалистическая система давала такие химические формулы, которым соответствовали различные молекулярные объемы. Так, соляную кислоту записывали как H_2Cl_2 , а сероводород — H_2S ; первое соединение соответствовало четырем объемам, а второе — двум¹. Это противоречило одному из основных положений гипотезы Авогадро — о равенстве молекулярных объемов всех газообразных веществ.

В 1826 г. Ж. Дюма в серии опытов определил молекулярные массы большого числа соединений по их плотности в газо- или парообразном состоянии. Он разработал новый способ установления плотности пара, в основе которого лежало взвешивание соответствующего объема пара, а не измерение объема определенной массы парообразного вещества (по Гей-Люссаку). Эти исследования привели Ж. Дюма в 1828 г. к выводу, что при взаимодействии одного объема водорода и одного объема хлора образуется два объема хлороводородной кислоты. Этот факт он объяснил тем, что атом хлора и атом водорода разделяются на два полуатома, а каждый полуатом хлора соединяется с полуатомом водорода, образуя один атом соляной кислоты. Эта идея была совершенно справедливой. И если бы Ж. Дюма в своих исследованиях рассматривал *два* объема водорода и хлора, а не *один* и если бы он назвал *молекулой* то, что назвал атомом, а полуатом — *атомом*, то тем самым он значительно содействовал бы утверждению атомно-молекулярного учения.

Принимая, что для одного и того же газообразного вещества могут быть различные объемные отношения, и считая, что деление молекул «происходит по-разному, в зависимости

¹ До конца 1850-х годов в химической литературе приводились «двухобъемные» и «четырёхобъемные» формулы химических соединений. «Двухобъемные» выражали молекулярную массу вещества (X), определенную в паро- или газообразном состоянии по отношению к плотности водорода $M_X = 2 D_H$. (Молекула водорода состоит из двух атомов.) «Четырёхобъемные» выражали молекулярную массу того же вещества (X), найденную по формуле $M_X = 4 D_H$. (Молекула водорода состоит из четырех атомов.) Четырёхобъемные формулы ввел Ж. Дюма в 1826 г., и они широко стали применяться в органической химии, а в неорганической химии, как правило, употреблялись двухобъемные формулы. Естественно, что это породило большую путаницу.

от природы соединения», Ж. Дюма в конце концов пришел к опровержению гипотезы Авогадро. Из его исследований (1831—1833) вытекало, что одинаковые объемы простых и сложных газов содержат неодинаковое число молекул.

Одним из первых, кто ясно понял необходимость разграничения понятий «атом» и «молекула», был М. Годэн¹ (1833). Если молекула простых газов делима, следовательно, она не может быть атомом, ибо атом неделим — таков вывод М. Годэна. Он ввел представление об одноатомных, двухатомных и многоатомных молекулах простых соединений. М. Годэн писал: «Одна молекула газа водорода, соединяясь с одной молекулой хлора, дает две молекулы хлористоводородного газа; для того чтобы произошло соединение так, чтобы сохранилось между сложными молекулами такое же расстояние, как между молекулами составляющих, необходимо и достаточно, чтобы каждая сложная молекула делилась на две части; до тех пор пока не будет доказано, что эти половинки молекул могут еще дальше делиться, мы их будем считать атомами; следовательно, газы водород, хлор и хлористоводород являются по крайней мере двухатомными»². Работа М. Годэна не обратила на себя почти никакого внимания. Авторитет Я. Берцелиуса и Ж. Дюма заслонил малоизвестного пропагандиста идей А. Авогадро.

Представить, что молекула двухатомного газа образована из двух атомов, связанных между собой, значило допустить, что эти атомы проявляют по отношению друг к другу химическое сродство, аналогичное сродству, которое соединяет различные атомы в сложных веществах. Это означало, что молекулу водорода надо рассматривать как соединение одного порядка с молекулой соляной кислоты, а непосредственное соединение хлора с водородом можно представить как их двойное разложение.

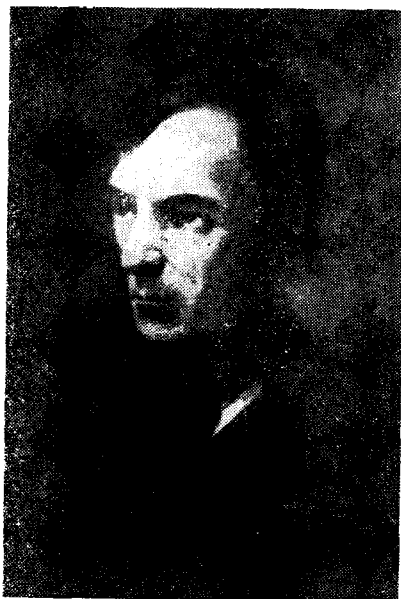
РОЛЬ Ш. ЖЕРАРА И О. ЛОРАНА В ОБОСНОВАНИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

После А. Авогадро, М. Годэна, Ш. Жерара в 1845—1846 гг. О. Лоран впервые указал, что простые и сложные соединения в равных объемах при прочих одинаковых условиях содержат равное число молекул. Он считал, что как простые газы, так и металлы состоят из двухатомных молекул. В письмах к Ш. Жерару О. Лоран писал³: «Водород, хлор, азот, металлы имеют двойные молекулы. Если отнимают половину одной из

¹ Марк Антуан Годэн (1804—1880) — французский ученый, работал вычислителем в Парижском бюро долгот.

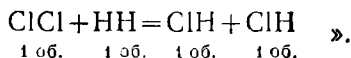
² Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 91.

³ Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар. М., 1968, с. 93—94.



О. Лоран.

этих молекул, надо ее обязательно заменить полумолекулой другого тела этой же группы... Вот что происходит между хлором и водородом:



О. Лоран, исходя из химических данных, пришел к выводу, что такие понятия, как «эквивалент», «атом», «объем», не являются синонимами; необходимо их четкое разграничение.

В 1848 г. появился учебник Ш. Жерара «Введение к изучению химии по унитарной системе», в котором уже четко говорилось о том, что «важно установить различие между словами «атом» и «молекула», потому что часто их смешивают в сочинениях по химии.

Атом неделим... молекула есть группа атомов, держащихся вместе притяжением материи; эта группа делима нашими химическими или механическими средствами, но только до известной степени; частица (молекула) должна состоять по меньшей мере из двух атомов¹.

С 1842 г. Ш. Жерар развивал идеи, аналогичные идеям А. Авогадро (иногда закон Авогадро называют даже законом Авогадро—Жерара), и благодаря этому мог правильно определить молекулярные массы многих соединений углерода.

Формулы всех химических соединений, по Ш. Жерару, отвечали двум объемам в состоянии пара при условии, что объем одной единицы массы водорода равен единице. Ш. Жерар тем самым призывал химиков покончить с произволом в установлении формул для органических и неорганических соединений. Он проанализировал причины ошибок Я. Берцелиуса, полученных при определении молекулярных масс органических соединений. В своих анализах Я. Берцелиус, как правило, использовал серебряные и свинцовые соли органических кислот, например уксуснокислое серебро $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{AgO}$. Принимая неправильный состав оксида серебра, а именно AgO , он получил удвоенную атомную массу серебра (216,6 вместо 107,8). А это

¹ Цит. по русскому переводу: Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1859, с. 33.

привело к удвоенной молекулярной массе уксусной кислоты, т. е. удвоенной формуле уксусной кислоты $C_4H_8O_4$.

В 1841 г. В. Реньо установил, что истинная атомная масса серебра равна только половине атомной массы, принятой Я. Берцелиусом. Поэтому оксид серебра должен иметь формулу Ag_2O . Ш. Жерар, приняв правильный состав оксида серебра Ag_2O и уменьшив вдвое молекулярную массу уксусной кислоты, получил истинную формулу ее: $C_2H_4O_2$. Он впервые ясно показал, что в единицах, принятых для сравнения в органической химии ($H=2$, $O=200$) и неорганической ($H=1$, $O=100$), существует глубокое противоречие. Отсюда органическим соединениям отвечают четырехобъемные формулы, а неорганическим — двухобъемные.

В статье «Соображения об эквивалентах простых и сложных тел» (1843) Ш. Жерар предложил уменьшить вдвое общепринятые тогда формулы большинства органических (например, для этилового спирта C_2H_6O вместо $C_4H_{12}O_2$, для уксусной кислоты $C_2H_4O_2$ вместо $C_4H_8O_4$) и некоторых неорганических соединений¹, объяснив это тем, что молекулы всех веществ занимают в газообразном состоянии два объема. Так, по-видимому, не зная работ А. Авогадро, Ш. Жерар возродил его теорию.

Правильные формулы (для H_2O , CO_2 , HCl , NH_3) вели к точным уравнениям химических реакций и к установлению точных атомных масс элементов. Ш. Жерар принял правильные атомные массы для O (16), H (1), C (12), N (14), S (32), но для многих металлов (кроме K , Na , Li и Ag) он определил атомные массы неправильно, так как уменьшил их вдвое по сравнению с данными Я. Берцелиуса.

Некоторая непоследовательность, наблюдаемая в трудах Ш. Жерара (в первых трех томах «Курса органической химии» он употребляет эквивалентные массы вместо атомных, а для большинства металлов использует неправильные атомные массы), привела к ряду противоречий. Ш. Жерар исходил из *предполагаемой* химической формулы вещества, по которой он находил предполагаемую молекулярную массу. Правильность формулы подтверждалась только совпадением значения плотности пара, определенной экспериментально, с теоретической плотностью. Это был по существу химический метод определения молекулярной массы, в котором установление плотности газообразного вещества служило только для контроля.

¹ Вместо формул H_2Cl_2 , H_2Br_2 , $N_2H_2O_4$ Ш. Жерар писал: HCl , HBr , HNO_3 ; он принял формулу оксида для щелочных металлов R_2O вместо формулы RO по Я. Берцелиусу. Приняв для едкого кали правильную формулу KOH , а для селитры KNO_3 , Ш. Жерар тем самым на материале неорганической химии показал ошибочность дуалистических формул. Напомним, что по электрохимической теории, например, в сульфате калия ($KOSO_3$) часть KO электроположительная, а SO_3 — электроотрицательная.

К концу 1850-х годов основные законы атомно-молекулярного учения были открыты и сформулированы. Оставалось только доказать теоретическую и практическую ценность системы взглядов А. Авогадро и доказать, что это учение правомерно и необходимо, что понятия «атом» и «молекула» можно распространить как на органические, так и неорганические вещества.

«Начав рассматривать происхождение и развитие достойной удивления и плодотворной реформы Жерара, я заметил, — писал С. Канницаро¹, — что введенные им формулы металлических соединений... противоречат как правилу равенства объемов частиц в газообразном состоянии, так и законам изоморфизма и теплостойкости... Сделаем же, сказал я, для жераровских формул металлических соединений то же, что он сделал для формул органической химии, бывших до него в употреблении, т. е. сведем их к объемам, одинаковым с объемами других соединений... Около 1858 г. я пришел к заключению, что необходимо удвоить атомные веса, принятые Жераром для металлов (за исключением атомных весов калия, натрия, лития, серебра)².

С. Канницаро писал, что настал момент принять теорию Авогадро в качестве надежного руководства для определения понятия молекулы, нахождения точных атомных и молекулярных масс. Он предложил унифицировать атомные массы и внести поправки в систему Жерара, что позволило распространить ее и на неорганические соединения.

В 1858 г. С. Канницаро предложил метод для вычисления молекулярной массы по удвоенной плотности водорода. Итальянский ученый, по-видимому, не знал, что за два года до этого, в 1856 г., Д. И. Менделеев вывел формулу $M/D=2$ для определения молекулярной массы M газообразных веществ по их плотности D по водороду независимо от химического состава вещества. Эту формулу, опубликованную впервые 9 сентября 1856 г., «стали применять очень многие другие исследователи»³. Она содействовала утверждению молекулярной теории Авогадро. С. Канницаро независимо от Д. И. Менделеева в 1858 г. предложил формулу $M=2D_H$.

¹ Станислао Канницаро (1826—1910) — итальянский химик, профессор химии в университетах Генуи (1856—1861), Палермо (1861—1871) и Рима (1871—1910). В 1872 г. прочел фарадеевскую речь «О пределах и форме теоретического преподавания химии», переведенную на русский язык. Был видным политическим деятелем. Принимал активное участие в движении за воссоединение Италии.

² Канницаро С. Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений. — Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 161—162.

³ Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 233.

Д. И. Менделеев, защищая универсальность закона Авогадро, объяснял аномальные плотности пара многих веществ, например NH_4Cl , PCl_5 , H_2SO_4 , их термической диссоциацией.

Еще в 1839 и 1846 гг. А. Бино определил плотности пара таких соединений, как хлорид аммония, цианистый аммоний и т. д., и показал, что полученные данные (вдвое меньше) не соответствуют закону Авогадро. Такие факты, казалось, прямо говорили против теории Авогадро. Плотности пара этих веществ при высокой температуре не отвечали формулам, предложенным Ш. Жераром. В связи с аномальными плотностями паров NH_4Cl , PCl_5 , H_2SO_4 он допускал, что могут



С. Канниццаро.

быть вещества, занимающие в парообразном состоянии 4 объема вместо 2 объемов. Эти противоречия были разъяснены в 1857 г., когда А. Сент-Клер Девиль открыл явление термической диссоциации химических соединений, а Г. Копп¹, А. Кекуле и С. Канниццаро независимо друг от друга показали, что аномальная плотность пара аммиачных и подобных им соединений относится к продуктам диссоциации этих соединений, а не к самим соединениям. По закону Авогадро плотность пара для хлорида аммония равна 1,85; если же принять, что эта соль распадается на NH_3 и HCl , то плотность пара будет вдвое меньшей (0,92). Объясняется это тем, что число молекул будет вдвое больше и по закону Авогадро они займут больший объем, т. е. одно и то же количество вещества распределится в объеме, вдвое большем, а следовательно, и плотность его будет вдвое меньше.

¹ Герман Франц Мориц Копп (1817—1892) — немецкий химик, ученик Л. Либиха, профессор университетов в Гиссене (1843) и Гейдельберге (1864). Одним из первых систематически (1842—1855) исследовал физико-химические свойства многих веществ (точка кипения, молекулярный и атомный объемы, атомная теплоемкость) и связь между химическим составом и строением органических соединений. В 1864 г. установил, что молекулярные теплоемкости твердых соединений равны сумме атомных теплоемкостей составляющих их атомов. Автор фундаментальной четырехтомной истории химии (1843—1847). В 1871—1874 гг. издал книгу «Развитие химии в новое время». В 1847 г. вместе с Ю. Либихом основал журнал «Jahresberichte der Chemie».

К 1860 г. физико-химический способ определения молекулярных масс органических соединений по плотности их пара прочно утвердился в химии. Это имело решающее значение в утверждении молекулярной теории.

КОНГРЕСС В КАРЛСРУЭ

Широкое признание закона Авогадро пришло после Международного конгресса химиков, собравшихся в Карлсруэ в 1860 г.¹

5 апреля 1860 г. инициативный комитет (К. Вельций², А. Кекуле, Ш. Вюрц³) составил письмо-обращение «организовать съезд авторитетных химиков... Предметом конгресса будет обсуждение некоторых вопросов, особенно важных с точки зрения прогресса науки»⁴. Один из основных вопросов заключался в обсуждении более точного определения понятий «атом», «молекула», «эквивалент», «атомность», «основность». Главным вопросом конгресса стал вопрос о разграничении понятий «атом» и «молекула».

Особенно большой успех на конгрессе имел доклад С. Канниццаро, горячо выступившего в защиту закона Авогадро и системы Жерара. Он ясно и убедительно изложил правильную систему определения молекулярных и атомных масс на основании измерений плотности пара и определения состава соединений того или иного элемента. С. Канниццаро говорил о том, что только единая система атомных масс даст возможность правильно выражать состав соединений и широко использовать уравнения химических реакций. Он сказал также, что закон Авогадро помогает в определении правильных формул химических соединений, прочно утверждает в науке понятие о молекуле.

В письме к А. А. Воскресенскому⁵, опубликованном 2 нояб-

¹ Заседания съезда проходили 3, 4 и 5 сентября 1860 г. В конгрессе участвовало около 140 химиков из разных стран (от России — Н. Н. Зинин, Д. И. Менделеев, Л. Н. Шишков, А. П. Бородин, В. И. Савич, Я. Натансон и Т. Лесинский).

² Карл Вельций (1813—1870) — немецкий химик, уроженец России, в то время руководитель Высшей технической школы в Карлсруэ.

³ Шарль Адольф Вюрц (1817—1884) — французский химик, профессор химии Высшей медицинской школы в Париже (1849), член Парижской Академии наук, разработал новые методы синтеза органических соединений, автор многих книг, переведенных на русский язык.

⁴ Фаерштейн М. Г. К столетию Первого Международного конгресса химиков в Карлсруэ. — Вопросы истории естествознания и техники, 1960, вып. 10, с. 25.

⁵ Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880) — русский химик-органик, с 1864 г. член-корреспондент Петербургской Академии наук. Окончил Петербургский педагогический институт (1836). Ученик Г. И. Гесса. С 1843 г. профессор Петербургского университета. Его учениками были Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов, Н. Н. Соколов, Н. А. Меншуткин, П. П. Алексеев, А. Р. Шуляченко и др.

ря 1860 г. под названием «Химический конгресс в Карлсруэ», Д. И. Менделеев писал, что на заседании конгресса 4 сентября «секретари прочитали на английском, французском и немецком языках вопросы, предлагаемые на вотирование. Вот они: «Предлагается принять различие понятий о частице (молекуле.— Ю. С.) и атоме, считая частицею наименьшее количество тела, вступающее в реакции и определяющее физические свойства, и считая атомом наименьшее количество тела, заключающееся в частицах». Далее «предлагается понятие об эквиваленте считать эмпирическим, не зависящим от понятий об атомах и частицах. По предложению президента — те, которые были согласны принять эти положения, подняли руки. Оказалось, что согласна наибольшая часть собрания. Затем предложено было поднять руки тем, кто отвергает положения; поднялась было одна рука, но и та тотчас опустилась. Результат неожиданно единодушный и важный. Приняв различие атома и частицы (молекулы.— Ю. С.), химики всех стран¹ приняли начало унитарной системы; теперь было бы большою непоследовательностью, признав начало, не признать его следствий»².

Д. И. Менделеев указывал, что решающее значение в развитии его идей, приведших к открытию периодического закона, имели положения, выдвинутые С. Канницаро и принятые конгрессом. Установленные новые атомные массы элементов послужили Д. И. Менделееву основой при открытии периодического закона.

«Только такие истинные, а не какие-либо условные атомные веса могли подлежать обобщению, — говорил Д. И. Менделеев в 1889 г.— Достаточно для примера указать на то, что ныне ясно и прямо видно отношение:

K=39	Rb=85	Cs=133
Ca=40	Sr=87	Ba=137

А если сравнивать эквиваленты, бывшие до тех пор в ходу:

K=39	Rb=85	Cs=133
Ca=20	Sr=43,5	Ba=68,5,

то вовсе исчезает та соответственность изменений атомных весов, которая с истинными атомными весами столь очевидна»³.

¹ «На конгрессе было приятно видеть то, что новые начала, которым все молодые русские химики давно следуют, взяли сильный верх над рутинными понятиями, господствующими еще в массе химиков», — писал Д. И. Менделеев 26 сентября 1860 г. (Научное наследство. М., 1951, т. 2, с. 87).

² Менделеев Д. И. Соч. Л.—М., 1949, т. 15, с. 171—172.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 211.

А. М. Бутлеров отмечал, что учение о молекуле «лежит в основе всех других обобщений, так что современную химию можно по праву назвать частичной (т. е. молекулярной. — Ю. С.) химией»¹.

К 1860-м годам сложилась научная картина мира, основанная на атомно-молекулярных представлениях. Рисунок этой картины не был полностью закончен и порой вызывал возражения и страстную дискуссию между сторонниками атомистической теории и ее противниками. Прямых доказательств существования атомов в то время еще не было, отсюда все трудности и повод для нападков на атомную теорию. Однако в процессе развития химии и физики накапливались косвенные доказательства в пользу справедливости атомистических представлений.

¹ Бутлеров А. М. Соч. М., 1958, т. 3, с. 169.

ЧАСТЬ III

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ

До 1860-х годов химики долго и упорно изучали состав веществ, занимались их классификацией, установлением эмпирических формул органических и неорганических соединений. С накоплением сведений о веществе все яснее становилось понимание того, что определение свойств химических соединений и их состава — это не предел химического знания, есть более важная задача науки — она состоит в отыскании зависимости свойств веществ от их состава и химического строения.

ГЛАВА XII

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

После работ Ш. Жерара и О. Лорана утвердилось мнение, что радикалы — это не последние составные части соединений, что их можно «разбить» на атомы.

В 1858 г. А. Кекуле писал: «Я не считаю больше главной задачей времени указывать на атомные группы, которые вследствие их известных свойств можно считать радикалами, и причислять таким образом соединения к некоторым типам, едва ли имеющим иное значение, чем формула образца. Я считаю необходимым и при современном состоянии химических знаний во многих случаях возможным при объяснении свойств химических соединений обратиться к самим элементам, из которых составлены эти соединения»¹.

Однако, являясь сторонником теории типов Ш. Жерара, А. Кекуле придерживался мнения, что рациональные формулы — это формулы превращений, но не конституционные. «Они никоим образом не должны выражать конституции, т. е. положения атомов в соединении»². Это мнение, справедливое для типических формул, основывалось на представлении, что при выделении атомов из разлагающегося вещества нельзя узнать, как они были расположены в нем.

¹ Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 14.

² Там же, с. 132.

А. Кекуле в первом томе своего учебника органической химии (1859—1861) вслед за Ш. Жераром писал: «Удивительным образом многие химички еще теперь держатся взгляда, что путем изучения химических превращений можно с уверенностью определить конституцию соединений и что ее, т. е. положение атомов, можно выразить в химических формулах...», это, по его мнению, невозможно сделать, ибо «нельзя сгруппировать на плоскости бумаги атомы, пространственно расположенные в молекуле, рядом друг с другом так, чтобы в одной и той же формуле были расположены по соседству атомы, остающиеся соединенными при различных превращениях», и так, чтобы «относительное положение атомов в формуле давало известное представление о главнейших свойствах соединения»¹.

В 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей А. Кекуле заявил о своем отказе от типических формул и о переходе к эмпирическим формулам, устанавливающим только состав соединения. Это выступление делает понятным, почему он в 1860—1861 гг. считал, что «о настоящей теории в химии до сих пор не может быть и речи. Все так называемые теоретические соображения принимаются лишь как вероятные и целесообразные. Следовательно, все, что теперь в теоретическом отношении может произойти, — это отыскание взгляда, который соответствовал бы возможно большему числу фактов возможно более непринужденным образом»². Естественно, что на автора этих строк не могла повлиять статья малоизвестного химика А. Купера «О новой химической теории», проникнутая «широким философским размахом ума, смелостью и решительностью». «Держкая» статья А. Купера вызвала протест даже среди будущих «структуристов». Мнение А. Купера о том, что теория типов Жерара «не только не способна давать объяснения, но и в конечном итоге вредна для прогресса науки»³, подверглось осуждению и критике со стороны последователей Ш. Жерара (А. Кекуле, А. М. Бутлерова и многих других химиков).

Взамен теории Жерара А. Купер предлагал изучить «простые элементы» (т. е. атомы. — Ю. С.) со «всеми их свойствами и силами». «Когда все свойства и силы индивидуальных элементов будут известны, тогда появится возможность уяснить конституцию соединений, образующихся в результате синтеза из элементов»⁴. В принципе правильная, эта установка была в конце 50-х годов XIX в. лишь далекой мечтой, а не конструктивной теорией. Наука того времени еще не располагала данными, позволяющими учитывать все свойства атомов, и еще почти ничего не было известно о природе химического сродства.

¹ Кекуле А. Учебник органической химии. СПб., 1863, с. 51—53.

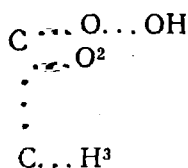
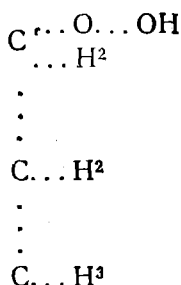
² Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 133.

³ Там же, с. 31.

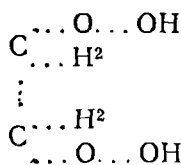
⁴ Там же, с. 36.

В статье А. Купера четко проводилась идея о том, что в органических соединениях имеется связь углерод — углерод. Атомы углерода в соединениях образуют цепочку —С—С—С—.

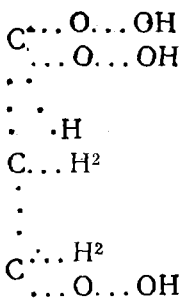
Например, пропиловый спирт и уксусную кислоту он изображал так:



А. Купер, исходя из валентных представлений, впервые смог распределить межатомные связи в довольно сложных органических соединениях, например:



Этиленгликоль



Глицерин

Первая формула, как показали последующие исследования, оказалась правильной, вторая — неправильной. А. Купер не давал ответа на вопрос, каким методом можно определить и изучить распределение связей в химическом соединении. Следует отметить, что из теории валентности (атомности) Кекуле — Купера не вытекал вывод о последовательности, или о «порядке», межатомных связей в химических соединениях.

СОЗДАНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Основные предпосылки, подготовившие почву для возникновения новой теории, — учение о валентности и химической связи, представление о цепеобразном соединении атомов четырехвалентного углерода, разграничение понятий «атом» и «молекула», разработка методов определения атомных и молекуляр-



А. М. Бутлеров.

ных масс. Установление понятия о молекуле А. М. Бутлеров¹ считал самым существенным успехом химии, создавшим необходимые условия возникновения теории химического строения.

В 1859—1861 гг. в химической лаборатории Казанского университета А. М. Бутлеров выполнил ряд первоклассных экспериментальных исследований. Он открывает полимер формальдегида — «диоксиметилен», из которого получает «гексаметилентетрамин» — уротропин (1859). В 1861 г. из диоксиметилена А. М. Бутлеров получает «метиленилан» — первое сахаристое вещество. Глубокие размышления о строении, о распределении связи между атомами в молекуле привели А. М. Бутлерова в

1860 г. к идеям теории химического строения. В чем же заключалась новизна этих идей и какие положения составили основу теории химического строения?

19 сентября 1861 г. на съезде немецких врачей и натуралистов в г. Шпейере А. М. Бутлеров выступил с докладом «О химическом строении веществ», в котором высказал основное положение, что «химическая натура сложной частицы² определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением...³. Каждый химический атом⁴, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принад-

¹ Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) — русский химик. В 1849 г. окончил Казанский университет. Ученик К. К. Клауса и Н. Н. Зинина. В 1854—1868 гг. профессор Казанского университета, а с 1869 г. до конца жизни профессор Петербургского университета. С 1874 г. действительный член Петербургской Академии наук. А. М. Бутлеров — глава большой школы русских химиков-органиков.

² Под «сложной частицей» следует понимать молекулу, а под элементарными составными частями — атомы.

³ Термин «химическое строение» встречался до А. М. Бутлерова в работах других русских химиков. Этот термин А. М. Бутлеров переосмыслил и применил для определения нового понятия о порядке межатомных связей в молекулах.

⁴ Под химическими атомами А. М. Бутлеров понимал наименьшие химически неделимые количества элементов в отличие от физических атомов, которые, по его мнению, представляют вообще неделимые частицы вещества.

лежащей ему химической силы (сродства). Я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу»¹.

Какую новую программу исследований открывала перед химиками теория химического строения А. М. Бутлерова? Основной конструктивный вывод, который вытекал из теории, заключался в **новом понятии о химическом строении органических соединений** как о порядке и распределении связи атомов в молекуле. Этот порядок можно установить путем изучения химического поведения вещества. Иными словами, исследовать реакции его образования, реакции окисления и др.; осуществить синтез, который либо подтверждал, либо опровергал предполагаемую формулу строения того или иного соединения².

«Заключения о химическом строении веществ, по всей вероятности, можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования и преимущественно на таких синтезах, которые совершаются при температуре мало возвышенной»³.

В 1864 г. был опубликован учебник А. М. Бутлерова «Введение к полному изучению органической химии» — первое в мире руководство, в котором фактический материал органической химии рассматривался на основе теории химического строения⁴. Эта книга, по словам В. В. Марковникова, «составила тогда эпоху в развитии теоретических представлений, положенных в основу современной химии, и открывала обширный горизонт для совершенно новых исследований»⁵. Книга А. М. Бутлерова произвела сильное впечатление.

В 1865 г. Ф. Ф. Бейльштейн писал: «Чтение Вашей книги было для меня особенно ценно в одном отношении. Нечестивые структурные формулы вызывали во мне раньше всегда тайный страх. Теперь же я счастлив, что как следует понял их смысл... Для химиков открывается новый мир, о котором сторонники теории типов не подозревали».

В теории А. М. Бутлерова содержалась конкретная программа исследований, которые должны были подтвердить

¹ Бутлеров А. М. Соч., т. 1, 1953, с. 70.

² Данные синтеза оказалось возможным подкрепить аналитическими реакциями деструктивного окисления, разработанными учеником А. М. Бутлерова — А. Н. Поповым. Эти реакции, которыми широко пользовались химики в 60—70-х годах XIX в., позволяли просто и надежно определять строение важнейших классов органических соединений.

³ Бутлеров А. М. О химическом строении веществ. Соч. М., 1953, т. 1, с. 71.

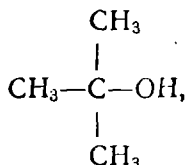
⁴ В 1867—1868 гг. появился немецкий перевод этого учебника.

⁵ Цит. по ст.: Быков Г. В. Материалы к истории трех первых изданий «Введение к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова. — Труды Института истории естествознания и техники, 1955, т. 6, с. 243.

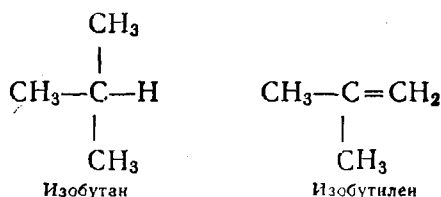
основные положения теории химического строения. В 1865 г. он писал, что «принцип химического строения принят уже под тем или другим названием большинством химиков-теоретиков и прежде всего нужно строгое и полное проведение его»¹.

Надежность и «рабочие» качества теории химического строения проявились уже вскоре после ее создания, когда теория успешно была применена для решения таких проблем, как изомерия, полимеризация, строение неопределенных соединений.

В 1864 г. А. М. Бутлеров получил третичный бутиловый спирт,



который послужил исходным веществом в работах Бутлерова и его учеников, посвященных обоснованию и развитию теории химического строения. Из третичного бутилового спирта А. М. Бутлеров в 1867 г. получил смесь:



По словам А. М. Бутлерова, это был «...первый случай, в котором изомерия предельных углеводородов (бутан и изобутан. — Ю. С.) объяснена полностью определенным различием в химическом строении молекул... который заранее был предвиден теорией»². Другие работы выполнены были учениками А. М. Бутлерова. Особенно важны в этом отношении работы В. В. Марковникова³.

В 1864 г. В. В. Марковников получил изомасляную кислоту и доказал ее отличие от нормальной масляной кислоты и тем самым продемонстрировал «первый» пример изомерии между одноосновными кислотами жирного ряда»⁴.

А. М. Бутлеров и его ученики выполнили многочисленные работы, посвященные изучению явления изомерии в различных классах органических соединений. За исключением некоторых

¹ Бутлеров А. М. Соч. М., 1953, т. I, с. 143.

² Там же, с. 191.

³ Владимир Васильевич Марковников (1838—1904) — русский химик. В 1860 г. окончил Казанский университет. Ученик А. М. Бутлерова. В 1869—1871 гг. профессор Казанского, в 1871—1873 гг. Новороссийского (в Одессе) университета. С 1873 г. до конца жизни профессор Московского университета.

⁴ Марковников В. В. Избр. труды. М., 1955, с. 119.

случаев, о которых речь пойдет дальше, предвидения и выводы теории химического строения убедительно подтверждались экспериментальными данными.¹

Редко какое-либо другое открытое явление по своему внутреннему богатству несло в себе столько потенциальных возможностей для дальнейшего развития химии, как явление изомерии.

УЧЕНИЕ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

В 1861 г. в своем основополагающем докладе «О химическом строении веществ» А. М. Бутлеров ставил задачу выяснить, «какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы, но химически не действующие непосредственно друг на друга»¹. Он указывал на неравноценность единиц сродства, объясняемую взаимным влиянием атомов, составляющих молекулу органического соединения. В 1862 г. А. М. Бутлеров писал: «...говоря о различии единиц сродства, нельзя не указать на то влияние, которое оказывает на свойство одних единиц сродства натура паев (т. е. природа атомов. — Ю. С.), связывающих другие единицы, и необходимо даже прибавить, что различие, быть может, обуславливается этим влиянием»². В статье «О различных объяснениях некоторых случаев изомерии» (1864) он развивал мысль о взаимном влиянии атомов, входящих в состав данной молекулы: «...элементарные атомы, находящиеся внутри молекулы, могут взаимно влиять на химический характер друг друга, не будучи при этом соединены непосредственно»³. Различное распределение сродства по связям А. М. Бутлеров объяснял взаимным влиянием атомов, соединенных в молекуле как непосредственно, так и посредством других атомов.

Дальнейшее развитие теории химического строения получила в докторской диссертации В. В. Марковникова «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869).

Взаимное влияние атомов «есть не что иное, как один из видов проявления силы химического сродства», однако это «не то сродство, которое мы можем наблюдать при взаимодействии свободных элементов»⁴. Это как бы добавочные неполновалентные взаимодействия, которые либо ослабляют, либо усиливают основные попарные межатомные связи. Исследования В. В. Марковникова показали, что «химическое поведение» атомов во время реакций, например подвижность атомов водорода, зависит от природы элемента, с которым данный атом соединен еди-

¹ Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 49.

² Бутлеров А. М. Соч. 1953, т. 1, с. 75.

³ Там же, с. 113.

⁴ Марковников В. В. Избранные труды. М., 1955, с. 202.



В. В. Марковников.

ницей сродства. Этим обусловлено взаимное влияние атомов, связанных друг с другом непосредственно. Однако характер единиц сродства зависит также от того, с какими элементами соединены атомы, образующие данную связь, и от химического строения молекулы в целом. В этом проявляется взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно друг с другом.

Учение о взаимном влиянии атомов и вытекающие из него представления о различной прочности химических связей приобрели конкретную формулировку в правилах, которые были сформулированы учениками и последователями А. М. Бутлерова.

В 1869 г. В. В. Марковников высказал положение о затухании взаимного влияния атомов вдоль цепи химического взаимодействия: «...чем длиннее цепь, образующая соединение, тем слабее становится взаимное влияние ее членов, зависящее от того, насколько они удалены друг от друга»¹. Это правило имело значение для изучения порядка замещения в углеводородах, в галогенопроизводных и кислородсодержащих соединениях.

В 1869 г. А. Н. Попов², сформулировал правило окисления кетонов: «Во всех тех случаях, когда алкольные радикалы кетона различны по составу, то при распадении таких кетонов группа СО всегда остается соединенною с более простым первичным радикалом»³.

По устойчивости и окислительному действию (согласно «правилу Попова») радикалы располагаются в следующий ряд:



где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

¹ Марковников В. В. Избранные труды. М., 1955, с. 140.

² Александр Никифорович Попов (1840—1881) — русский химик, в 1865 г. окончил Казанский университет, ученик А. М. Бутлерова, с 1869 г. профессор Варшавского университета.

³ Попов А. Н. Окисление кетонов как средство для определения строения алколей и кислот. — ЖРХО, 1872, т. 4, с. 70.

В 1875 г. А. М. Зайцев¹ сформулировал правило: «При условиях соседства с паем (атомом) углерода, связанным с иодом, нескольких различно гидрогенизированных углеродов будет наиболее способен терять свой водород наименее гидрогенизированный»² (правило Зайцева).

В 1875 г. Ф. М. Флавицкий³ на основе изучения олефинов, галогенопроизводных и спиртов пришел к выводу, что «метил представляет в жирных соединениях наиболее прочную форму соединения углерода с водородом и что многие перегруппировки происходят «в сторону образования большего числа метиловых групп» (правило Флавицкого).

В 1887 г. И. А. Каблуков показал, что теплота образования изомерных спиртов и галогенопроизводных возрастает при переходе от первичных соединений к третичным, и с этой точки зрения объяснил, почему присоединение воды, галогеноводородных кислот и хлорноватистой кислоты к непредельным соединениям происходит по правилу Марковникова⁴.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В 1870 г. в статье «О химическом строении некоторых непредельных углеводородов» А. М. Бутлеров писал: «Учение о химическом строении предельных углеродистых соединений установилось... Между тем понятия о химическом строении непредельных органических веществ и даже простейших из них углеводородов остаются шаткими. Взгляды химиков на этот предмет еще разделены, и фактов вообще недостаточно для того, чтобы окончательно остановиться на том или другом воззрении»⁵.

В 1860-х годах на основе исследований этилена и ацетилена и родственных им соединений сложилось представление о существовании группы «ненасыщенных» органических веществ. О строении их были высказаны различные предположения. В 1858 г. А. Кекуле предложил принять для этилена и ацетилена «более плотное прилегание углерода». В 1861 г. И. Лош-

¹ Александр Михайлович Зайцев (1841—1910) — русский химик-органик, окончил Казанский университет, ученик А. М. Бутлерова, с 1870 г. профессор Казанского университета. Автор «Курса органической химии» (Казань, вып. I—III, 1889—1892).

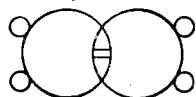
² Зайцев А. М. К вопросу о порядке присоединения и выделения элементов водистого водорода в органических соединениях. — ЖРХО. М., 1875, т. 7, с. 291—292.

³ Флавиан Михайлович Флавицкий (1848—1917) — русский химик. Окончил Харьковский университет (1870). В 1870—1873 гг. работал в Петербургском университете под руководством А. М. Бутлерова. С 1873 г. до конца жизни работал в Казанском университете. Автор «Курса неорганической химии» (Казань, 1890—1891, 3-е изд., 1907).

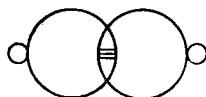
⁴ См.: Каблуков И. А. Глицерины, или трехатомные спирты, и их производные. М., 1887, с. 145—146.

⁵ Бутлеров А. М. Соч. 1953, т. 1, с. 244.

мидт дал графическое изображение углеводородов с кратными связями:



Этилен



Ацетилен

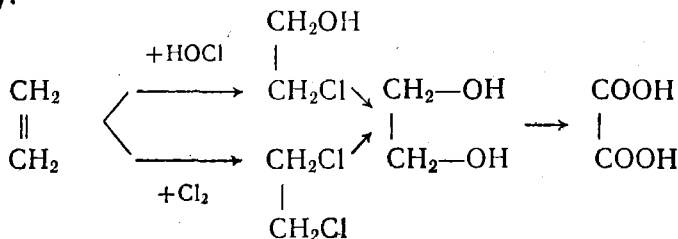
В 1862 г. Э. Эрленмейер¹, основываясь на представлении о постоянной четырехвалентности углерода, пришел к идее о существовании двойной связи в этилене и тройной в ацетилене. Для объяснения природы непредельных соединений предлагались различные гипотезы, согласно которым ненасыщенность их обусловлена либо свободными единицами сродства у атомов углерода, либо низкой валентностью углерода (2 или 3).

Э. Эрленмейер считал этилен соединением насыщенным (все единицы сродства взаимно насыщены).

В 1870 г. А. М. Бутлеров признал справедливой точку зрения Э. Эрленмейера. «...В ненасыщенных углеводородах, — писал А. М. Бутлеров, — имеется связь двух или трех сродств». Следовательно, и в непредельных соединениях углерод сохраняет свое четырехвалентное состояние в результате образования двойных —C=C— или тройных $\text{—C}\equiv\text{C—}$ связей между углеродными атомами.

Экспериментальное подтверждение гипотеза кратных связей получила в работах А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова².

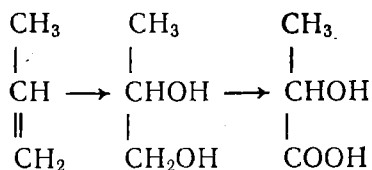
Разрабатывая химию непредельных соединений, А. М. Бутлеров экспериментально показал, что этилен имеет симметричное строение $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Это убедительно доказывалось изучением превращения этилена через этиленхлоргидрин или хлористый этилен в этиленгликоль, окисляющийся в щавелевую кислоту:



¹ Эмил Эрленмейер (1825—1909) — немецкий химик-органик, окончил Гиссенский университет, ученик Ю. Либиха, до 1868 г. работал в Гейдельберге, с 1868 по 1883 г. профессор Высшей технической школы в Мюнхене. Э. Эрленмейер был первым из зарубежных химиков, примкнувших к идеям теории химического строения, хотя он и расходился с А. М. Бутлеровым по некоторым, иногда довольно важным вопросам.

² См.: Есафов В. И. Значение работ А. М. Бутлерова в развитии представлений о непредельных органических соединениях. — В кн.: Материалы по истории отечественной химии. М., 1953, с. 33—50.

Изучение превращения пропилена в пропиленгликоль, а затем в молочную кислоту позволило установить правильную формулу пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$:



В. В. Марковников, изучая реакции присоединения галогеноводородных кислот к несимметричным непредельным соединениям, сформулировал в 1869 г. закономерность, известную как правило Марковникова: галоген присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода. Затем он показал, что при образовании непредельных углеводородов из спиртов или галогенопроизводных элементы воды (водород и гидроксил) и галогеноводородных кислот (водород и галоген) отделяются от разных, и притом от соседних, атомов углерода. Этот факт доказывал существование двойной связи в этиленовых углеводородах.

Для установления строения непредельных соединений большое значение имело правило Попова — Кекуле, гласящее, что при окислении непредельных соединений расщепление молекул происходит по месту кратной связи. В 1871 г. А. Н. Попов впервые высказал идею, что непредельные углеводороды C_nH_{2n} при окислении хромовой смесью распадаются по месту двойной связи. Эта идея была экспериментально подтверждена А. Н. Поповым и А. Кекуле.

В 1876 г. А. Н. Попов писал: «При объяснении хода окисления олефинов необходимо только руководствоваться тем правилом, что расщепление частицы углеводорода происходит в месте двойной связи, причем отделившиеся углеводородные группы, смотря по степени их гидрогенизации, переходят:

- 1) $=\text{CH}_2$ в CO_2 или сначала в HCOOH ;
- 2) $-\text{CH}=$ в $-\text{COOH}$, в карбоксил;
- 3) $>\text{C}=$ в $>\text{CO}$, в карбонил, в виде кетона¹.

Распространив теорию химического строения на область непредельных (этиленовых и ацетиленовых) соединений, А. М. Бутлеров показал зависимость явлений полимеризации от непредельности органических соединений. Им был открыт способ полимеризации изобутилена под действием серной кислоты. Многие работы А. М. Бутлерова и его учеников были посвящены изучению механизма превращения изобутилена в диизобутилен и триизобутилен и т. д.

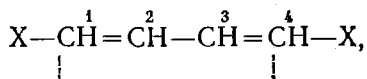
¹ Сборник работ химической лаборатории Варшавского университета. Варшава, 1876, с. 109.

В последние два десятилетия XIX в. А. Е. Фаворский¹ провел детальное изучение изомерных превращений ацетиленовых углеводов. При этом выявились существенные противоречия, которые заключались в том, что расщепление молекул по месту двойной или тройной связи происходило значительно легче, чем по месту одинарной, а, казалось бы, должно быть, как раз наоборот, ибо в случае двойной связи сила взаимодействия должна была бы удваиваться². Загадка непредельных соединений (ненасыщенность формально насыщенных соединений) не находила себе решения в рамках классической теории химического строения.

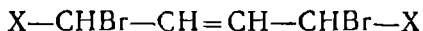
К концу XIX в. было высказано немало гипотез, призванных объяснить природу непредельных соединений. Одной из наиболее «работоспособных» оказалась гипотеза И. Тиле³. В 1899 г. И. Тиле высказал идею, что когда атомы углерода связаны двойной связью, то одна связь того и другого атома насыщена полностью, другая же — только отчасти, так что у каждого атома имеется остаток свободной валентности. Это выражается схемой $>C=C<$, где пунктирная линия изображает



остаток валентности атома. Остаточные валентности в теории Тиле получили название парциальных валентностей. Исходя из представлений о существовании парциальных валентностей, И. Тиле объяснил способность сопряженных систем, состоящих из двух этиленовых связей, например:



присоединять галогены (Br_2 , Cl_2) к крайним атомам углерода (1 и 4):

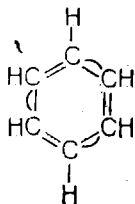


Парциальная валентность атомов углерода (1 и 4) обуславливает их способность присоединять атомы брома. Применяя свою теорию к ароматическим соединениям, И. Тиле предложил следующую формулу бензола:

¹ Алексей Евграфович Фаворский (1860—1945) — русский химик-органик, окончил Петербургский университет (1882), с 1896 г. и до конца жизни профессор того же университета; в 1922 г. избран членом-корреспондентом, а в 1929 г. — действительным членом Академии наук СССР.

² См.: Фаворский А. Е. Избранные труды. М.—Л., 1960, с. 632—633.

³ Фридрих Карл Иоганн Тиле (1865—1918) — немецкий химик-органик, с 1893 г., профессор Мюнхенского, а с 1902 г. — Страсбургского университета.



Теория Тиле содействовала дальнейшему успеху органического синтеза. С ее помощью удалось удачно объяснить многочисленные факты, связанные с реакциями присоединения к ароматическим и другим соединениям с сопряженными двойными связями.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

16 июня 1825 г. М. Фарадей сообщил Лондонскому научному обществу об открытом им новом углеводороде. Он назвал его двууглеродистым водородом и дал ему формулу C_2H .

В 40—60-х годах XIX в. было выполнено много исследований, связанных с бензолом. В 1833 г. Э. Митчерлих получил нитробензол. В 1834 г. Ф. Рунге обнаружил анилин в каменноугольной смоле и в 1845 г. выделил из нее бензол¹. Весьма подробно была также изучена бензойная кислота C_6H_5COOH и ее производные.

Эксперименты, связанные с исследованием бензола и его многочисленных производных, значительно опередили теорию строения ароматических соединений², которая была создана только в середине 60-х годов XIX в. Еще в 1858 г. А. Кекуле заметил, что «бензол и все его производные, а также гомологичные ему углеводороды обнаруживают такое высокое содержание углерода, что эти тела определенным образом отличаются от всех веществ, родственных этилу»³.

При сопоставлении эмпирических формул этилена, пропилена, бутилена и амилена с формулами бензола, толуола, ксилола и нафталина А. Кекуле пришел к выводу, что имеется три класса углеродсодержащих соединений, которые отличаются друг от друга положением атомов углерода:

I. Этилен	Пропилен	Бутилен	Амилен
C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}

¹ До этого Э. Митчерлих (1833) и Э. М. Пелиго (1834) получили бензол, нагревая бензойную кислоту с избытком извести.

² Название «ароматические вещества», предложенное А. Кекуле в 1860 г. для обозначения многочисленной группы соединений, близких по свойствам к бензолу, происходит от латинского *aromata* — духи, благовония.

³ Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 28.

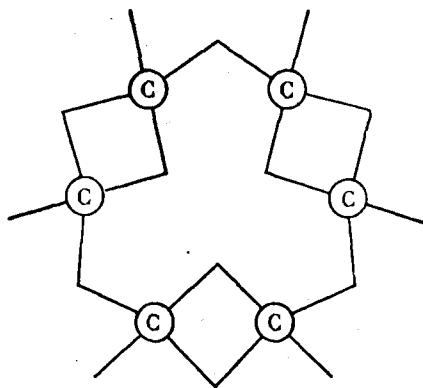
II. Бензол
 C_6H_6

Толуол
 C_7H_8

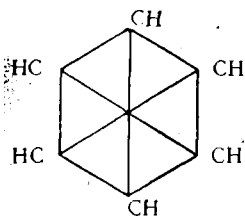
Ксилол
 C_8H_{10}

III. Нафталин
 $C_{10}H_8$

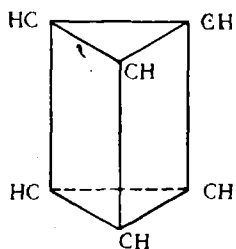
Но на вопрос, каковы «положение и способ соединения атомов углерода» в бензоле, А. Кекуле смог ответить только в 1865 г., после того как он освободился от «оков схематической теории типов» и встал на позиции теории химического строения. Создание теории строения бензола связано с именем А. Кекуле не случайно. По его собственным словам, проблему строения ароматических соединений он «обдумывал уже давно». В 1864 г., когда А. Кекуле работал над своим учебником по органической химии, он поставил перед собой вопрос, каким образом в ядре C_6 шесть атомов углерода соединены друг с другом и почему эта группа атомов способна соединяться с шестью одновалентными атомами. Решение проблемы строения бензола пришло тогда, когда в минуту озарения у А. Кекуле родилась идея графически изобразить бензол как замкнутое кольцо из шести атомов углерода, в котором шесть СН-групп соединены между собой попеременно «одной и двумя единицами сродства». В 1866 г. А. Кекуле предложил формулу бензола, которая сыграла большую роль в развитии органической химии.



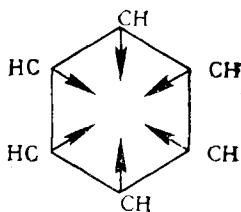
После 1865 г. многие ученые предлагали свои варианты формулы бензола, предполагая, что их способ изображения молекулы бензола лучше передает его специфические свойства. Например, диагональная (I) А. Клауса, призматическая (II), А. Ладенбурга, центрическая (III) Г. Армстронга:



I



II

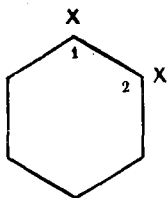


III

Все эти формулы, однако, имели свои недостатки. Поэтому проблема строения бензольного кольца в конце XIX и начале XX в. оставалась для теории строения ароматических соединений центральной¹.

Изучение гидрирования бензола (А. Байер, 1880—1890), термохимические измерения теплот гидрирования (Ф. Штоман, 1890—1893) показали, что в бензоле проявляется качественно особый характер углерод-углеродных связей. Серия работ была посвящена определению «химического места» заместителя в бензоле. С этой целью изучали реакции галоидирования толуола (Ф. Бейльштейн, 1867). Помимо теоретического значения, эта работа представляла большой практический интерес. Исследования Бейльштейна² выявили различие в химическом характере между водородными атомами бензольного ядра и водородными атомами вступивших в ядро радикалов.

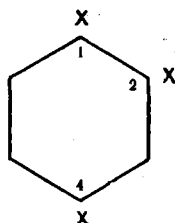
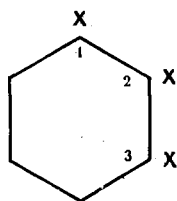
В 1874 г. ученик А. Кекуле — В. Кернер предложил правило определения относительного расположения заместителей:



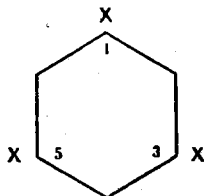
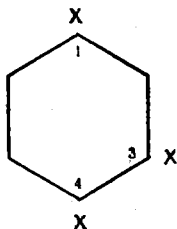
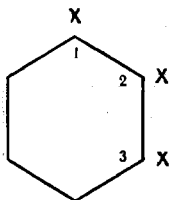
¹ Экспериментальные данные, полученные в начале XX в., показали, что бензольное ядро имеет формулу плоскостного правильного шестиугольника, в углах которого находятся шесть атомов углерода.

² Федор Федорович Бейльштейн (1838—1906) — химик-органик, в 1866—1896 гг. профессор Петербургского технологического института, с 1886 г. академик Петербургской Академии наук. Автор капитального много-томного труда «Handbuch der organischen Chemie» (1-е изд., 1880—1882). Его «Руководство к качественному химическому анализу» (СПб., 1867) было переведено на немецкий (1867), голландский (1868), английский (1873), французский (1883) языки.

1,2-производное с тождественными заместителями (X) при вступлении третьего заместителя может дать только два тризамещенных производных (1, 2, 3 и 1, 2, 4):



В тех же условиях из 1,3-производного образуется три производных (1, 2, 3; 1, 3, 4 и 1, 3, 5):



тогда как 1,4-производное дает только одно тризамещенное производное (1,2,4). В 1866 г. Э. Эрленмейер предложил для нафталина $C_{10}H_8$ формулу из двух бензольных колец с двумя общими углеродными атомами, которая была подтверждена экспериментальными исследованиями К. Гребе и Р. Фиттига. В 1870—1880 гг. были установлены аналогичные формулы для других углеводородов с конденсированными бензольными ядрами.

Теория строения ароматических соединений Кекуле содержала ряд гипотетических постулатов (наличие трех двойных связей, циклическое строение ядра, равноценность атомов водорода), требовавших экспериментальных доказательств.

Ароматический характер бензола и его производных, выражающийся в проявлении свойств насыщенных соединений при неопределенности формулы, с тремя кратными связями, долгое время оставался загадкой, ключ к которой подобрала только квантовая химия.

Итак, создание теории химического строения коренным образом изменило ситуацию в органической химии. На смену эмпиризму, слабому знанию сущности реакций приходит сознательное активное отношение к синтезу нового соединения, согласно плану, разработанному на основе теории¹.

¹ См. главу XIV.

Утверждается принцип, что химическое строение молекулы обуславливает ее реакционные свойства и реакционную способность ее структурных элементов. Этот принцип не потерял своего значения и в современной химии. Ни одно последующее открытие не опровергло основных положений теории Бутлерова, а лишь дополняло и углубляло ее. Теория химического строения вышла далеко за рамки «чистой» органической химии и оказала большое влияние на многие разделы химии. «...Теория строения служила и теперь продолжает служить неизменно путеводной звездой при исследованиях органических веществ. Принципы ее применимы и в химии остальных элементов, и в настоящее время знание строения молекул минеральных веществ, безусловно, необходимо для полного понимания их химических превращений»¹.

Однако к началу 1870-х годов накопились такие факты, которые не находили себе объяснения в рамках теории химического строения. Например, исследование явления изомерии выявило случаи существования значительно большего числа изомеров, чем это допускала теория химического строения. Она не объясняла оптическую и геометрическую изомерию (молочные кислоты, малеиновая и фумаровая кислоты). Науке предстояло ответить на эти вопросы.

ГЛАВА XIII СТЕРЕОХИМИЯ

Представления о расположении атомов в пространстве получили развитие в химии после утверждения атомистической теории Дальтона. Уже сам Дж. Дальтон пользовался пространственными моделями для выражения строения «сложных атомов». Мысль, что одних арифметических отношений явно недостаточно для объяснения строения соединений, что «необходимо создание геометрической концепции о расположении первичных частичек во всех трех измерениях геометрической протяженности», ясно высказанная В. Волластоном еще в 1808 г., звучала затем в трудах многих ученых первой половины XIX в. Представления о том, что атомы в молекуле могут располагаться по-разному, долгое время оставались лишь гипотетическими предположениями, которые не имели экспериментальных доказательств.

В 1815—1817 гг. появились работы Ж. Био² посвященные изучению оптической активности органических веществ. Он

¹ Чичибабин А. Е. Углерод и его соединения. — В кн.: Менделеев Д. И. Основы химии. 9-е изд. М.—Л., 1927, т. 1, с. 483.

² Жан Батист Био (1774—1862) — французский физик.

высказал мысль, что оптическая активность обусловлена строением молекул изучаемых веществ. Я. Берцелиус в своем обзоре за 1838 г. писал: «Эти исследования находятся еще в самом начале; вероятно, они приведут к результатам большого значения»¹. Далее Я. Берцелиус указывал, что химически идентичные вещества обладают различным вращением плоскости поляризации и что нужны еще кропотливые исследования, чтобы получить надежные результаты и выводы. Ж. Био сделал важное наблюдение, что оптическая деятельность органических веществ проявляется как в растворах, так и в парообразном состоянии². Отсюда вытекал важный вывод, что способность вращения зависит не от кристаллического строения вещества, т. е. ориентированного расположения частиц, а от асимметрии молекул, вызванной различным пространственным расположением в них атомов.

В 1848 г. Л. Пастер³ открыл две кристаллические, зеркально противоположные *d*- и *l*-формы винной кислоты. Можно себе представить то счастье и то нервное возбуждение, которое овладело Л. Пастером, когда он сделал свое открытие. Бросившись из своей лаборатории и встретив лаборанта физического кабинета школы, он обнял его, воскликнув: «Я только что сделал великое открытие. Я разделил натровоаммониевую соль паравинной кислоты на две соли», которые отклоняли в противоположные стороны плоскость поляризации света.

Причину существования двух оптически активных винных кислот Л. Пастер объяснял асимметрией их молекул. Так была, по словам Л. Пастера, «открыта новая и непредвиденная дорога в расследовании молекулярного строения вещества»⁴. Л. Пастер достаточно четко сформулировал мысль о том, что диссимметрические химические соединения, имеющие одинаковые эмпирические и структурные формулы, могут обладать различными свойствами.

Работы Л. Пастера приковали к себе пристальное внимание ученых потому, что открытие оптической изомерии было сделано как раз в то время, когда учение об изомерии стало играть важную роль в развитии химии.

Большую роль в последующем развитии стереохимии сыграли методы получения оптически деятельных соединений рас-

¹ Berzelius J.—Jahresberichte, 1838, Jg. 17, S. 21—22.

² Ж. Био показал, что терпентинное масло в парообразном состоянии способно вращать плоскость поляризованного луча.

³ Луи Пастер (1822—1895) — французский ученый, один из основателей микробиологии. Окончил Высшую нормальную школу в Париже (1847), с 1857 г. профессор этой школы, с 1867 г. профессор университета в Париже.

⁴ Пастер Л. Винная кислота и ее значение для учения о строении материи. Об асимметрии органических соединений. СПб., 1894.

щеплением рацематов¹, разработанные Л. Пастером. Он использовал в своих опытах двойную соль виноградной кислоты $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$. При медленной кристаллизации этой соли образовывались призматические кристаллы. Л. Пастер внимательно их рассмотрел и увидел то, что в свое время не заметил Э. Митчерлих, а именно, что у одних кристаллов гемидрическая площадка обращена вправо (*d*), а у других — влево (*l*). При наложении эти кристаллические формы не совпадают, а относятся между собой как предмет к своему зеркальному изображению.

Л. Пастер рассортировал по одному все кристаллы, выпавшие из раствора виноградной кислоты. Приготовив из рассортированных кристаллов растворы, он установил, что один раствор отклоняет поляризованный луч вправо, а другой отклоняет его влево; смесь, содержащая равное количество тех и других кристаллов, оптически недеятельна. Так, Л. Пастер впервые показал возможность механического отбора энантиоморфных кристаллов, входящих в состав соли оптически недеятельной виноградной кислоты.

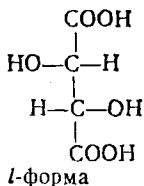
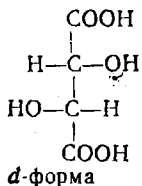
Второй (биохимический) метод разделения виноградной кислоты был основан на избирательной способности некоторых микроорганизмов ассимилировать предпочтительно один из оптических антиподов. Например, при размножении грибковой плесени *Penicillium glaucum* на разбавленных растворах виноградной кислоты или ее солях эта плесень «поедает» правый антипод винной кислоты, оставляя левый в неизменном состоянии.

Третий метод Пастера основывался на различном отношении кислот с вращательной способностью к оптически деятельным основаниям. Ученый применил этот способ для разложения виноградной кислоты, из раствора которой после прибавления цинхонина при упаривании прежде всего выделяется левый антипод виннокислого цинхонина. Эти открытия вызвали повышенный интерес к явлениям оптической изомерии.

СОЗДАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ

Мы уже говорили, что к 70-м годам XIX в. накопились некоторые факты, которые теория химического строения органи-

¹ Рацематы — рацемические соединения — от латинского названия виноградной кислоты *acidum tartaricum* — соединения правого (*d*) и левого (*l*) антиподов:



ческих соединений не могла объяснить. К таким фактам прежде всего относилась изомерия молочных кислот, малеиновой и фумаровой кислот. «Факты, не объясняемые существующими теориями, — писал А. М. Бутлеров, — наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем»¹.

В 1869 г. И. Вислиценус² установил, что существуют две молочные кислоты одного и того же состава $C_3H_6O_3$. Одна молочная кислота была обнаружена в кислом молоке (молочная кислота брожения), другая образуется в живой мышце при ее работе (мясомолочная кислота, открытая Ю. Либихом в 1847 г.). Химические свойства этих кислот были совершенно одинаковы. Но мясомолочная (парамолочная) кислота вращала плоскость поляризации света по часовой стрелке, т. е. была правовращающим изомером, а молочная кислота брожения была рацематом, т. е. оптически неактивной. И. Вислиценус не знал, что молочная кислота брожения — это рацемат парамолочной кислоты и ее оптического антипода. Но это не помешало ему не только установить важный факт, что число изомерных молочных кислот превышает допустимое число их по теории химического строения, но и высказать важное положение, что «подобные факты заставляют объяснить различие изомерных молекул одинаковой структурной формулы различным расположением их атомов в пространстве и искать определенных представлений об этом расположении»³.

Эту же мысль И. Вислиценус проводил в статье, опубликованной в 1873 г., где он писал: «Раз допущена возможность молекул одинакового состава, структурно тождественных, но несколько отличающихся по свойствам, то это нельзя истолковывать иначе, как приняв, что причина такого различия заключается лишь в различном пространственном расположении атомов, соединенных друг с другом в одинаковой последовательности». И. Вислиценус, однако, при этом полагал, что парамолочная и молочная кислоты брожения представляют собой лишь геометрически изомерные соединения.

Загадку изомерии молочных кислот решил Я. Вант-Гофф⁴. В конце августа 1874 г. в библиотеке Утрехтского университета

¹ См.: Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии. М., 1958, т. 1, с. 425.

² Иоганн Вислиценус (1835—1902) — немецкий химик-органик, профессор химии университетов в Цюрихе (1864—1870), Вюрцбурге (1872—1885) и Лейпциге (с 1885 г. до конца жизни).

³ Цит. по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соединений. М., 1966, с. 31.

⁴ Якоб Генрих Вант-Гофф (1852—1911) — голландский физико-химик. Родился в Роттердаме. Окончил Политехническую школу в Дельфте (1871). С 1876 г. доцент Ветеринарной школы в Утрехте, с 1878 г. профессор химии, минералогии и геологии Амстердамского университета, с 1896 г. профессор Берлинского университета и член Прусской Академии наук, с 1895 г.

Я. Вант-Гофф, просматривая химические журналы, познакомился со статьей И. Вислиценуса «О строении молочных кислот», опубликованной в 1873 г. Фраза из статьи И. Вислиценуса: «Факты вынуждают нас объяснить различие изомерии молекул с одинаковой структурной формулой различным положением их атомов в пространстве» — привлекла особое внимание молодого ученого. По-видимому, и сам Я. Вант-Гофф был бы в затруднении точно передать то мгновение, когда у него родилась идея существования асимметрического атома углерода, которая позволила объяснить причину оптической изомерии. Так в уме Вант-Гоффа сплывилось два представления: о тетраэдрическом атоме углерода и оптической деятельности некоторых органических соединений. Этот «сплав» по сути дела и дал начало возникновению стереохимии. Чем больше Я. Вант-Гофф размышлял, тем сильнее укреплялась уверенность, что он находится на правильном пути.



Я. Г. Вант-Гофф.

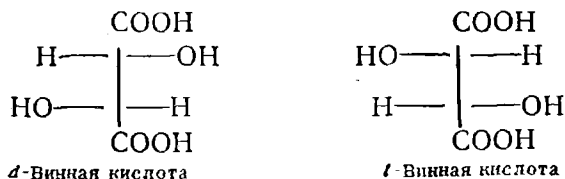
Можно представить радость Я. Вант-Гоффа, когда он пришел к выводу, что все оптически недеятельные соединения, содержащие асимметрический атом углерода, должны расщепляться на оптические антиподы. Ему потребовалось не так много времени, чтобы изложить все то, что он продумал, на одиннадцати страницах брошюры, которая была опубликована в сентябре 1874 г. на голландском языке под названием «Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений»¹. Эту брошюру с коллекцией моделей тетраэдрического атома углерода он послал А. Байеру в Страсбург, А. М. Бутлерову в Петербург, А. Гофману в Бер-

иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук. За открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах Я. Вант-Гоффу в 1901 г. была присуждена первая Нобелевская премия.

¹ В 1875 г. эта работа была издана на французском языке под названием «О структурных формулах в пространстве». Затем появились ее немецкий и английский переводы.

лин, А. Кекуле в Бонн, Э. Франкланду в Лондон, И. Вислиценусу в Вюрцбург, А. Ш. Вюрцу и М. Бертло в Париж.

Отметив, что «общеизвестные конституционные формулы непригодны для объяснения некоторых случаев изомерии», так как они не отображают пространственного расположения атомов в молекулах, Я. Вант-Гофф далее писал, что «теория приводится в согласие с фактами, если принять гипотезу, заключающуюся в том, что сродства атома углерода изображаются направленными к вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам этот атом». Отсюда следовал вывод, что в случае, когда четыре сродства атома углерода насыщены четырьмя различными одновалентными группами $C(R_1R_2R_3R_4)$, т. е. когда речь идет об асимметрическом атоме углерода, можно получить два, и только два, подчеркивал Я. Вант-Гофф, различных тетраэдра, которые относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению, т. е. в данном случае мы имеем две структурные формулы оптических изомеров. Так, например, винная кислота $COOH \cdot CHON \cdot CHON \cdot COOH$ имеет два оптических антипода:



В своей работе «О структурных формулах в пространстве» Я. Вант-Гофф сформулировал следующие основные положения новой теории:

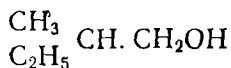
«а) Всякое углеродистое соединение, которое вызывает в растворе отклонение плоскости поляризации, обладает асимметрическим атомом углерода...

б) Производные оптически активных соединений теряют вращательную способность, когда исчезает асимметрия у всех атомов углерода, в противоположном случае она часто сохраняется»¹.

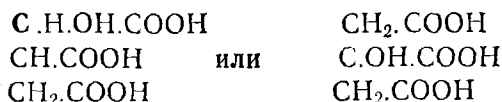
Эти основные положения о пространственном расположении атомов в молекулах, сформулированные Я. Вант-Гоффом, легли в основу стереохимии. Один из важных практических выводов новой теории заключался в том, что неактивные соединения, содержащие асимметрический атом углерода, должны расщепляться на оптически активные соединения. Этот вывод можно было использовать для установления структурных формул. На двух конкретных примерах Я. Вант-Гофф показал

¹ Цит по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соединений. М., 1966, с. 42—43.

плодотворность своей гипотезы. Оптически активный амиловый спирт может иметь лишь одну формулу:



Для лимонной кислоты, не вращающей плоскость поляризации, из двух формул:



по мнению Я. Вант-Гоффа, следует предпочесть вторую формулу, не имеющую асимметрического атома углерода. В 1874 г., когда появилась работа Я. Вант-Гоффа, была опубликована статья французского химика Ж. Ле Беля¹ «Об отношениях, которые существуют между атомными формулами органических тел и вращательной способностью их растворов».

Идея Л. Пастера о молекулярной диссимметрии как причине оптической активности оказала прямое влияние на Ж. Ле Беля, работа которого была призвана в первую очередь раскрыть природу молекулярной диссимметрии и объяснить причины вращательной способности органических соединений. Ж. Ле Бель, сославшись на работы Л. Пастера, сформулировал два общих положения. Первое положение: «...если тело произошло из нашего первоначального типа МА₄, замещением А на три различных атома или радикала, его молекула будет диссимметрична и будет обладать вращательной способностью».

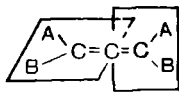
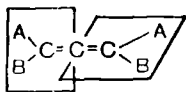
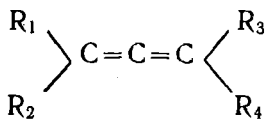
В работах Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Беля, имеющих много общего, была различная точка зрения на пространственное строение двойной углерод-углеродной связи. Одним из спорных был вопрос об оптической активности производных этилена. Ж. Ле Бель вначале считал, что производные этилена способны к ассиметрии и, следовательно, они оптически активны. Я. Вант-Гофф же утверждал, что четыре атома или радикала, связанные с системой >C=C< , находятся в одной плоскости, образуя симметричную, оптически недействительную молекулу. Восторжествовала точка зрения Я. Вант-Гоффа: соединения с ол-

ной этиленовой связью оптической активностью не обладают.

В мае 1875 г. вышло новое, дополненное издание на французском языке брошюры Я. Вант-Гоффа «Химия в пространстве». В том же году появилась его статья «Изомерия и расположение атомов», в которой он особо подчеркивал, что новое учение устанавливает соответствие между относительным положением атомов в пространстве и числом изомеров. «Опре-

¹ Жак Ашиль Ле Бель (1847—1930) — французский химик-технолог, окончил Политехническую школу в Париже, ученик А. Вюрца.

деление такого положения при помощи изомерии есть независимый принцип», — указывал Я. Вант-Гофф. На примере соединений алленового типа



он показал, что вещества обладают асимметричным строением и должны поэтому иметь правую и левую формы даже при отсутствии асимметрического атома углерода. Я. Вант-Гофф назвал это вторым случаем асимметрии, обусловленной асимметричным строением молекулы в целом. Последующие исследования убедительно доказали правильность этого заключения.

ОТНОШЕНИЕ УЧЕНЫХ К НОВОЙ ТЕОРИИ

Казалось, можно было бы рассчитывать на благоприятный прием нового учения, ибо оно являлось дальнейшим развитием теории химического строения. Однако новое учение было встречено весьма прохладно, а некоторыми авторитетными учеными — откровенно скептически.

Особенно поразительно то, что А. М. Бутлеров не проявил интереса к идеям Я. Вант-Гоффа¹. Между тем за 12 лет до Я. Вант-Гоффа, в 1862 г., он высказал мысль о возможности тетраэдрического строения атома углерода². Поразительно и то, что А. Кекуле, который в 1867 г. использовал модель углерода, в которой четыре единицы сродства расположены в направлении гексаэдрических осей, оканчивающихся в плоскостях тетраэдра³, не принял идею Я. Вант-Гоффа и не пользовался ею в своих работах. Но, может быть, в этом не было ничего удивительного и поразительного. Гипотеза молодого малоизвестного ученого показалась многим очень отвлекающей. В самом деле, известной абстракцией были уже структурные формулы. Stereoхимия же породила пространственную модель молекулы.

¹ В последнем курсе лекций по органической химии, прочитанных в Петербургском университете (1883—1884), А. М. Бутлеров только мимоходом упомянул имя Вант-Гоффа в связи с вопросом об изомерии винных кислот.

² Однако ни А. М. Бутлеров, ни А. Кекуле не смогли вдохнуть жизнь в эту идею и проверить ее на практике.

³ Впервые модель углеродного тетраэдра была применена для объяснения конкретного случая изомерии дибромэтанов в 1869 г. в работе итальянского химика Э. Патерно, к которой не был проявлен в то время какой-либо интерес.

Я. Вант-Гофф сам признавал, что его теория — это «шаг в область гипотез».

Важно отметить еще одно существенное обстоятельство. В конце 60-х — начале 70-х годов учение А. Кекуле о постоянной валентности подверглось серьезной критике. Открытие периодического закона (1869), изучение природы «атомных» и «молекулярных» соединений, развитие учения о взаимном влиянии атомов — все это утверждало в химии представления о переменной валентности.

Модель тетраэдрического атома углерода родилась, таким образом, в атмосфере недоверия к учению о постоянной валентности и незнания природы химического сродства¹. Это, однако, не помешало Я. Вант-Гоффу не только принять идею четырехвалентности атома углерода и равноценности каждой связи, но и построить тетраэдрическую модель атома углерода с четырьмя одинаковыми связями, строго направленными к углам тетраэдра, центр которого занят атомом углерода. Такое конкретное моделирование объектов микромира считалось в то время слишком смелым и казалось беспочвенным. Отсюда становится понятным, почему к стереохимическому учению было проявлено в то время такое недоверие.

В 1875 г. на заседании Парижского химического общества с критикой идей Я. Вант-Гоффа выступил М. Бертло. Он высказал мнение, что оптически деятельные вещества могут существовать, однако они не содержат асимметрического атома углерода. В качестве примера он привел стирол $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, который не содержит асимметрического атома углерода. Из опытных данных было известно, что синтетический стирол неактивен, но полученный из растительной смолы стиракс оптически активен. М. Бертло, однако, ошибался, ибо полученный из стиракса стирол, как показал Я. Вант-Гофф, обязан своей активностью примеси оптически активного соединения.

Сила новой теории как раз и заключалась в том, что с ее помощью были уточнены опытные данные об оптически активных органических соединениях, будто бы не содержавших асимметрического атома углерода. После повторной проверки ока-

¹ В. Лоссен в 1880 г. мотивировал свою критику взглядов Я. Вант-Гоффа именно тем, что раз нельзя сказать ничего определенного о том, что, собственно, представляет собой единица сродства, то, следовательно, нельзя строить модель распределения сродства в пространстве. На это замечание Вант-Гофф ответил следующим предположением: если из атома исходит притяжение по известным направлениям, именно по тем, по которым возможно более тесное сближение этого атома с другими, то оно будет сказываться сильнее, нежели по остальным направлениям. Мы получаем, таким образом, известное число направлений максимального действия, иначе говоря, известное число единиц сродства, или валентности. Какую из возможных валентностей проявит в каждом отдельном случае данный атом, будет в значительной степени зависеть от природы его партнера (Чугаев Л. А. Валентность. Новые идеи в химии. Сборник № 3, 1913, с. 47—51).

залось, что активность этих соединений определялась либо содержащимися в них примесями, либо тем, что заключение об отсутствии в их составе асимметрических атомов углерода было ошибочным.

В 1875 г. стереохимические работы Я. Вант-Гоффа получили поддержку И. Вислиценуса, исследования которого близко подошли к идеям Я. Вант-Гоффа. Ознакомившись с брошюрой «Химия в пространстве», И. Вислиценус в ноябре 1875 г. писал Я. Вант-Гоффу: «Позвольте мне сказать Вам, что Ваши теоретические взгляды доставили мне много радости и удовольствия, что я вижу в них не только чрезвычайно остроумную попытку объяснения непонятных до сих пор фактов; я верю в то, что они дадут нашей науке много совершенно новых импульсов и поэтому имеют выдающееся значение»¹. В 1877 г. по предложению И. Вислиценуса статья Я. Вант-Гоффа была опубликована в Германии в немецком переводе под названием «Расположение атомов в пространстве». Введение к этому изданию (октябрь 1876 г.) написал И. Вислиценус. По словам немецкого химика В. Мейера, «мужественным и последовательным проведением идей Вант-Гоффа Вислиценус в значительной степени содействовал развитию органической химии и раскрыл для экспериментального исследования область, которая до того обходилась с осторожностью, граничащей с боязливостью»².

В мае 1877 г. после выхода немецкого варианта статьи «Химия в пространстве» немецкий химик Г. Кольбе выступил с полемической статьей «Приметы времени», полной оскорбительных высказываний в адрес новых идей Я. Вант-Гоффа. Вот текст заметки профессора, негодующего против «натурфилософов» — сторонников структурных и стереохимических представлений в химии: «В недавно напечатанной статье я указал на отсутствие общего и основательного химического образования как на причину упадка, наблюдаемого теперь в химических преподаваниях в Германии. Этот недостаток, которым во вред науке страдает значительное число наших профессоров химии, вызывает размножение приверженцев натурфилософии, желающей казаться ученой и плодотворной, в действительности же тривиальной и бессмысленной. Победенная пятьдесят лет тому назад духом чистого исследования природы, натурфилософия в настоящее время снова выпущена псевдоестествоиспытателями из чулана, предназначенного для хранения отбросов человеческого ума. Нарядив эту кокетку в модные одежды и покрыв лицо ее белилами и румянами, они хотят провести ее в порядочное общество, в котором для нее нет места. Кому эти опасения покажутся преувеличенными, пусть прочтет (если мо-

¹ Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии. Харьков, 1937, с. 210.

² Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 81.

жет) недавно вышедшие фантастические сочинения господ Вант-Гоффа и Германа (перевел работу Вант-Гоффа на немецкий язык.— Ю. С.) о расположении атомов в пространстве. Я умолял бы об этом труде, как и о многих других, ему подобных, если бы один выдающийся химик (И. Вислиценус.— Ю. С.) не оказал этой затее своего покровительства, восхваляя ее как научную работу. Некому доктору Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он считал более приятным сидеть на Пегаса (вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведать в своей «Химии в пространстве» о том, как представляются ему, взобравшемуся благодаря смелому полету на химический Парнас, атомы, расположенные во Вселенной»¹.

Г. Кольбе не считал нужным вникать подробно в содержание и критически анализировать отдельные положения работы Я. Вант-Гоффа, так как в ней, по его мнению, «игра фантазии совершенно лишена реальной основы и непонятна для трезвого исследователя». Его поражает, как может начинающий ученый из ветеринарной школы так смело пытаться ответить «на высочайшие проблемы химии, которые, пожалуй, никогда и не будут решены, особенно вопрос о пространственном расположении атомов»². Ему было совершенно непонятно, как мог И. Вислиценус серьезно рекомендовать к публикации и написать введение к «пустым спекуляциям, лишенным основания»³.

Глава кафедры химии Лейпцигского университета был настолько рассержен, что, подобно верховному судье, отлучил И. Вислиценуса от науки, так как он «перестал быть точным естествоиспытателем и перешел в лагерь зловещей памяти натурфилософов, которых лишь очень тонкая перегородка отделяет от спиритов»⁴. Этот резкий выпад маститого ученого был опубликован в широко распространенном «Журнале практической химии». Однако попытка Г. Кольбе опорочить Я. Вант-Гоффа и И. Вислиценуса и тем самым покончить с «натурфилософами», т. е. со сторонниками теории химического строения и стереохимии, не увенчалась успехом.

В статье «О связи между оптической активностью и строением», опубликованной в 1877 г., Я. Вант-Гофф с достоинством ответил Г. Кольбе: «Тому, кто считает, что химик не должен трудиться над разработкою теории, потому что неизвестен и служит в ветеринарном училище, тому, кто не находит достойным приветствовать представителя нового воззрения (может

¹ Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 32—33.

² Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии. Харьков, 1937, с. 210.

³ Там же.

⁴ Там же, с. 211.

быть, ошибочного), так же как герои Гомера приветствовали своих врагов перед боем, тому, хотя бы это и был такой заслуженный муж, как Кольбе, я отвечаю, что такое поведение, к счастью, не может быть знаменем времени, а лишь служит для познания отдельного лица»¹. Экспериментальные данные, полученные за время существования стереохимии, позволили Я. Вант-Гоффу уверенно заявить, что «о теории, которой не противоречит ни один опытный факт, можно судить в дальнейшем только после экспериментальной проверки».

Сила новой теории заключалась в том, что с ее помощью были объяснены ранее не объясненные факты, предсказаны новые и уточнены опытные данные об оптически активных органических соединениях, будто бы не содержавших асимметрического атома углерода.

Вот почему, несмотря на критику Г. Кольбе, Я. Вант-Гофф верил, что научное сообщество химиков примет его новые идеи. Так именно и произошло.

УТВЕРЖДЕНИЕ СТЕРЕОХИМИИ

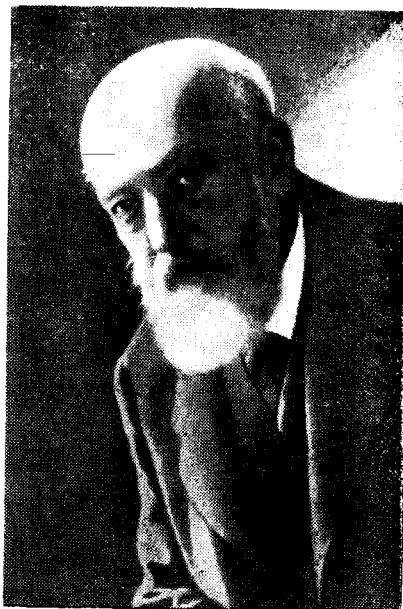
Утверждение Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Беля о возможности расщепления на антиподы неактивных веществ, содержащих асимметрические атомы углерода, первоначально у химиков вызывало улыбку. Однако скоро снисходительные усмешки уступили место искреннему удивлению, когда Ж. Ле Бель провел серию опытов по расщеплению неактивных спиртов, начиная с неактивного амилового спирта (1878), с помощью третьего пастеровского метода.

В конце 70-х — начале 80-х годов XIX в. было экспериментально подтверждено, что органические соединения, содержащие хотя бы один асимметрический атом углерода, оптически деятельны (яблочная кислота и другие соединения). Удалось показать, что соединения, не содержащие асимметрического атома углерода (стирол и янтарная кислота), оптически недействительны. Было также установлено, что кажущиеся исключения из этого правила можно объяснить либо тем, что происходит внутренняя компенсация двух асимметрических атомов углерода, либо тем, что неактивное соединение является рацемической смесью (содержащей равные количества обоих оптически активных антиподов). Большое впечатление произвела работа А. Ладенбурга, который в 1886 г. расщепил синтетический неактивный конинин на его активные компоненты, из которых *d*-конинин оказался идентичным с естественным алкалоидом.

Экспериментальные исследования, подтвердив гипотезу Я. Вант-Гоффа, упрочили тетраэдрическую модель углеродно-

¹ Цит. по кн.: Б л о х М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 33.

го атома и доказали зависимость между асимметрическим атомом углерода и оптической активностью. В 1879 г. в своем фундаментальном труде «Способность оптического вращения у органических веществ» Г. Ландольт уже широко использовал теорию Вант-Гоффа. Однако недоверие к новой теории еще оставалось. Например, в работах Р. Фиттига, Э. Эрленмейера, Р. Аншютца прямо высказывалось мнение, что химикам нет необходимости прибегать к гипотезе, предложенной Я. Вант-Гоффом. Ситуация заметно изменилась лишь после того, как А. Байер и И. Вислиценус с успехом применили стереохимические представления в своих теоретических и экспериментальных исследованиях. А. Байер¹ в



А. Байер.

1885 г. суммировал установленные к тому времени общие положения классической теории валентности и стереохимии относительно природы углеродного атома. Эти положения сводились к следующему:

I. Углеродный атом, как правило, четырехвалентен.

II. Его четыре валентности равноценны между собою.

III. Эти четыре валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют углам правильного тетраэдра, вписанного в шар.

IV. Атомы или группы, присоединенные с помощью этих четырех валентностей, не могут сами по себе... обмениваться друг с другом местами. Доказательство: имеются два *a*, *b*, *c*, *d*-тетразамещенных производных метана...

V. Углеродные атомы могут соединяться друг с другом 1, 2 или 3 валентностями.

VI. Эти соединения образуют либо открытые, либо циклоподобные замкнутые цепи...

¹ Адольф Байер (1835—1917) — немецкий химик, профессор Страсбургского и Мюнхенского университетов. Ему принадлежат замечательные синтезы органических соединений, в том числе синтез индиго — важнейшего природного красителя. Исследовал реакции конденсации. Изучал многие классы органических соединений, Лауреат Нобелевской премии (1905).

VII. Четыре валентности углеродного атома действуют в направлениях, которые связывают центр шара с углами тетраэдра и которые образуют друг с другом угол $109^{\circ}28'$.

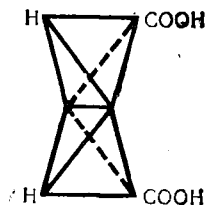
Это направление притяжения... может испытывать отклонение, которое влечет за собой напряжение... возрастающее вместе с величиной отклонения¹.

Вторая часть седьмого положения А. Байера и составляет ядро его теории напряжения. Согласно А. Байеру, замкнутые пяти- и шестичленные кольца устойчивы потому, что углеродные атомы соединены в них по свободному направлению своих осей, причем углы между ними остаются неизменными или меняются очень мало; результатом этого является отсутствие напряжения в углеродных осях, а следовательно, и устойчивость молекулы. По А. Байеру, неустойчивость двойных и тройных связей объясняется именно напряжением углеродных осей, которые изменили свое направление и стремятся вернуться к нему.

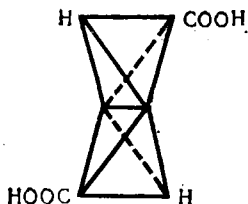
Теория напряжения способствовала развитию представлений о пространственном строении циклических соединений. Изображая на плоскости строение различных алициклических углеводородов, А. Байер рассчитал для них углы между валентностями, соединяющими углеродные атомы. На основе своей теории А. Байер объяснял, почему наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Отсутствие научно обоснованного представления о природе валентности и химической связи определило ограниченный характер этой теории, которая оказалась несостоятельной для больших циклов. С середины 80-х годов XIX в. развитие стереохимии шло по нескольким направлениям. С одной стороны, серия стереохимических исследований была посвящена проверке и доказательству основных стереохимических идей, с другой стороны, с каждым годом увеличивалось число исследований, способствовавших дальнейшей разработке этих идей и распространению их на новые группы соединений. Впечатляющим моментом в истории стереохимии было раскрытие загадки, связанной со строением малеиновой и фумаровой кислот. Многие ученые (Ю. Либих, А. Кекуле, Р. Фиттинг, Р. Аншютц и др.) на протяжении многих лет безуспешно пытались выяснить взаимоотношение этих кислот, имеющих общую формулу $\text{COOH} \cdot \text{HC} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Сложная и запутанная проблема строения этих кислот нашла решение только в теории Вант-Гоффа, показавшей, что фумаровая и малеиновая кислоты — геометрические изомеры.

Малеиновая кислота — это *цис*-изомер, а фумаровая — *транс*-изомер:

¹ Цит. по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соединений. М., 1966, с. 102.



Маленная кислота



Фумаровая кислота



В 1887 г. появилась работа И. Вислиценуса «О пространственном расположении атомов в органических молекулах и о способе определения их в геометрических изомерах ненасыщенных соединений», в которой были обобщены и объяснены свойства многих геометрических изомеров непредельных соединений.

Мы уже говорили, что в теории Вант-Гоффа допускалась возможность свободного вращения вокруг простой связи. И. Вислиценус высказал мысль, что вращение вокруг простой связи должно происходить таким образом, чтобы действие «специфического сродства», притяжения элементарных атомов, было бы наибольшим, а это осуществляется, когда они ближе всего приближаются друг к другу. И. Вислиценус выдвинул важное для дальнейшего развития стереохимии положение, что различные заместители при двух атомах углерода, соединенных простой связью, могут препятствовать свободному вращению, что приводит к образованию соединений преимущественно определенной «конфигурации» (конформации). Впоследствии выяснилось, что основной причиной, препятствующей вращению вокруг простой связи, является не притяжение между группами, соединенными с данной парой атомов углерода, как это принимал И. Вислиценус, а отталкивание этих групп.

В 1890 г. К. Бишоф¹ указал на роль взаимного отталкивания атомов и атомных групп в стабилизации определенных конфигураций. Он впервые поставил вопрос о существовании поворотной изомерии, обусловленной силами отталкивания, и при-

¹ Карл Адам Бишоф (1855—1908) — химик-органик. Родился в Вюрцбурге, где в 1873 г. поступил в университет. В 1887 г. по предложению И. Вислиценуса А. Бишоф получил приглашение занять кафедру химии в Рижском политехникуме, которая освободилась после переезда В. Оствальда в Лейпциг. В Риге Бишоф смог в сравнительно короткий срок организовать широкую серию исследований по стереохимии. Совместно с П. И. Вальденом К. Бишоф в 1893—1894 гг. выпустил в свет капитальный труд «Handbuch der Stereochemie», в котором на 1050 страницах впервые был собран и систематизирован обширный материал по стереохимии.

менил способ обозначения поворотных изомеров. К. Бишоф утверждал, что атомы и радикалы стремятся занять в молекуле такое положение, чтобы иметь наибольшее поле колебания. Таким образом, в результате химической реакции образуется то возможное соединение, в котором внутримолекулярное движение атомов или радикалов встречает наименьшие препятствия.

В работах А. Байера, И. Вислиценуса, Г. Заксе¹, О. Аскана, Н. Д. Зелинского стереохимические представления были распространены на этиленовые, ацетиленовые, а затем и на большую группу алициклических соединений.

В начале 90-х годов XIX в. Э. Фишер² использовал стереохимическую теорию для объяснения изомерии сахаров и их производных. Он разработал методы синтеза оптически деятельных сахаров и приемы превращения одних изомеров в другие. Теория асимметрического атома углерода позволила Э. Фишеру подобрать «ключи» ко всем шестнадцати возможным пространственным конфигурациям гексоз и найти правильные пути синтеза соединений с заданным пространственным расположением атомов в молекуле. Особенно перспективным оказался фишеровский асимметрический синтез, осуществляемый с помощью ферментов. Э. Фишер, изучая спиртовое брожение, гидролиз глюкозидов, расщепление дисахаридов, нашел, что дрожжевые энзимы и эмульсин обнаруживают тончайшие стереохимические отличия. Синтез глюкозы с левым вращением (оптический антипод природной глюкозы с правым вращением) явился триумфом стереохимии.

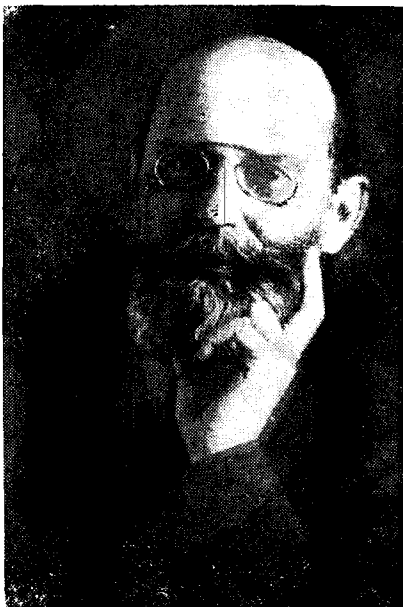
Исследования Э. Фишера сближали химию с биологией и позволяли более глубоко понять условия, при которых осуществляется синтез в живых организмах. Вот почему у Г. Бредига были все основания сказать, что Я. Вант-Гофф своим учением об асимметрическом атоме совершил первую удачную попытку проникнуть в биологическую тайну природы.

В 1894 г. появилось второе немецкое издание книги Я. Вант-Гоффа «Пространственное расположение атомов». В предисловии к этому изданию И. Вислиценус писал, что в 1877 г. он «должен был своей рекомендацией поддержать перед немецкими химиками малоизвестную гипотезу еще совсем молодого уче-

¹ В 1890 г. Г. Заксе впервые высказал мысль, что свойства циклогексана лучше могут быть объяснены, если принять неплоское расположение атомов углерода в его кольце, причем возможны две конфигурации, получившие впоследствии названия «ванна» и «кресло». Циклогексан послужил модельным соединением при создании конформационного анализа (1950).

² Эмиль Фишер (1852—1919) — немецкий химик, ученик А. Байера, профессор университета в Берлине (1892). В 1899 г. был избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук. Наиболее важным направлением исследований Э. Фишера была химия пуринов, сахаров, аминокислот, полипептидов и белков. Большое значение имел вклад Э. Фишера в химию трифенилметановых красителей, гидразина и индола, пептидов и дубильных веществ, а также в химию ферментов. Лауреат Нобелевской премии (1902).

ного; теперь (т. е. к 1894 г. — Ю. С.) имя автора приобрело исключительную славу, основанную на поражающем числе значительных и проложивших новые пути в науке работ, и моя рекомендация его книги явилась бы совершенно излишней даже и в том случае, если бы излагаемая в ней теория еще не успела бы завоевать того положения в здании химической науки, какое она фактически занимает в настоящее время¹. В. Оствальд в своем журнале отметил выход этой книги следующим рефератом: «Несмотря на то, что за последнее время сильно распухла литература по стереохимии, с удовольствием берешь в руки книгу основателя этого учения; наверняка найдете здесь новые и оригинальные взгляды. Предисловие И. Вислиценуса указывает на полное изменение положения стереохимии. Ее автор занимает первое место в современной науке. Что касается самой идеи, он с полным правом показал, что она не только полностью оправдала себя как научная гипотеза, но и в то же время дополнила структурную теорию. Исследование возбудило интерес и дало повод к значительному научному продвижению науки»².



Э. Фишер.

ВАЛЬДЕНОВСКОЕ ОБРАЩЕНИЕ

В 1896 г. П. И. Вальден³ сообщил, что ему удалось осуществить непосредственное превращение оптически активного со-

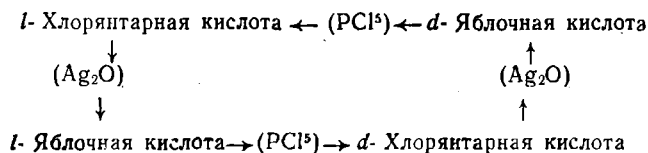
¹ Цит. по кн.: Вант-Гофф Я. Пространственное расположение атомов. М., 1911, с. 7.

² Ostwald W. Z. Phys. Chem., 1894, Bd. 15, S. 144. (Любопытно, что этот реферат был написан в те годы, когда В. Оствальд активно выступал против атомистической теории.)

³ Пауль Вальден (1863—1957) — физико-химик, химик-органик, историк химии, автор основополагающих работ в области стереохимии органических соединений, электрохимии неводных растворов и теории жидкостей. Родился в Латвии в семье крестьянина-латыша. В 1889 г. окончил Рижский политехнический институт, а в 1891 г. — Лейпцигский университет. С 1894 по 1919 г. профессор Рижского политехнического института; с 1910 г. действительный член Петербургской Академии наук, где руководил с 1911 по 1918 г. химической лабораторией; с 1919 по 1934 г. профессор химии Ростокского университета. С 1934 г., выйдя на пенсию, занимался историей химии.

единения в его оптический антипод, минуя рацемическую форму. Обращение конфигурации оптически активного центра происходило в процессе следующих реакций замещения. Из *l*-яблочной кислоты действием пятихлористого фосфора П. И. Вальден выделил хлорантарную кислоту с правым вращением; замещающая в ней хлор гидроксильной группой (при помощи солей серебра), он получил правовращающую яблочную кислоту, т. е. оптический антипод исходного соединения. При действии на *d*-яблочную кислоту пятихлористым фосфором получилась хлорантарная кислота с левым вращением, т. е. оптический антипод правой хлорантарной кислоты. *l*-Хлорантарная кислота дает при замещении хлора ОН-группой (при помощи солей серебра) левую яблочную кислоту, т. е. исходное соединение.

П. И. Вальден предложил следующее схематическое изображение открытого им взаимного перехода оптических антиподов:



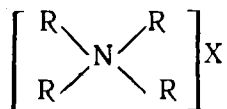
Данный «оптический круговой процесс» Э. Фишер назвал *вальденовским обращением*. Он считал, что это открытие после фундаментальных исследований Пастера было самым удивительным наблюдением в области оптически деятельных веществ. Долгое время этот «стереохимический Сфинкс» оставался загадкой, над решением которой трудились многие ученые. Изучение сущности вальденовского обращения привело к выводу, что оптическая инверсия — это проблема стереохимической динамики.

СТЕРЕОХИМИЯ АЗОТА

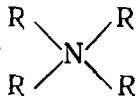
В своей основополагающей работе Я. Вант-Гофф подчеркивал, что «исходный пункт» всех его рассуждений находится в химии соединений углерода. Но уже в 1875 г. С. Г. Бюис-Баллот, профессор физики в Утрехте, обратился к Я. Вант-Гоффу с открытым письмом, в котором указывал, что новое учение должно распространиться не только на соединения одного элемента — углерода. И. Вислиценус считал необходимым распространить стереохимическую теорию Вант-Гоффа также на пятиатомный азот.

Уже в конце 70-х годов XIX в. чувствовалась потребность применить взгляды Вант-Гоффа к различным органическим соединениям азота. Первое пространственное изображение пятиатомного азота принадлежит самому Вант-Гоффу. Он считал,

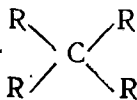
что в аммониевой соли (NH_4Cl) пять атомов (четыре атома водорода и один атом хлора), непосредственно связанных с пятивалентным азотом, занимают пять углов куба, в центре которого расположен сам атом азота. Правильную стереохимическую модель аммониевых солей дал А. Вернер.



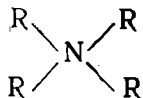
«Для наших стереохимических представлений, — писал он, — важно, что радикал, имеющий строение



можно в пространственно-химическом отношении трактовать совершенно так же, как и соединения углерода типа



Будет вполне правдоподобным утверждать, что радикал



также имеет тетраэдрическую конфигурацию¹. В 1890 г. появилась работа А. Ганча² и А. Вернера³ «О пространственном расположении атомов в азотсодержащих молекулах», в которой авторы широко распространили стереохимические идеи Вант-Гоффа на соединения азота.

Рассматривая вопрос об изомерии в случае азотсодержащих соединений с двойной связью либо между атомами азота и углерода ($>\text{C}=\text{N}-$), либо между двумя атомами азота ($-\text{N}=\text{N}-$), А. Ганч и А. Вернер писали: «Пожалуй, причину

¹ Werner A. Lehrbuch der Stereochemie. Jena, 1904, S. 311.

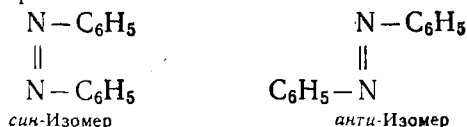
² Артур Рудольф Ганч (1857—1935) — немецкий химик-органик, профессор химии университетов Цюриха (1885—1890), Вюрцбурга (1890—1893) и Лейпцига (1903—1928); автор многочисленных работ по химии азотсодержащих соединений. Широко привлекал различные физические методы исследования для установления строения органических соединений.

³ Альфред Вернер (1866—1919) — швейцарский химик, окончил Высшую политехническую школу в Цюрихе (1889), с 1893 г. профессор Цюрихского политехникума (позже университета), основоположник координационной теории и стереохимии соединений азота, автор «Учебника стереохимии» (1904) и книги «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905). Лауреат Нобелевской премии (1913).

этой изомерии следует искать в определенных свойствах атома азота, а именно... в различном пространственном расположении групп, связанных с атомом азота, относительно самого этого атома. Иначе говоря, надо исследовать, нельзя ли перенести гипотезу, развитую Я. Вант-Гоффом и И. Вислиценусом в отношении атома углерода, на атом азота и, может быть, даже на другие многовалентные атомы»¹. Авторы подчеркивали, что гипотеза, выдвинутая ими для объяснения геометрической изомерии азотсодержащих соединений, основывается на следующем предположении: «Три валентности атома азота в некоторых соединениях направлены к углам (в общем случае неправильного) тетраэдра, четвертый угол которого занимает сам атом азота»². Следовательно, соединения типа $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ должны быть оптически активны.

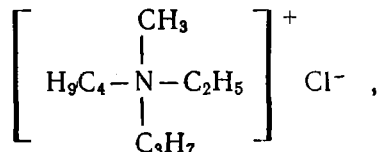
Опыт подтвердил это заключение. Как указывали А. Ганч и А. Вернер, новая теория пространственного расположения атомов в азотсодержащих соединениях позволяет дать простое и ясное объяснение изомерии таких соединений, как бензилоксимы и бензальдоксимы, и при этом остается неизбежной гипотеза Вант-Гоффа.

Перенеся принцип, развитый Я. Вант-Гоффом для углеродного атома с двойной связью, также на двойную связь углерод — азот ($=\text{C}=\text{N}-$) и азот — азот ($-\text{N}=\text{N}-$), А. Вернер и А. Ганч наглядно и просто объяснили *цис-* и *транс-*изомерию оксимов, азосоединений, азоксисоединений. Так, исходя из своей теории, они предсказали существование азобензола в двух изомерных формах:



Это подтвердилось в 1930-х годах, когда были получены и разделены *син-* и *анти-*изомеры азобензола.

Ж. Ле Бель первым экспериментально доказал, что асимметрический атом азота вызывает появление оптической изомерии. В 1891 г. он получил хлористый изобутилпропилэтилметиламмоний



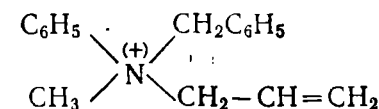
в котором роль асимметрического атома играет атом азота.

¹ Hantzsch A., Werner A. Über räumliche Anordnung der Atome in Stickstoffhaltigen Molekülen. — Ber., 1890, Bd. 23, S. 16.

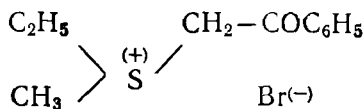
² Там же.

Английские химики В. Поуп и С. Пич и немецкий химик Э. Ведекинд в 1899—1904 гг. доказали факт стереоизомерии для несимметрично замещенных четвертичных аммониевых солей. Они расщепили рацемические соединения азота, а также серы и олова на оптические антиподы.

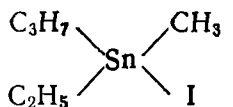
Так, за асимметрическим атомом углерода последовало открытие асимметрических атомов азота, серы, селена, олова, кремния, фосфора. Для каждого из этих элементов были получены асимметричные оптически активные соединения:



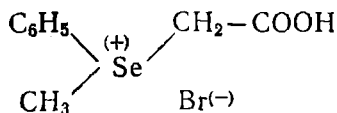
(В. Поуп и С. Пич, 1899)



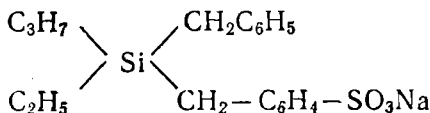
(В. Поуп и С. Пич, 1900)



(В. Поуп и С. Пич, 1900)



(В. Поуп и Невилль, 1902)



(Ф. Киплинг, 1910)

Применив представления Я. Вант-Гоффа, А. Вернер в 1893 г. разработал координационную теорию, в основу которой легло представление о пространственном строении комплексных соединений. Так, «рядом со стереохимией соединений углерода и соединений азота становится теперь стереохимия соединений кобальта и соединений платины»¹,— писал А. Вернер в 1893 г. Он показал, что оптической активностью могут обладать и неорганические соединения. Подлинным триумфом стереохимии явилось открытие А. Вернером оптической изомерии комплексных соединений (1911—1913 гг.).

Итак, стереохимия углерода постепенно расширяла диапазон своего влияния и превращалась в универсальную теорию. В 1901 г. Я. Вант-Гофф в лекциях, прочитанных в Чикагском университете, рассказал, что когда тридцать лет назад (1872—1873) он начал работать в лаборатории А. Кекуле, у этого знаменитого ученого было убеждение, что химия того времени «находилась на точке замерзания, и дальнейших успехов ее не

¹ Werner A. Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen.— Z. anorg. Chem., 1893, Bd. 3, S. 300.

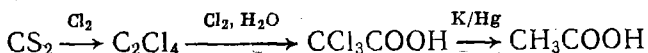
предвиделось». Прошло, однако, несколько лет, и А. Кекуле стал свидетелем рождения и быстрого развития нового отдела химии — стереохимии. Открылась широчайшая возможность изучить не только химическое строение молекул, но и пространственное расположение атомов в них.

К началу XX в. стереохимия начала играть важную роль не только в химии, но и в таких смежных с ней науках, как кристаллография, геология, физиология. Стереохимические представления оказались ценными и полезными в решении общенаучных проблем (например, выяснение вопроса о происхождении нефти).

«В современной органической химии, — писал П. И. Вальден в 1900 г., — нет второй теории, такой широкой, такой богатой проблемами и такой надежной по своим успехам, как стереохимическая, и если она однажды была осуждена, то она сегодня является наукой, которая преподается не только в университетах, но и в специальных высших школах. Когда-то она могла быть изложена и доказана в небольшой брошюрке из 11 страниц, — ныне даже большая настольная справочная книга, содержащая более тысячи страниц, едва может изложить ее успехи и результаты. Если теория обладает такой волшебной силой и если для нее имеется такая восприимчивая почва, то в этом залог и необходимость ее дальнейшего развития»¹.

ГЛАВА XIV ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

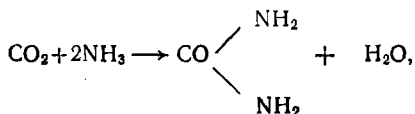
С конца 1820-х годов органическая химия стала интенсивно пополняться новыми соединениями. Ф. Вёлер в 1828 г. получил мочевину из циановокислого аммония². Первым синтезом органического соединения из элементов был синтез уксусной кислоты:



Автор данного синтеза Г. Кольбе писал (1845 г.), что «уксусная кислота, известная до сих пор только как продукт окисления

¹ Вальден П. И. Наука и жизнь, ч. 3. Пг., 1921, с. 222—223.

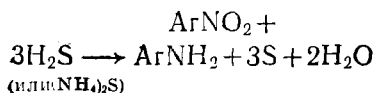
² В 1868—1869 гг. русский химик А. И. Базаров осуществил реакцию



которая в настоящее время широко используется в промышленности для получения мочевины.

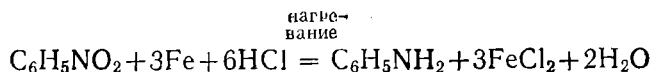
органических веществ, может быть составлена почти непосредственным синтезом из своих элементов... Если мы только могли бы вновь превратить уксусную кислоту в алкоголь, а из него получить сахар и крахмал, то тогда было бы ясно, что мы в состоянии эти общеизвестные составные части растительного царства синтезировать из самых простейших составных частей так называемым искусственным путем»¹.

В 1842 г. Н. Н. Зинин² разработал метод получения ароматических аминов восстановлением нитросоединений:



Вместо сульфида аммония (восстановителя) стали применять

более быстросействующие восстановители. В 1859 г. французский ученый А. Бешан показал, что анилин легко образуется при кипячении нитробензола с крепким раствором уксуснокислого оксида железа(II). По А. Бешану, анилин можно также выделить при перегонке нитробензола с железными опилками и уксусной кислотой (позже Ф. Ф. Бейльштейн заменил уксусную кислоту более дешевой — соляной). Процесс восстановления нитробензола может быть представлен уравнением



Именно эту реакцию в промышленности стали использовать для получения анилина — важнейшего исходного продукта при производстве искусственных красителей и других веществ.



Н. Н. Зинин.

¹ Kolbe H. Beiträge zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen.— Ann. d. Chem. u. Pharm., 1845, Bd. 54, S. 145.

² Николай Николаевич Зинин (1812—1880) — русский химик, в 1833 г. окончил Казанский университет, с 1841 г. профессор химической технологии Казанского университета, в 1848—1874 гг. профессор Медико-хирургической академии в Петербурге, с 1858 г. экстраординарный, а с 1865 г. действительный член Петербургской Академии наук. Н. Н. Зинин создал крупную школу русских химиков. К числу его учеников относятся А. М. Бутлеров, А. П. Бородин, А. Н. Энгельгардт и многие другие ученые.

В 1856 г. английский химик В. Перкин-старший (1838—1907) при окислении анилина получил вещество (мовеин) красного фиолетового цвета, пригодное для окрашивания тканей. Это был первый анилиновый краситель, который стали изготавливать в промышленном масштабе¹. В том же году Я. Натансон² в химической лаборатории Дерптского университета получил из неочищенного анилина другую ценную краску ярко-красного цвета — фуксин.

«Красный анилин» был также открыт в 1858 г. А. В. Гофманом³. А. Гофман показал, что чистый анилин не дает розанилина (фуксина). На основе этого факта было высказано предположение, что в неочищенном анилине содержится другое вещество основного характера, необходимое для образования розанилина. Действительно, в 1862 г. А. Гофману удалось выделить толуидин и доказать, что только смесь анилина с толуидином превращается в хлоргидрат розанилина — «красный анилин». Вскоре были найдены и другие способы получения «красного анилина». Французский химик Г. Верген дал ему сохранившееся до нашего времени название «фуксин»⁴.

Получение каждого нового искусственного красителя вызывало восторженный отклик в научных и промышленных кругах. Из кабинетов ученых и химических лабораторий методы синтеза новых красящих веществ быстро внедрялись в промышленное производство. В 60-х годах прошлого столетия в Германии, Англии и Франции были построены первые фабрики искусственных красок, в том числе и знаменитое Баденское анилиновое и содовое производство. Стало быстро налаживаться производство мовеина, фуксина и других красителей. Все это привело к тому, что уже через несколько лет пышно расцвела новая большая отрасль химической промышленности — производство красителей⁵.

¹ С конца 1857 г. в Англии началось промышленное производство мовеина. Уже в скором времени насчитывалось 400 производственных помещений и 5000 рабочих, занятых в этой промышленности.

² Якуб Натансон (1832—1884) — польский химик, окончил Дерптский университет (1855), в 1857—1866 гг. профессор Варшавского университета, автор первых на польском языке учебников органической химии. Он осуществил синтез мочевины (1856).

³ Август Вильгельм Гофман (1818—1892) — немецкий химик, окончил Гиссенский университет, ученик и ассистент Ю. Либиха, в 1845—1864 гг. профессор и директор Королевского химического колледжа в Лондоне. Среди его учеников были В. Перкин-старший, П. Грисс. С 1865 г. профессор Берлинского университета, основатель Немецкого химического общества (1868). Автор «Введения к изучению современной химии», переведенного на русский язык (СПб., 1866).

⁴ Строение фуксина было выяснено только в 1878 г. в работах Э. и О. Фишеров. Они показали, что эта краска является производным трифенилметана, впервые полученного А. Кекуле при обработке бромбензола амальгамой натрия.

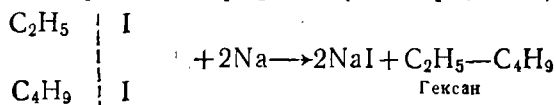
⁵ См.: Оглобин В. Н. Красочное производство за границей и в России. М., 1915.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В 40-х И 50-х ГОДАХ XIX в.

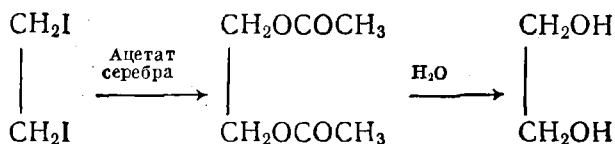
$$\text{RCN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCOOH}$$
$$\text{RCCl}_3 \xrightarrow{\text{KOH} / \text{H}_2\text{O}} \text{RCOOH}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COO} \text{ K} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 2\text{CO}_2 + 2\text{KOH} + \text{H}_2$$
$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} + \text{HCN} \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{CN} \\ \searrow \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_3} \\
 \text{Оксинитрил} \\
 \rightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{CN} \\ \searrow \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\
 \text{Аминонитрил} \qquad \qquad \qquad \alpha\text{-Аминокислота}
 \end{array}$$
$$\text{CH}_3\text{I} + \text{KOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{KI}$$

239

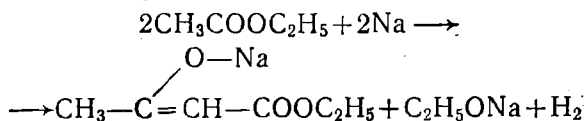
При действии металлического натрия на галогеналкилы были синтезированы парафины (А. Вюрц, 1855), например:



Эта реакция стала впоследствии общим способом получения углеводородов определенного состава и строения. В 1856 г. А. Вюрц синтезировал первый двухатомный спирт — этиленгликоль:

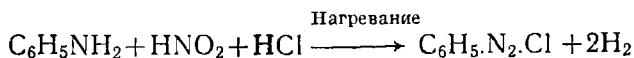


В 1860 г. Г. Кольбе и Г. Лаутеман синтезировали салициловую кислоту из фенола и оксида углерода(IV). В 1863 г. А. Гейтер синтезировал натрийацетоуксусный эфир, действуя металлическим натрием на этилацетат:



Этот тип реакции лег в основу получения различных кетокислот, а также других веществ, содержащих кетогруппу. С помощью ацетоуксусного эфира впоследствии было выполнено множество синтезов, например синтеза пирамидона, акрихина, витамина В₁ и др. На основе ацетоуксусного эфира Л. Кнорр и Р. Клайзен в 1896—1897 гг. изучили кето-енольную таутомерию, что содействовало дальнейшему развитию теоретической органической химии.

В 1857 г. П. Грисс¹ открыл диазореакцию. При действии азотистой кислоты на ароматические амины в присутствии соляной кислоты он получил диазосоединения:

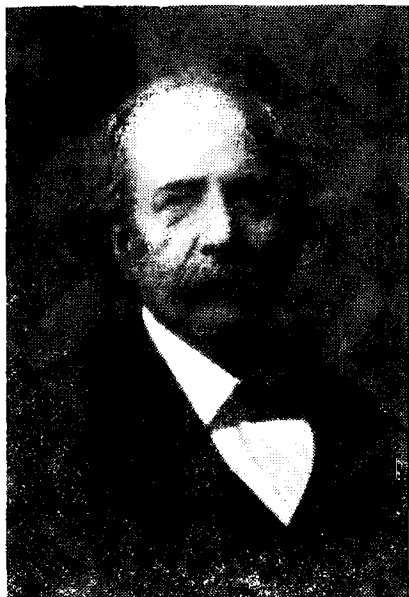
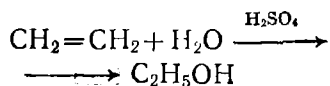


Вскоре было найдено, что хлористый диазобензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ легко соединяется с фенолами и ароматическими основаниями. Так был найден способ получения азокрасителей. Эти реакции демонстрировали большие успехи органического синтеза, но его огромные возможности впервые показал М. Бертло². С 1853 г.

¹ Петер Грисс (1829—1888) — английский химик.

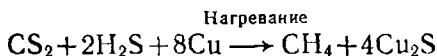
² Марселен Бертло (1827—1907) — французский химик и политический деятель, профессор Коллеж де Франс, член Парижской Академии наук, иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук, автор многочисленных работ по органической химии, термодинамике и агрохимии. Осо-

начинается серия систематических работ М. Бертло по органическому синтезу. При нагревании в запаянных трубках глицерина с жирными кислотами (стеариновой, пальмитиновой и др.)¹ М. Бертло в 1853—1854 гг. получил аналоги природных жиров (тристеарин). Эти исследования окончательно сокрушили учение о «жизненной силе». В 1854—1855 гг. М. Бертло получил этиловый спирт из этилена путем присоединения воды к этилену в присутствии серной кислоты:



М. Бертло.

«Таким образом,— писал М. Бертло,— впервые был получен спирт без помощи брожения». Так открылась возможность осуществить промышленный синтез этилового спирта из этилена сернокислотным методом. В 1856 г. М. Бертло осуществил синтез углеводородов, например метана, который он получил пропусканием смеси сероводорода и сероуглерода над раскаленной медью:



Это был первый синтез углеводорода из простых неорганических соединений. Затем в 1857 г. из метана М. Бертло получил метиловый спирт и пропилен (C_3H_6).

Достижения химиков-органиков второй половины XIX в. во многом были предопределены тем, что к этому времени были

бую ценность имеют работы по синтезу органических соединений. Провел обширные калориметрические измерения. Выдвинул «принцип максимальной работы», сыгравший, несмотря на его неточность, положительную роль в истории термохимии. Автор работ по истории химии.

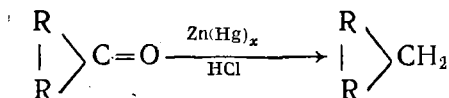
¹ В 1810—1823 гг., изучая растительные и животные жиры и их производные, французский химик М. Э. Шеврель (1786—1889) пришел к заключению, что каждая из полученных им кислот (стеариновая, олеиновая, маргариновая, масляная и др.) представляет собой определенный химический индивид с присущими ему индивидуальными физико-химическими признаками. В своей основной работе «Химические исследования жиров животного происхождения» (1823) М. Шеврель дал следующее определение химического индивида: «Я определяю вид в сложных телах как собрание веществ, тождественных по природе, соотношению и расположению их элементов».

разработаны различные методы синтеза разнообразных органических соединений, открыты реакции, на основе которых были созданы новые области органической химии.

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЯ И АЛКИЛИРОВАНИЯ

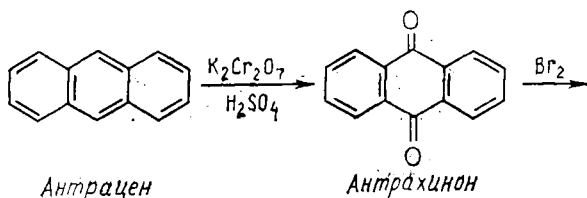
Окисление служило важнейшим методом получения органических соединений. Так, А. А. Воскресенский, окисляя хинную кислоту оксидом марганца(IV) и серной кислотой, в 1836 г. получил хинон $C_{12}H_8O_4$ ($C_6H_4O_2$). В том же году О. Лоран получил фталевую кислоту окислением тетрахлорнафталина. В 1838 г. Р. Пириа получил салициловую кислоту окислением салицилового альдегида. А. М. Бутлеров и его ученики разработали различные методы окисления органических соединений.

В 60-х годах XIX в. А. Байер и Э. Х. Клемменсен¹ успешно применили метод дистилляции органических соединений с цинковой пылью для восстановления кислородсодержащих веществ:



В 1866 г. А. Байер, пользуясь этим способом, восстановил фенол до бензола. Данный метод оказал существенную помощь при изучении веществ, химическая природа которых была еще неизвестна.

Синтез ализарина. В 1865 г. К. Гребен² и К. Либерман³, перегоняя с цинковой пылью природный ализарин ($C_{14}H_8O_4$)⁴, выделили антрацен ($C_{14}H_{10}$), найденный Ж. Дюма и О. Лораном в каменноугольном дегте. В 1868 г. К. Гребен и К. Либерман получили ализарин по следующей схеме:

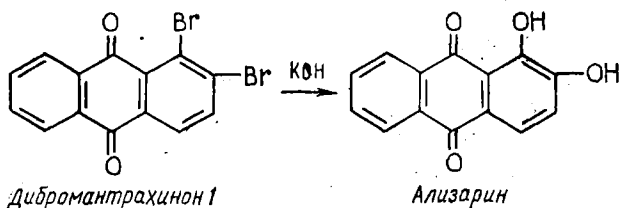


¹ Эрих Христиан Клемменсен (1876—1941) родился в Дании, с 1900 г. работал в США.

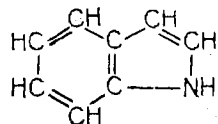
² Карл Гребен (1841—1927) — немецкий химик-органик, ученик Р. Бунзена, Г. Кольбе и А. Байера; с 1864 г. химик на красильной фабрике; с 1870 г. профессор химии университета в Кенигсберге; с 1878 по 1906 г. профессор Женевского университета. В 1920 г. опубликовал «Историю органической химии» за период с 1770 по 1880 г.

³ Карл Теодор Либерман (1842—1914) — немецкий химик, с 1873 г. профессор Берлинской промышленной академии.

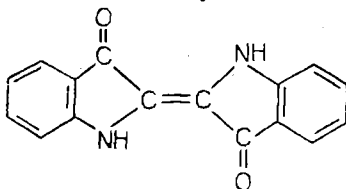
⁴ Ализарин впервые был выделен в 1826 г. французскими химиками П. Робике и Ж. Коленом из корня марены.



Синтез индиго. С 1866 г. начинается серия работ А. Байера и его сотрудников, направленная на получение индиго синтетическим путем. В 1868 г. А. Байер, перегоняя индиго с цинковой пылью, восстановил его до индола, который оказался гетероциклическим соединением:



В 1870 г. А. Байер установил строение индола и открыл путь к выяснению строения индиго. В 1883 г. он осуществил синтез индиго и заявил, что может доказать экспериментально место каждого атома в его молекуле:

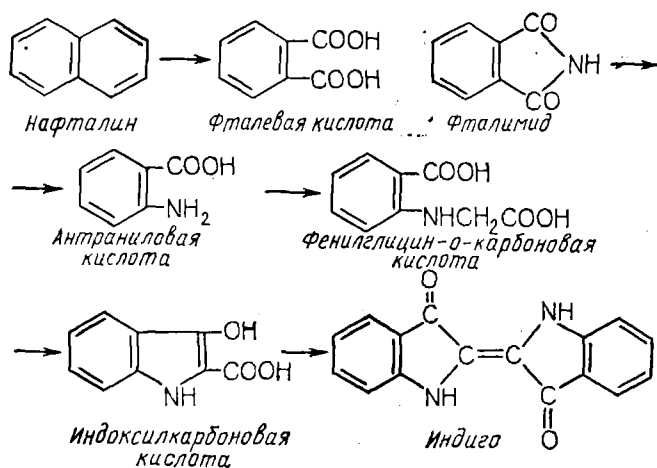


Синтез индиго А. Байер запатентовал, но получаемый продукт из-за дороговизны не мог конкурировать с индиго растительного происхождения. Промышленность строга в своем отборе открытий — ей необходимы технически осуществимые рентабельные процессы.

Поиск технически возможного синтеза начался с конца 80-х годов. К. Хейман в 1890 г. показал, что фенилглицин при сплавлении со щелочью дает индоксил, легко окисляющийся кислородом воздуха до индиго. Вскоре он нашел, что краситель получается с лучшим выходом, если сплавить со щелочью фенилглицин-о-карбоновую кислоту. Трудности были связаны с приготовлением антраниловой кислоты, применяющейся здесь в качестве исходного материала. И лишь после успешного перевода фталевой кислоты в антраниловую (фталевая кислота

¹ В 1869 г. Г. Каро и В. Перкин вместо дорогого дибромантрахинона применили для сплавления с КОН легкодоступную и дешевую сульфокислоту антрахинона. Эта реакция легла в основу фабричного получения ализарина. В 1892 г. было выработано уже 12 тыс. т искусственного ализарина.

легко получалась окислением нафталина серной кислотой в присутствии сульфата ртути) стал ясен промышленный путь к синтетическому индиго: от нафталина к фталевой кислоте, а затем через антраниловую к фенилглицин-о-карбоновой и, наконец, к индиго:



Потребовалось семнадцать лет упорной работы, пока в июле 1897 г. после многих попыток, на которые была затрачена большая сумма денег¹, синтетическое индиго было выпущено на рынок и могло конкурировать с естественным продуктом индийских плантаций. Промышленное производство синтетических анилиновых красок (ализарина, индиго) оказало огромное влияние на производство каменноугольного дегтя, каустической соды, хлорноватокислого калия. Все это, вместе взятое, содействовало небывалому росту химической промышленности, развитие которой во многом предопределилось успехами органического синтеза.

Метод Вышнеградского. В 1879 г. А. Н. Вышнеградский² предложил новый, чрезвычайно удобный метод восстановления органических веществ действием на них металлического натрия в спирте. Этот метод использовал А. Ладенбург³ для восстановления пиридина (1884). Метод оказался универсальным и с успехом стал применяться для восстановления не только ге-

¹ Баденская анилиновая и содовая фабрика в 1880—1897 гг. ассигновала 3 млн. марок на разработку промышленного, экономически выгодного способа получения индиго.

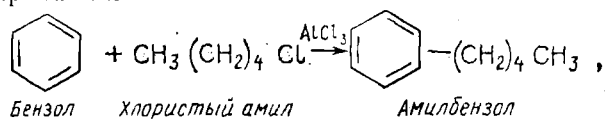
² Алексей Николаевич Вышнеградский (1851—1880) — русский химик, окончил Петербургский университет (1876), ученик А. М. Бутлерова, в лаборатории которого работал с 1873 г.

³ Альберт Ладенбург (1842—1911) — немецкий химик, профессор химии в Гейдельберге. В 1869 г. опубликовал «Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени». В 1917 г. вышел русский перевод 4-го немецкого издания.

тероциклов, но и ароматических углеводородов, нитрилов, аминов и других классов веществ. В. В. Марковников использовал способ Вышнеградского в своих классических синтезах циклопарафиновых углеводородов.

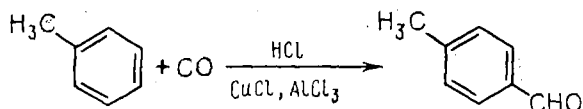
Реакция Фриделя — Крафтса. В 1877 г. Г. Г. Густавсон¹ впервые описал каталитическое действие галогенидов алюминия на реакцию галогенирования углеводородов ароматического ряда.

В 1877 г. Ш. Фридель² и Д. Крафтс³ разработали новый общий метод синтеза углеводородов и кетонов с применением хлорида алюминия как катализатора. Они открыли реакцию алкилирования:



которая нашла широкое применение в синтезе алкилпроизводных ароматических углеводородов. С помощью реакции Фриделя — Крафтса оказалось возможным получить трифенилметан $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ и его производные — важнейшие соединения, которые легли в основу получения трифенилметановых красителей (фуксин, метиловый фиолетовый, анилиновый голубой и др.). В настоящее время эта реакция широко используется в производстве высокооктановых топлив, в процессах алкилирования, изомеризации и полимеризации.

К числу наиболее важных реакций, идущих в присутствии галогенидов алюминия, следует отнести реакцию образования феноальдегидов, открытую в 1897 г. Л. Гаттерманом⁴ и И. Кохом:



Реакция Скраупа. В 1880 г. З. Скрауп⁵ синтезировал хиолин $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})$ — гетероциклическое соединение, производным

¹ Гавриил Гаврилович Густавсон (1842—1908) — русский химик-органик, окончил Петербургский университет (1865), ученик Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова. С 1875 г. профессор органической и агрономической химии в Петровской земледельческой и лесной академии в Москве.

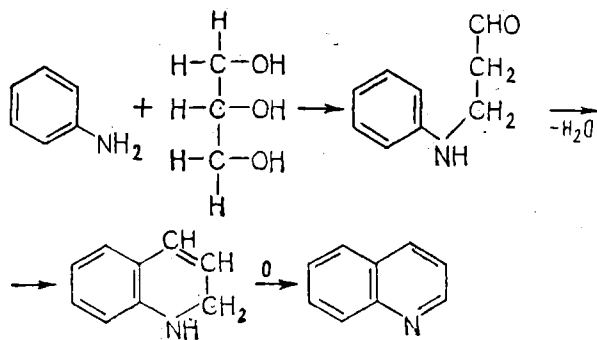
² Шарль Фридель (1832—1899) — французский химик-органик, окончил Страсбургский университет (1852). С 1876 г. профессор Парижского университета, с 1894 г. член-корреспондент Петербургской Академии наук, один из основателей Французского химического общества.

³ Джеймс Мейсон Крафтс (1839—1917) — американский химик, в 1870—1874 гг. заведующий кафедрой общей химии Массачусетского технологического института, впоследствии ректор того же института. С 1874 по 1891 г. работал совместно с Ш. Фриделем в Парижской горной академии.

⁴ Людвиг Гаттерман (1860—1921) — немецкий химик, с 1900 г. профессор Фрейбургского университета.

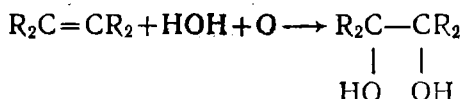
⁵ Зденко Ганс Скрауп (1850—1910) — австрийский химик, родился в Праге, в 1886—1906 гг. профессор Высшей технической школы в Граце.

которого являются многие алкалоиды. Хинолин получался взаимодействием первичного ароматического амина и глицерина в присутствии концентрированной серной кислоты как дегидратирующего агента и окислителя:



Реакция Скраупа — основной способ получения хинолина и его производных (составных частей природных алкалоидов).

Окисление по Вагнеру. В 1882 г. Е. Е. Вагнер¹ открыл универсальный метод определения количества этиленовых связей и их места в сложных органических молекулах посредством гидроксирования, получивший наименование «окисление по Вагнеру»:



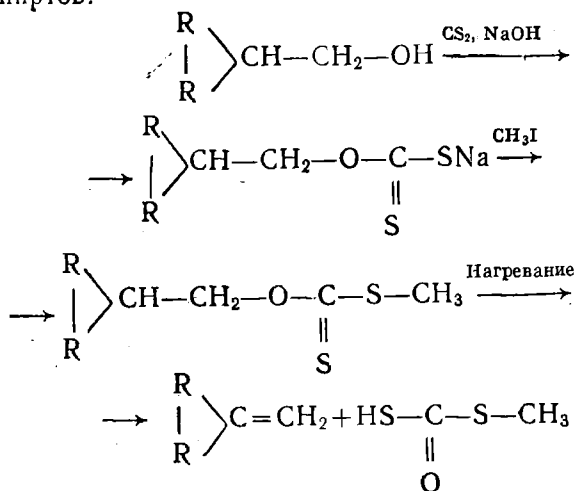
Реакция протекает в слабом водном растворе перманганата калия. Она сыграла важную роль при изучении разнообразных и сложных по структуре соединений с этиленовыми связями, например, терпенов. Используя свой метод, Е. Е. Вагнер установил, например, строение таких терпеновых соединений, как карвон, лимонен, камфен.

Ксантогеновый метод. Новые возможности в изучении соединений терпенового ряда — непредельных углеводов — открыл ксантогеновый метод, разработанный Л. А. Чугаевым² в

¹ Егор Егорович Вагнер (1849—1903) — русский химик-органик, окончил Казанский университет (1874), с 1886 г. профессор Варшавского университета.

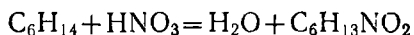
² Лев Александрович Чугаев (1873—1922) — русский химик. В 1895 г. окончил Московский университет. В 1896—1904 гг. заведовал химической лабораторией Бактериологического института. С 1904 по 1908 г. профессор химии Московского Высшего технического училища. В 1908—1922 гг. профессор неорганической химии Петербургского университета. Л. А. Чугаев был директором Института по изучению платины и других благородных металлов АН СССР, основанного в 1918 г. по его инициативе.

1899 г. Метод основан на превращении спиртов в олефины при термическом разложении метилксантогенатов, полученных из этих спиртов:



Так удалось получить терпеновые углеводороды в условиях, исключающих явление изомеризации. Открытая Л. А. Чугаевым реакция позволила ему успешно применить метод разложения ксантогенатов для дегидратации спиртов терпенового ряда (превращение метанола в Δ^3 -ментен; борнеола и изоборнеола — в борнилен). До сих пор ксантогеновый метод является лучшим способом получения непредельных углеводородов из спиртов.

Реакция Коновалова. В 1888—1893 гг. М. И. Коновалов разработал метод нитрования предельных углеводородов. Он показал, что слабая азотная кислота при нагревании в запаянных сосудах действует на предельные углеводороды (парафины) с образованием нитросоединений:

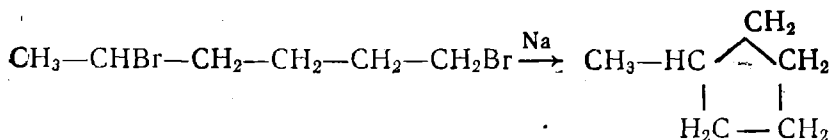


По меткому выражению М. И. Коновалова, открытая им реакция нитрования оживила «химических мертвецов», какими до его работ считались парафины. Реакция Коновалова нашла важное применение для определения строения углеводородов при изучении нефти. Дальнейшим развитием этой реакции явилось парофазное нитрование углеводородов (парафинов и циклопарафинов) при атмосферном давлении (температура реакции 400—450 °C). Этот процесс в настоящее время внедрен в промышленность.

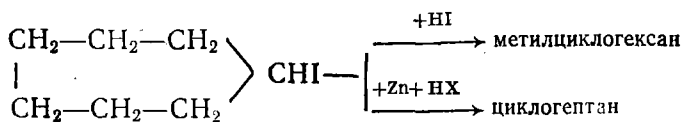
¹ Михаил Иванович Коновалов (1858—1906) — русский химик-органик, окончил Московский университет (1884), ученик В. В. Марковникова, с 1899 г. профессор Киевского политехнического института.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ

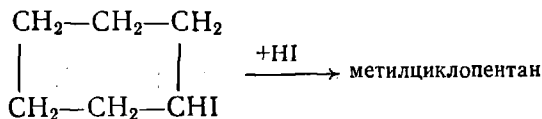
В 1888 г. В. Перкин¹ получил первый синтетический углеводород циклопентанового ряда — метилциклопентан:



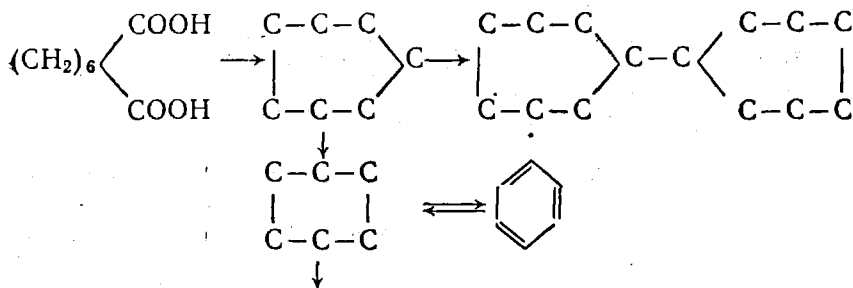
В 1890 г. и в последующие годы В. В. Марковников синтезировал алициклические соединения с циклами, включающими четыре, семь и восемь углеродных атомов, и изучил циклические соединения с циклами, включающими пять и шесть углеродных атомов, впервые синтезированные В. Перкиным, И. Вислиценусом, Н. Д. Зелинским. Соединения с шестичленными циклами методом дегидрогенизации оказалось возможным перевести в ароматические соединения (бензол, толуол и др.). В 1892—1893 гг. В. В. Марковников описал условия и характер изомеризации семичленного цикла в шестичленный:



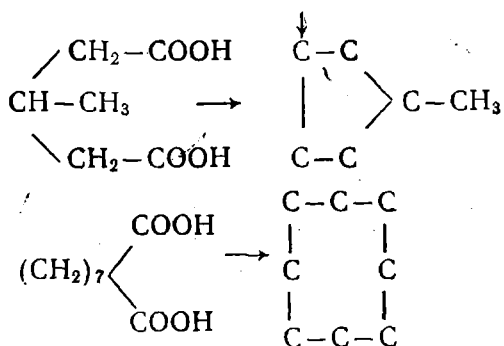
Второй случай изомеризации циклов открыл Н. М. Кижнер в 1894 г.:



В результате исследований В. В. Марковникова и его учеников были установлены следующие переходы между различными классами органических соединений:

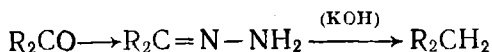


¹ Вильям Генри Перкин (1860—1929) — английский химик-органик, профессор Эдинбургского (1887), Манчестерского (1892) и Оксфордского (1913) университетов.



Реакции изомеризации циклов легли в основу развития химии алициклических соединений и привели к выяснению химического состава нефти — огромного источника углеводородов.

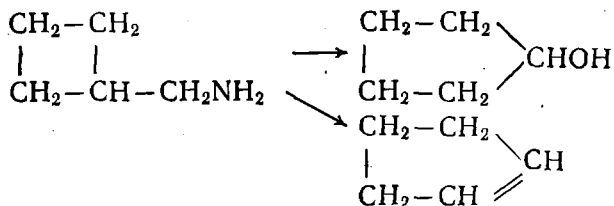
Реакция Кижнера. Н. М. Кижнер¹ в 1900 г. открыл реакцию получения углеводородов на основе альдегидов и кетонов:



Эта реакция вошла в литературу под названием «реакция Кижнера».

Реакция Кижнера позволила получать чистые индивидуальные углеводороды различного состава. Н. М. Кижнер синтезировал большое число новых углеводородов циклопропанового ряда.

В 1901—1902 гг. Н. Я. Демьянов осуществил впервые изомеризацию алициклов в сторону увеличения цикла:



Впоследствии реакции Кижнера и Демьянова стали использовать для получения из циклических соединений многих веществ, которые оказались основой для современного тонкого органического синтеза.

Ниже будет рассмотрено развитие отдельных направлений химии ацетиленов.

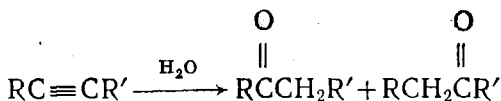
¹ Николай Матвеевич Кижнер (1867—1935) — русский химик, в 1890 г. окончил Московский университет, с 1901 г. профессор Томского технологического института, с 1918 г. руководитель Научно-исследовательского института анилиноокрасочной промышленности в Москве.

ХИМИЯ АЦЕТИЛЕНА

В 1863 г. М. Бертло получил ацетилен, пропуская водород через электрическую дугу (электродами служили стержни из угля). Тогда же в статье об открытии ацетилена ученый обратил внимание на сходство эмпирических формул ацетилена (C_2H_2) и бензола (C_6H_6). В 1864 г. М. Бертло заметил: «Можно допустить, что при некоторых обстоятельствах... три молекулы ацетилена могут конденсироваться в одну только молекулу бензола»¹.

При продолжительном нагревании ацетилена в фарфоровом сосуде при температуре около $550^\circ C$ М. Бертло удалось получить бензол в качестве основного продукта полимеризации² (1866). Ацетилен, таким образом, дает начало бензолу — родоначальнику ароматического ряда: он также дает начало этилену — одному из соединений жирного ряда. В дальнейшем, развивая мысль о различных путях полимеризации ацетилена, М. Бертло высказал предположение, что ацетилен может образоваться в недрах земли в результате взаимодействия карбидов и воды и затем в условиях высоких температур и давления, конденсируясь, дать начало нефти. Позднее аналогичные представления были положены в основу минеральной теории происхождения нефти (Д. И. Менделеев, А. Муассан, П. Сабатье и др.).

В 1881 г. М. Г. Кучеров³ открыл реакцию жидкофазной гидратации ацетиленов в присутствии солей двухвалентной ртути⁴. Он показал, что реакция каталитической гидратации является общей и специфической для углеводородов ацетиленового ряда, при этом ацетилен дает уксусный альдегид⁵, а его гомологи — кетоны:



Изучению механизма реакций непредельных, преимущественно ацетиленовых, соединений посвятил свою многолетнюю научную деятельность ученик А. М. Бутлерова — А. Е. Фаворский.

¹ Классические синтезы М. Бертло. — Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 5, с. 731—747.

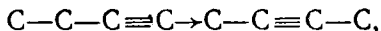
² Из ацетилена М. Бертло получил этан, этилен, фенол, муравьиную, уксусную и щавелевую кислоты.

³ Михаил Григорьевич Кучеров (1850—1911) — русский химик-органик, в 1871 г. окончил Петербургский земледельческий институт, в котором с 1902 по 1910 г. читал лекции.

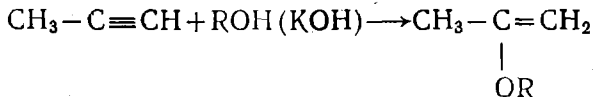
⁴ См.: Кучеров М. Г. О новом способе гидратации углеводородов ацетиленового ряда. — ЖРФХО, 1881, т. 13, с. 392, 542.

⁵ Первые патенты на производство уксусного альдегида из ацетилена с помощью реакции Кучерова были заявлены в 1910 г. Производство CH_3CHO из C_2H_2 началось в 1916 г.

В 1884 г. он обнаружил явление изомеризации ацетиленовых углеводородов:

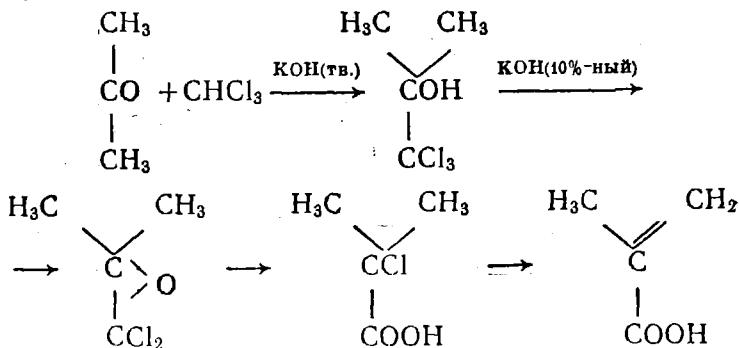


объяснил механизм, выдвинув гипотезу о промежуточных, алленовых, соединениях и виниловых эфирах. В 1891 г. образование эфиров в ходе реакций изомеризации он подтвердил экспериментально:

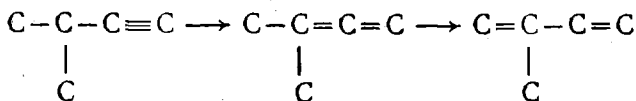


В историю органической химии вписаны как классические «правила Фаворского» относительно изомерных превращений ацетиленовых и алленовых углеводородов, «перегруппировка Фаворского» — превращение дихлоркетонов в кислоты акрилового ряда.

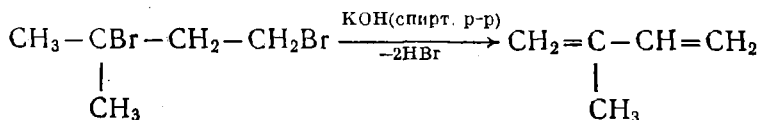
Большой цикл работ А. Е. Фаворского был посвящен исследованию кетоспиртов, синтезу ацетиленовых спиртов взаимодействием карбонильных соединений и ацетиленовых углеводородов, синтезу виниловых эфиров. Многие из этих исследований имели важное практическое значение. Например, с помощью разработанного А. Е. Фаворским способа получения кислот акрилового ряда можно получить метакриловую кислоту — исходный продукт для синтеза органических стекол (полиметил-метакрилат):



А. Е. Фаворский и его ученики широко использовали «винилирование спиртов» как метод количественного получения простых виниловых эфиров, а на их основе — альдегидов, кислот и всевозможных полимеров типа природных бальзамов. Проверка гипотезы об образовании алленовых соединений привела к разработке методов синтеза диенов:

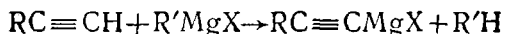


В результате этих работ был открыт путь к изопрену, который был получен в 1897 г. В. Н. Ипатьевым¹:



Это был первый в истории химии синтез вещества, представляющего собой основное мономерное звено природного каучука. В 1900—1901 гг. И. Л. Кондаков² пришел к выводам о возможности синтеза каучука на основе не только изопрена, но также дивинила и диизопропенила. В 1902 г. он показал, что диизопропенил (2,3-диметилбутадиен) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ полимеризуется и на свету, и под влиянием спиртовой щелочи. Такие же полимеры будут давать чистый β -метилдивинил (метилбутадиен) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$, дивинил (бутадиен) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, а также другие замещенные производные этого углеводорода. И. Л. Кондаков показал, что фотополимеризацией диизопропенила можно получить каучук, устойчивый к действию бензинов и масел. Эти способы полимеризации диизопропенила легли в основу промышленного производства синтетического «метилкаучука».

В 1902 г. Ж. И. Йоич³ открыл реакцию взаимодействия ацетиленовых углеводородов и магниорганических соединений с образованием алкенилмагнийгалогенидов:



Эта реакция нашла применение в органическом синтезе и еще теснее связала между собой химию непредельных соединений и химию металлоорганических соединений.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Первый представитель металлоорганических соединений был получен в 1839 г., когда Р. Бунзен выделил радикал какодил $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Открытие Р. Бунзена побудило других

¹ Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952) — русский химик-органик. В 1892 г. окончил Михайловскую артиллерийскую академию в Петербурге, с 1900 г. профессор этой академии. В 1916 г. избран действительным членом Академии наук.

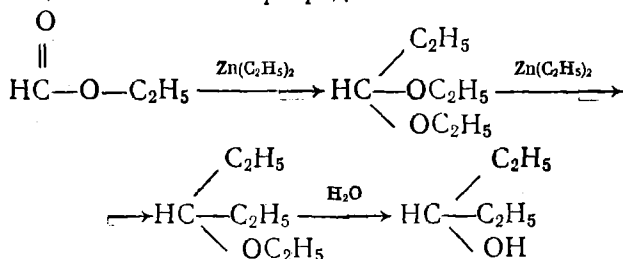
² Иван Лаврентьевич Кондаков (1857—1931) родился в Вилуйске (Якутия), окончил Петербургский университет (1884), с 1886 по 1895 г. работал в Варшавском университете, а с 1895 по 1918 г. профессор университета в Тарту.

³ Живоин Ильич Йоич (1870—1914) — химик-органик. По национальности серб, окончил Петербургский университет (1898), ученик А. Е. Фаворского.

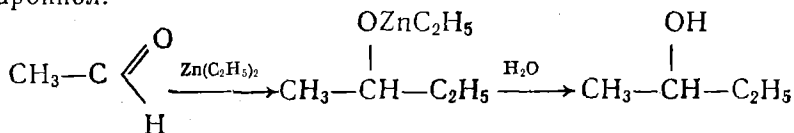
химиков исследовать действие различных металлов (Zn, Na, Hg и др.) на галогеналкилы RX в надежде изолировать соответствующие свободные радикалы. В 1849 г. Э. Франкланд получил при взаимодействии цинка и C_2H_5I цинкэтил $Zn(C_2H_5)_2$.

Изучение химических свойств цинкалкилов выявило их большую реакционную способность, которая была использована многими химиками в различных синтезах¹. За открытием цинкэтила последовало получение органических соединений олова, ртути, алюминия, калия и натрия.

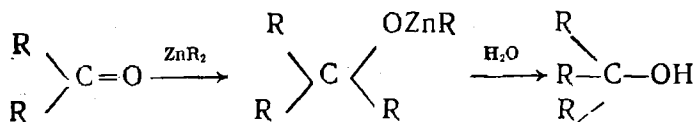
В 1873 г. А. М. Зайцев и Е. Е. Вагнер открыли новый способ синтеза вторичных спиртов действием цинка на смесь иодистого этила с этиловым эфиром муравьиной кислоты. Последовательные стадии синтеза, приведшего к диаэтилкарбинолу, А. М. Зайцев и Е. Е. Вагнер представляли так:



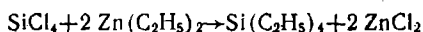
Дальнейшие исследования А. М. Зайцева показали, что фактически в реакции участвует не $Zn(C_2H_5)_2$, а смешанное металлоорганическое соединение C_2H_5ZnI . В 1876 г. Е. Е. Вагнер при действии цинкэтила на уксусный альдегид получил метилэтилкарбинол:



Аналогичным методом из альдегидов были синтезированы и другие вторичные спирты. В 1885 г. А. М. Зайцев разработал способ синтеза предельных третичных спиртов из кетонов действием на них цинка и смеси галогеналкилов:



¹ В 1863 г. при действии диэтилцинка на SiCl_4 Ш. Фридель синтезировал первое кремнийорганическое соединение:



Методы цинкорганических синтезов, примененные столь успешно А. М. Зайцевым для получения первичных, вторичных и третичных (предельных и непредельных) спиртов, послужили исходной позицией для дальнейшего развития металлоорганических синтезов с целью получения разнообразных веществ.

Реакция Реформатского. В 1887 г. в казанской химической лаборатории С. Н. Реформатский¹ разработал метод синтеза β-оксикислот, основанный на действии металлического цинка на смесь альдегидов или кетонов с эфирами α-галогенокислот. Используя эту реакцию, С. Н. Реформатский получил ряд новых β-оксикислот, их эфиров и солей. Реакция Реформатского нашла применение в синтезе и изучении строения сложных веществ растительного и животного мира (терпены, витамины, гормоны). С ее помощью, например, был осуществлен синтез витамина А.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОВ

В 1855 г. С. Канинциаро показал, что при действии щелочей, в частности едкого кали, на альдегиды, в том числе и на формальдегид, происходят одновременно реакция восстановления альдегида в спирт и окисление его в кислоту. Впоследствии реакция



получила название «реакция Канинциаро». Влияние на альдегид муравьиной кислоты (формальдегид) гидроксида кальция было в 1861 г. исследовано А. М. Бутлеровым. Он установил, что если диоксиметилен кипятить с известковой водой, то вскоре бесцветный до того раствор окрашивается в желтый цвет, характерный запах диоксиметилена пропадает и сменяется запахом пригорелого сахара². От природных сахаров он отличался тем, что не был оптически активным, и тем, что не сбраживался пивными дрожжами. Полученный продукт А. М. Бутлеров назвал метилениитаном и приписал ему ошибочно формулу $C_7H_{14}O_6$ ³.

Свою работу А. М. Бутлеров заканчивает следующими словами: «Я думаю, что получение метилениитана следует рассмат-

¹ Сергей Николаевич Реформатский (1860—1934) — русский химик, окончил Казанский университет (1882), ученик А. М. Зайцева, с 1891 г. профессор Киевского университета. Автор учебника «Начальный курс органической химии» (Варшава, 1-е изд., 1893; М., 13-е изд., 1918).

² Бутлеров А. М. Соч. 1953, т. 1, с. 63; см. также: Орестов И. Л. Развитие исследований по синтезу углеводов из формальдегида. — Вопросы истории естествознания и техники, 1968, вып. 24, с. 56—59.

³ Правильная формула $C_6H_{12}O_6$ была установлена в 1886 г.

ривать как факт, имеющий большое значение. Это первый пример синтеза вещества, имеющего характер сахара, из сравнительно простых соединений органической химии. Если мы проследим весь ход превращений, исходящих из этилового спирта, который сам может быть построен из элементов, в него входящих, то мы должны будем сказать, что здесь мы имеем дело с первым полным синтезом сахарообразного вещества»¹. А. М. Бутлеров, таким образом, впервые осуществил синтез сахаров из формальдегида. На громадное значение его реакции указал А. Байер. Он воспользовался этой реакцией для подтверждения своей гипотезы об образовании сахаристых веществ в растениях посредством полимеризации альдегида муравьиной кислоты.

Синтез А. М. Бутлеровым метиленистана вселил надежду, что искусственное получение сахаров возможно. Эмиль Фишер, повторив опыт А. М. Бутлерова, нашел, что метиленистан — смесь нескольких веществ, среди которых есть α -акроза ($C_6H_{12}O_6$) — модификация природной фруктозы.

Первой задачей синтеза углеводов было удлинение углеродной цепи сахаров. Она была впервые решена Г. Килиани в 1885—1888 гг., разработавшим циангидридный синтез, позволявший наращивать цепь альдоз. Г. Килиани показал, что все сахара, так же как альдегиды и кетоны, способны присоединять к карбонильным группам цианистый водород с образованием циангидрина. При омылении циангидрина образуется соответствующая карбоновая кислота, содержащая углерода на один атом больше, чем исходный сахар. Так был открыт путь перехода от низших моносахаридов к высшим. Методом Килиани пользовался Э. Фишер. С помощью этого процесса он получил глюкозу ($C_6H_{12}O_6$) из арабинозы ($C_5H_{10}O_5$), глюконопентозу — из глюкозы и, продолжая последовательное введение атомов углерода, — альдокнозу $CH_2OH(CHON)_7CHO$. Это был метод для получения альдоз.

Перед Э. Фишером встала задача точной идентификации продуктов синтеза. Нужно было разработать удовлетворительные методы идентификации природных сахаров. Э. Фишер использовал фенилгидразин ($H_2NNHC_6H_5$), открытый им в 1875 г. как реактив на альдегиды и кетоны. Однако при действии фенилгидразина на сахара часто получались совершенно одинаковые озазоны. Для объяснения этого явления Э. Фишер допустил, что положение гидроксогрупп в молекуле может быть пространственно различно и что эти сахара достаточно устойчивы и реально существуют в природе. Например, для фруктозы можно представить восемь изомеров.

После создания оксикарбонильных формул Э. Фишером (ко-

¹ Бутлеров А. М. Соч., 1953, т. 1, с. 66.

торый одновременно разработал и дошедшую до наших дней номенклатуру сахаров) стало ясно, что для получения определенного сахара надо не только создать углеродную цепь соответствующей длины и не только присоединить к каждому углероду гидроксогруппу, но и предусмотреть ее пространственное положение. Возникла проблема стереоспецифического синтеза.

Э. Фишер и Г. Килиани наметили первые пути подобных синтезов. Э. Фишер использовал для этого два принципиально новых приема (которые позднее нашли блестящее приложение в химии оптически активных аминокислот и полипептидов). Первый заключался в воздействии на синтетическую смесь оптических изомеров ферментов (или микроорганизмов — дрожжей, плесени и др.). При этом разлагался только один изомер — природный, а другой оставался нетронутым. Для выделения же природных форм ученый использовал введение в реакцию смеси алкалоидов (морфина или стрихнина), соединения которых с оптическими изомерами отличались по своим свойствам и могли быть разделены, например, осаждением.

Теория химического строения создала все необходимые предпосылки для целенаправленного синтеза разнообразных органических веществ заданного состава и строения. Она позволила планировать синтез новых органических соединений, не встречаемых в природе и нашедших впоследствии важное практическое применение. В 1864 г. А. М. Бутлеров говорил, что есть все основания ручаться за возможность синтетического получения любого органического вещества. К концу XIX в. было синтезировано несколько десятков тысяч органических соединений¹.

К концу XIX в. почти все классы органических соединений пополнились новыми синтезированными веществами, строение которых было установлено. Терпены, алкалоиды, углеводы и белковые вещества долгое время считали неизведанными объектами в химии. Исследование алициклических соединений позволило понять строение терпенов, а анализ гетероциклов — алкалоидов. Стереохимия помогла проникнуть в строение углеводов и белковых веществ.

Многие из синтезированных веществ нашли практическое применение. Так, большой набор синтетических душистых веществ способствовал развитию парфюмерной промышленности. Химики-органики получили разнообразные синтетические лекарства: анестезирующие, снотворные, жаропонижающие. Начало получения этих продуктов относится к 1832 г., когда Ю. Либих приготовил хлороформ, действующий как анестези-

¹ Современная органическая химия насчитывает свыше 8 миллионов соединений.

рующее средство. Этот препарат избавил человечество от многих страданий. Вскоре последовало открытие хлораля, первого снотворного средства. В медицине стали использовать иодоформ и салициловую кислоту в качестве антисептических средств. Синтезированный А. М. Бутлеровым уротропин нашел применение в медицине и химической промышленности. Открытие синтетических лекарственных веществ оказало огромное влияние на развитие медицины.

М. Бертло принадлежат замечательные слова о роли и возможностях органической химии. В 1860 г. он писал: «Химия создает объект своего исследования. Эта способность к созиданию, подобная созидательной силе искусства, является главным отличием естественных наук от исторических... Синтез представляет собой огромную и совершенно новую область, которая только что открылась и которую предстоит теперь освоить. В конце этого нового пути находится воспроизводство сахаров и белковых тел. Это высшая цель органической химии, самая отдаленная, но также одна из самых важных ввиду важнейшей роли, которую эти вещества играют в природе»¹.

¹ Berthelot M. Chimie organique fondée sur la synthèse, t. 2. Paris, 1860, p. 805, 811.

ЧАСТЬ IV

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

●

Вторая половина XIX в. в истории химии была представлена блестящей плеядой прославленных химиков-органиков. Их выдающиеся исследования сыграли огромную роль в разработке синтеза различных классов органических веществ, в развитии и обосновании теории химического строения органических соединений.

Неорганический синтез явно «проигрывал» по сравнению с органическим. Тому были свои причины. Одна из них — слабая заинтересованность практики в расширении ассортимента неорганических материалов («традиционные» материалы издавна служили человеку, и, пока не созрели условия для смены механической обработки природного сырья его химической обработкой, трудно было надеяться на резкие сдвиги в создании целенаправленных поисках новых материалов). Вторая причина заключалась в слабости теоретического аппарата неорганической химии. Учение о молекуле внедрилось в неорганическую химию значительно позже, чем в органическую.

В трудах А. Лавуазье и Я. Берцелиуса учение об элементах и их соединениях получило обоснование на материале неорганической химии. Ее законы и теории в начале XIX в. легли в основу органической химии.

Но с 30-х годов XIX в. неорганическая химия начинает утрачивать свое ведущее положение, что было связано с отсутствием руководящего начала в открытии новых химических элементов и их соединений, обоснованных научных принципов систематизации большого многообразия неорганических веществ. После открытия периодического закона Д. И. Менделеевым и создания им периодической системы химических элементов неорганическая химия стала быстро догонять органическую химию. Этот путь развития неорганической химии мы и рассмотрим, выделив в нем центральную проблему — открытие и утверждение периодического закона.

ГЛАВА XV

ОТКРЫТИЕ И УТВЕРЖДЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Открытие периодического закона было подготовлено всем предшествующим развитием химии, главным образом развитием атомно-молекулярной теории и учения о химических элементах.

К концу 60-х годов XIX в. выявились следующие общие научные предпосылки открытия периодического закона: установлены близкие к современным атомные массы многих химических элементов; установлены «естественные группы» сходных элементов; развито учение об атомности (валентности) химических элементов; открыто сходство кристаллических форм (изоморфизм) различных химических элементов; разработано учение о химическом соединении, основанное на унитарных и молекулярных представлениях (см. схему на с. 260).

В 1858 г. С. Канницаро, используя метод определения плотности газообразного вещества для непосредственного установления его молекулярной массы, используя также удельные теплостойкости и изоморфизм, дал новую систему атомных масс для следующих элементов:

H=1	O=16	S=32	Se=80	Te=128	Cl=35,5
N(Az)=14	P=31	As=75	Sb=122	F=19	Br=80 I=127
C=12	Si=28	W=134	Mo=96	Li=7	Na=23
Ca=40	Fe=56	Cd=112	Sn=118	Mg=25	Mn=55
Ba=137	Ni=59	Co=59	Pb=207	Al=37,5	Zn=65,5
Sr=87,5					

Таблица С. Канницаро была далеко не полной, но в ней (за малым исключением, для Al и W) значения атомных масс элементов были точными. В 1862—1868 гг. Ш. А. Вюрц, Л. Мейер, Дж. Ньюлэндс, А. В. Вильямсон, У. Одлинг, Н. И. Лавров, А. В. Гофман опубликовали таблицы, содержащие новые атомные массы почти всех (51 из 63 известных в то время) химических элементов.

Д. И. Менделеев¹ с самого начала своей научной деятельности придерживался мнения, что между массой и химическими свойствами элементов должна существовать связь и что нужно искать зависимость индивидуальных свойств элементов

¹ Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) — русский ученый, родился в г. Тобольске, окончил Главный педагогический институт в Петербурге (1855), с 1865 по 1890 г. профессор Петербургского университета, с 1893 г. управляющий Главной палаты мер и весов. Был избран членом Лондонского королевского общества, Римской, Парижской, Берлинской академий наук, а также почетным членом многих научных обществ России, Западной Европы и Америки.

Главные направления исследований, подготовивших основу для открытия
периодического закона

Определение атомных масс химических элементов

Д. Дальтон (1803—1810) Я. Берцелиус (1814—1826) В. Реньо (1840-е годы) С. Канниццаро (1857—1858)

1869 г.
Периодический закон,
Д. И. Менделеев

Систематизация химических элементов

И. Деберейнер (1816, 1829) М. Петтенкофер (1850) Ж. Дюма (1851) Э. Ленсен (1857) А. Штреккер У. Одлинг (1857—1868) Дж. Ньюлендс (1863—1865) Л. Мейер (1864—1868)

Молекулярная теория, унитарная система, изучение форм соединений
химических элементов

А. Авогадро (1811—1826) Ж. Дюма (1832—1840) Ш. Жерар (1840—1856) А. Вильямсон (1850—1853) Э. Франкляд (1852)

Изучение сходства кристаллических форм (изоморфизм) соединений
различных химических элементов

Р. Гаюн (1801) Э. Митчеллих (1819) Я. Берцелиус (1820—1826) Г. Розе (1849) К. Раммельсберг (1852)

от их атомных масс. Это в известной мере выразилось уже в его ранних работах, посвященных изучению отношений между кристаллической формой и химическим составом различных веществ (работа по изоморфизму, 1855—1856; «Удельные объемы», 1856), а также в работах, посвященных изучению форм химических соединений (1861—1863).

В 1868 г. Д. И. Менделеев начал писать «Основы химии», о которых впоследствии сказал: «Тут много самостоятельного в мелочах, а главное — периодичность элементов, найденная именно при обработке Основ химии»¹. В конце 1868 г. и в самом начале 1869 г. во втором и третьем выпусках «Основ химии» Д. И. Менделеев описал свойства элемен-



Д. И. Менделеев.

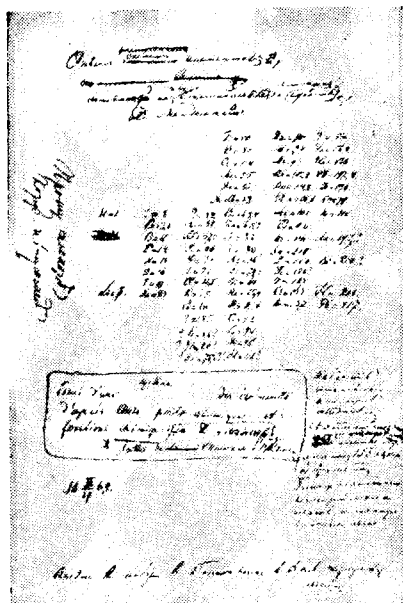
тов группы галогенов (фтор=19, хлор=35,5, бром=80, иод=127) и группы щелочных металлов (литий=7, натрий=23, калий=39,1, рубидий=85,4, цезий=133). 17 февраля 1869 г. Д. И. Менделееву пришла мысль сравнить и сопоставить несходные элементы хлор и калий не только по величине их атомности, равной 1, но и по величине их атомной массы ($\text{Cl}=35,5$; $\text{K}=39$).

Сопоставление двух групп элементов (галогенов и щелочных металлов), столь различных по химическим свойствам, показало, что по значению атомных масс и валентности их можно сблизить в системе элементов:

	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137

Это сопоставление легло в основу таблицы элементов, которую Д. И. Менделеев 17 февраля 1869 г. стал составлять из 64 известных тогда химических элементов. Сопоставление разных групп элементов по значению их атомных масс привело Д. И. Менделеева к открытию закона в форме составления «Опыта системы элементов», четко выявившего периодическую зависимость свойств элементов от величины их атомной массы

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 684.



«Опыт системы элементов»
(черновой набросок).

(через 7 элементов повторяется та же последовательность в общих химических свойствах).

1 марта 1869 г. Д. И. Менделеев разослал русским и иностранным химикам на отдельном листке «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». 6 марта 1869 г. на заседании Русского химического общества Н. А. Меншуткин от имени Д. И. Менделеева сделал сообщение о соотношении свойств и атомной массы элементов, основное содержание которого заключалось в следующем:

1. Элементы, расположенные по величине их атомной массы, представляют явственную периодичность свойств.

2. Сходные по химическим свойствам элементы имеют или

близкие атомные массы (Pt, Ir, Os), или последовательно поднообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs).

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомной массы соответствует их так называемой валентности.

4. Распространенные в природе элементы имеют малую атомную массу, а все элементы с малыми атомными массами характеризуются резко выраженными свойствами, поэтому они являются типическими элементами.

5. Величина атомной массы определяет характер элемента.

6. Нужно ждать открытия еще многих неизвестных элементов, например сходных с Al и Si с атомной массой 65—75.

7. Величина атомной массы элемента иногда может быть исправлена, если знать аналоги данного элемента.

8. Некоторые аналоги элементов открываются по величине массы их атома¹.

Вся периодическая «законность», как отмечал Д. И. Менделеев, выражена в этих положениях. Основное из них заключалось в том, что физические и химические свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомной

¹ Статья Д. И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов» была опубликована в мае 1869 г. в только что организованном «Журнале Русского химического общества» (т. 1, с. 60—77). См. кн.: Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 10—31.

	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.
Высший окисель, образующий соли:	R^2O	R^2O или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2
Ряд 1	$H=1$ $H^2O, NH_4Cl, H^2N, H^+C_2O_4, ROH.$			RH^4
Ряд 2	$Li=7$ (Типический) $LiCl, LiOH, Li^+O, LiX, Li^+CO_2$	$Be=9,4$ $BeCl_2, BeO, Be^2Al^2Si^2O_2$	$B=11$ $BCl_3, B^2O_3, BN, B^2Na^2O_3, BF_3$	$C=12$ $CH_4, C^2H^2, CO, CO_2, CO^2M$
Ряд 3	$Na=23$ $NaCl, NaOH, Na^2O, Na^2SO_3, Na^2CO_3$	$Mg=24$ $MgCl_2, MgO, MgCO_2, MgSO_4, MgNH_4PO_4$	$Al=27,3$ $Al^2Cl_3, Al^2O_3, KAIS^2O_3 \cdot 12H^2O.$	$Si=28$ $SiH_4, SiCl_4, SiH^2F^2, KAIS^2O_3, SiO_2$
Ряд 4	$K=39$ $KCl, KOH, K^2O, KNO_3, K^2PtCl_6, K^2SiF_6$	$Ca=40$ $CaSO_4, CaO, CaCO_2, CaCl_2, CaO, CaCO_2$	$244=Eb?$	$Ti=48(50?)$ $TiCl_4, TiO_2, Ti^2O_3, FeTiO_3, TiSO_4$
Ряд 5	$Cu=63$ CuX, CuX^2	$Zn=65$ $ZnCl_2, ZnO, ZnCO_2, ZnSO_4, ZnEt_4^{2*}$	$768=El?$	$??2=Es?$ $??H, EsO^2?$
Ряд 6	$Rb=85$ $RbCl, RbOH, Rb^2PtCl_6$	$Sr=87$ $SrCl_2, SrO, SrH^2O^2, SrSO_4, SrCO_2$	$Yt=88?$ $?Yt^2O_3, VtX^2?$	$Zr=90$ $ZrCl_4, ZrO_2, Zr^2X^4.$
Ряд 7	$Ag=108$ $AgX, AgCl^2$	$Cd=112$ $CdCl_2, CdO, CdS, CdSO_4$	$In=113$ $InCl_3, In^2O_3$	$Sn=118$ $SnCl_4, SnCl_2, SnO_2, SnX^2, SnNa^2O^2$
Ряд 8	$Cs=133$ $CsCl, CsOH, Cs^2PtCl_6$	$Ba=137$ $BaCl_2, BaH^2O^2, BaO, BaSO_4, BaSiF_6$	$Di=138?$ $?Di^2O_3, DiX^2?$	$Ce=140(138?)$ $CeCl_3, Ce^2O_3, CeO_2, CeX^3, CeX^2, CeK^2X^3$
Ряд 9	153	158	160	162
Ряд 10	175	177	$Er=178?$ $?Er^2O_3, ErX^2?$	$La=180?$ $?LaO_2, LaX^2?$
Ряд 11	$Au=197$ AuX, AuX^2	$Hg=200$ $HgCl_2, HgCl, Hg^2O^2, HgO^2, HgX^2, HgO$	$Tl=204$ $TlCl_3, Tl^2O, Tl^2O^2, Tl^2SO_4, TlCl^2$	$Pb=207$ $PbCl_2, PbO, PbO_2, PbEt^2, PbSO_4, PbK^2O^2$
Ряд 12	220	225	227	$Th=231$ $ThCl_4, ThO_2, ThX^4, Th(SO_4)^2$

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (1873).

Таким образом, в 1870 г. структура периодической системы приобрела наиболее совершенную форму (так называемая короткая таблица). С этого момента периодический закон и периодическая система становятся мощным «инструментом» в предсказании еще не открытых элементов.

Для журнала Немецкого химического общества В. Ю. Рихтер написал большой реферат, в котором сообщил о том, что Д. И. Менделеев предсказал некоторые еще неизвестные элементы (экабор, экаалюминий и экасилиций), а также исправил атомные массы урана на 240 (120), тория — на 232 (116), церия — на 138 (92), индия — на 113 (75,6). Эти сведения появились на страницах «Berichte» в декабре 1870 г.¹

¹ Berichte, 1870, Bd. 3, S. 990—992; см.: Менделеев Д. И. Научный архив, т. 1. Периодический закон. М., 1953, с. 188—191, 198.

Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII (переход к I).		
R ² O ⁴	R ² O ⁴ или RO ³	R ² O ⁷	R ² O ⁴ или RO ⁴		
RH ³	RH ²	RH	I—I HX		
N=14 H ³ NH ⁴ Cl, N ² O ₄ NO, NO ² , M, CNM.	O=16 OH ² O ² C, O ² O ² OM ² O ² R, HOH.	F=19 FH, BF ³ , SiF ⁴ CaF ² , KF, KHF ² .	<div>• Тело твердое, мало-растворимое в воде. ^ Тело газообразное или летучее. M=K, Ag... M²=Ca, Pb X=Cl, O, NO; OH, OM... X²=SO; CO², O, S....</div>		
P=31 PH ³ , PCl ³ , PCl ⁴ P ² O ³ , P ² O ⁵ , Ca ² P ² O ⁴ .	S=32 SH ² , SM ² , S ² M ² SO ² , SO ³ , X ² , Ba ² SO ⁴ .	Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl ² ClOH, ClO ⁴ H, AgCl.			
V=51 VOCl ³ , V ² O ⁵ , VO ² Pb ² V ² O ⁴ , VO ³ .	Cr=52 CrCl ³ , CrCl ² , Cr ² O ³ CrO ² , K ² CrO ⁴ , Cr ² O ³ , Cl ² .	Mn=55 MnK ² O ⁴ , MnK ² O ⁴ MnCl ² , MnO ² , MnO ² .	Fe=56 FeK ² O ⁴ , FeS ² FeO ² , Fe ² O ³ FeK ² Cy ⁴ .	Co=59 CoX ³ , CoX ² CoX ² , 5NH ³ CoK ² Cy ⁴ .	Ni=59 NiX ³ , NiO ² NiSO ⁴ , 6H ² O NiK ² Cy ⁴ .
As=75 AsH ³ , AsCl ³ , As ² O ⁴ As ² O ⁴ , As ² S ³ .	Se=78 SeH ² , SeO ² , SeO ² SeM ² , SeM ² O ⁴ .	Br=80 BrH, BrM, BrO ⁴ M, BrAg.	Ru=104 RuO ⁴ , RuCl ⁴ RuO ² , RuCl ³ RuK ² Cy ⁴ .	Rh=104 RhCl ³ , RhCl ³ Rh ² O ² , RhX ³ RhK ² Cy ⁴ .	Pd=106 PdH, PdO ² PdJ ² , PdCl ² PdK ² Cy ⁴ .
Nb=94 NbCl ³ , Nb ² O ⁵ Nb ² O ⁵ , NbO ² K ² F ² .	Mo=96 MoCl ³ , MoS ² , MoO ² M ² MoO ⁴ , nMoO ³ .	100	Ag=108 AgNO ³ , AgX AgCl ² , Ag ² O ² AgKCy ² .		
Sb=122 SbH ³ , SbCl ³ , Sb ² O ³ Sb ² O ³ , Sb ² S ³ , SbOX.	Te=125(128) TeH ⁴ , TeCl ⁴ , TeO ² TeO ⁴ M ² , TeM ² .	J=127 JH, JAg, JHO ² JHO ² , HgJ ² , KJ.			
142	146	148	150	151	152
164	166	168			
Ta=182 TaCl ³ , Ta ² O ⁵ TaK ² F ² .	W=184 WCl ⁴ , WCl ³ , WO ² K ² WO ⁴ , nWO ³ .	190	Os=193 OsO ⁴ , OsH ² O ⁴ OsCl ³ , OsCl ² OsK ² Cy ⁴ .	Ir=195 K ² IrCl ³ , IrCl ³ IrCl ³ , Ir ² O ² IrK ² Cy ⁴ .	Pt=197 PtCl ³ , PtO ² PtCl ³ , PtK ² X ⁴ PtK ² Cy ⁴ .
Bi=208 BiCl ³ , Bi ² O ³ , Bi ² O ³ , H ² BiX ³ , BiOX, BiNO ² (HO).	210	212	Au=197 AuCl ³ , AuCl Au ² O ² , Au ² O ² AuKCy ² .		
235	U=240 UCl ³ , UO ² , UO ² X ³ UO ² M ² O ² .	245	246	248	249
250					

В июле 1871 г. Д. И. Менделеев закончил итоговую статью «Периодическая законность химических элементов»¹, в которой были рассмотрены следующие важнейшие направления развития учения о периодичности: 1) сущность закона периодичности; 2) применение закона периодичности к систематике элементов; 3) применение закона периодичности к определению атомных масс малоисследованных элементов; 4) применение закона периодичности к определению свойств еще не открытых элементов; 5) применение закона периодичности к исправлению атомных масс; 6) применение закона периодичности к дополнению сведений о формах химических соединений. В этой статье Д. И. Менделеев впервые дал четкую формулировку пе-

¹ Менделеев Д. И. Новые материалы по истории открытия периодического закона. М.—Л., 1950, с. 19—83.

риодического закона: «...свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»¹.

Для третьего издания «Основ химии» (СПб., 1877) Д. И. Менделеев написал главу «Сходство элементов и их система», в которой впервые систематически изложил основные положения учения о периодичности.

ИСПРАВЛЕНИЕ АТОМНЫХ МАСС ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. Менделеев был настолько уверен в справедливости открытого им закона, что на основе его исправил атомные массы девяти элементов, которые нарушали периодичность в изменении различных свойств². В 1870 г. на основе работ И. В. Авдеева³ Д. И. Менделеев принял атомную массу бериллия равной 9,4 (вместо 14). Он поместил $\text{Be}=9,4$ в ряду типических элементов во второй группе между $\text{Li}=7$ и $\text{B}=11$.

В 1881 г. Б. Браунер⁴ показал, что главные химические и физические свойства бериллия и его соединений составляют периодическую функцию атомной массы $\text{Be}=9,1$, а не $\text{Be}=13,6$, как утверждали многие химики того времени. Под влиянием работ Б. Браунера шведские химики Л. Ф. Нильсон и О. Петерсон в 1884 г. определили плотность паров хлорида бериллия и пришли к выводу, что его формула BeCl_2 . 17 апреля 1884 г. Л. Ф. Нильсон писал Д. И. Менделееву: «...из найденной плотности следует, что бериллий должен занять место в системе, как это и было Вами указано. Соответственно $\text{Be}=9,1$ »⁵.

«Я считаю эту победу взгляда Авдеева имеющей для истории периодического закона не меньшее значение, чем открытие скандия...»⁶, — писал Д. И. Менделеев.

До 1870 г. атомная масса урана принималась равной 120. Д. И. Менделеев принял удвоенную атомную массу урана ($U=240$), что впоследствии подтвердилось исследованиями Г. Роско и К. Циммермана. В 1881 г. К. Циммерман определил плотность паров UBr_4 и UCl_4 и полностью подтвердил предсказанную Д. И. Менделеевым атомную массу урана (240).

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 111.

² Более подробно см.: Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. II. Атомные веса и периодичность. М., 1978.

³ Иван Васильевич Авдеев (1818—1865) — русский химик, окончил Институт корпуса горных инженеров (1836), ученик Г. И. Гесса. В работе «О глинии и его соединениях» (1842) дал точные химические анализы соединений бериллия: BeSO_4 , BeCl_2 , $2\text{KF}_2 \cdot \text{BeF}_2$. Доказал, что оксид бериллия имеет формулу BeO .

⁴ Богуслав Браунер (1855—1935) — чешский химик, с 1880 г. доцент, а с 1897 г. профессор Пражского университета.

⁵ Цит. по кн.: Волкова Т. В. Укрепителя периодического закона. — Успехи химии, 1944, т. 13, вып. 4, с. 324.

⁶ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 228.

В 1871 г. Д. И. Менделеев изменил атомную массу индия (вместо 75,6 он принял 113,4). Атомную массу церия, равную 92, он исправил на 138, а затем на 140. Б. Браунер в 1885 г. экспериментально установил, что атомная масса церия равна 140,24. Для теллура Д. И. Менделеев принял первоначально атомную массу, равную 128, установленную еще Я. Берцелиусом. Но, помещая его между сурьмой и иодом с атомными массами 120 и 127, Д. И. Менделеев поставил возле цифры 128 вопросительный знак. Этот вопрос был снят только после многолетних исследований Б. Браунера, который определил, что атомная масса теллура равна 127,5.

Атомную массу тория Д. И. Менделеев изменил с 174 на 231, иттрия — с 92 на 88. В 1883 г. П. Клеве определил, что атомная масса иттрия равна 89. Атомную массу титана Д. И. Менделеев принял равной 48 (вместо 50). В 1885 г. Т. Е. Торп экспериментально установил: $Ti=48,1$.

ОТКРЫТИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРЕДСКАЗАННЫХ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ

В 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «Без периодического закона мы не имели никаких поводов предсказывать свойства неизвестных элементов, даже не могли судить о недостатке или отсутствии тех или других из них. Открытие элементов было делом одного наблюдения... Закон периодичности открывает в этом последнем отношении новый путь»¹. Уже в первой публикации об открытии периодического закона (1869) Д. И. Менделеев предсказал четыре неизвестных элемента с атомными массами $?=45$ (будущий скандий), $?=68$ (будущий галлий), $?=70$ (будущий германий) и $?=180$ (будущий гафний).

ГАЛЛИЙ

В 1870 г. в статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» Д. И. Менделеев писал, что отсутствующий в системе элемент $?=68$ можно назвать «экаалюминием», т. е. первым, следующим за алюминием, и обозначить символом Ea. «...занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в водном кали, ... удельный вес его в металлическом состоянии будет близок к 6,0. Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большею летучестью, чем алюминий, а потому можно надеять-

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 149—150.

ся, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому как открыты следующие за ним индий и таллий»¹.

Это предсказание блестяще подтвердилось через пять лет.

В 1875 г. был открыт первый элемент из предсказанных Д. И. Менделеевым. 27 августа 1875 г. П. Э. Лекок де Буабодран² обнаружил в спектре цинковой обманки из Пиренеев яркую фиолетовую линию, не принадлежащую ни одному из известных элементов. Очищая цинковую обманку и наблюдая фиолетовую линию, которая становилась все более интенсивной, П. Лекок де Буабодран получил новый элемент, названный в честь родины ученого галлием.

В конце августа 1875 г. Лекок де Буабодран прислал в Парижскую Академию наук на имя А. Вюрца запечатанный конверт с сообщением об открытии нового химического элемента. Это известие было опубликовано 20 сентября 1875 г. в «Докладах Парижской Академии наук» под заглавием «Химический и спектроскопический характер нового металла — галлия, открытого в цинковой обманке из рудника Пьеррфитта в долине Аржелэ (Пиренеи)»³.

В конце октября 1875 г. с сообщением П. Лекок де Буабодрана ознакомился Д. И. Менделеев. Он сразу же увидел, что галлий — это предсказанный им экаалюминий. Д. И. Менделеев доложил об этом на заседании Русского химического общества (ноябрь 1875 г.). В «Доклады Парижской Академии наук» он послал заметку «По поводу открытия галлия», которая была опубликована 22 ноября 1875 г. Ученый сопоставил свойства экаалюминия, предсказанного им, и свойства галлия, описанные П. Лекок де Буабодраном. «Свойства экаалюминия, согласно периодическому закону, должны быть следующие. Его атомный вес будет $EI=68$; его окись будет иметь формулу $EI^2O^3 \dots$ »⁴. Д. И. Менделеев указал, что плотность галлия (т. е. экаалюминия) должна быть равна не 4,7, как это определил П. Лекок де Буабодран, а 5,9.

В сентябре 1876 г. П. Лекок де Буабодран повторил опыты: очистил металл от примесей натрия и нашел плотность его равной 5,94 (по современным данным: 5,91), а атомную массу равной 69,9 (по современным данным: 69,72). «Я полагаю, — писал он, — что нет необходимости настаивать на исключительной важности подтверждения теоретических взглядов Д. Менделеева относительно плотности нового элемента»⁵. В третьем

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 92.

² Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912) — французский химик, один из укрепителей периодического закона, автор многочисленных работ, посвященных изучению минералов с помощью спектрального анализа.

³ Lecoq de Boisbaudran P. — Compt. rend., 1875, v. 81, p. 493.

⁴ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 201.

⁵ Цит. по кн.: Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. Неизвестные элементы. М., 1977, с. 37.

издании «Основ химии» (1877) впервые в периодической системе химических элементов вместо прежнего «?68» стоит «Ca 68». «Признаюсь, — писал Д. И. Менделеев в мае 1880 г., — что я не думал видеть в течение моей жизни такого блистательного доказательства периодического закона, какое доставило это открытие г. Лекок де Буабодрана»¹. Открытие галлия было первым толчком к всеобщему признанию периодического закона.

СКАНДИИ

В 1870 г. Д. И. Менделеев предсказывает свойства элемента Еб — экабора с атомной массой 44. Удельная масса этого металла должна быть близка к 3,0, его оксид R_2O_3 должен быть основанием, соли должны быть бесцветны.

12 марта 1879 г. Л. Нильсон² опубликовал статью «О скандии — новом редком металле»³. Исследуя минералы гадолинит и евксенит, Л. Нильсон выделил из них неизвестную землю, анализ которой привел к открытию нового химического элемента. Идентичность его с экабором была установлена П. Клеве в августе 1879 г. 19 августа 1879 г. П. Клеве писал Д. И. Менделееву: «Ваш элемент экабор найден. Это скандий, открытый Нильсоном весной 1879 г.»⁴.

В статье «Об атомном весе и некоторых характерных солях скандия» (1880) Л. Нильсон привел следующие данные: атомная масса скандия 44, а формула оксида Sc_2O_3 . Он писал: «Следовательно, не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются самым наглядным образом умозаключения русского химика, позволившие не только предвидеть существование названного простого вещества, но и наперед вывести его важнейшие свойства»⁵.

ГЕРМАНИИ

В 1869—1871 гг. Д. И. Менделеев подробнее, чем для других элементов, предсказал свойства экасилиция и соединений, которые он образует. Атомная масса экасилиция (Es) 72, удельная масса 5,5, его оксид EsO_2 с удельной массой 4,7, соль $EsCl_4$; Es будет давать металлоорганические соединения. К открытию экасилиция Д. И. Менделеев проявлял повышенный

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 401.

² Ларс Фредерик Нильсон (1840—1899) — шведский химик, с 1878 г. профессор университета в Упсале, один из укрепителей периодического закона, автор работ, посвященных изучению свойств различных элементов (бериллия, редкоземельных элементов).

³ Nilson L. — Compt. rend., 1879. v. 89, p. 645.

⁴ Цит. по кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. М., 1976, с. 57.

⁵ Nilson L. F. — Ber., 1880, Bd. 13, S. 1439.

интерес, потому что этот элемент занимает особое положение в системе — как элемент с двойственной природой.

Первое сообщение об открытии в минерале аргиродите нового элемента — германия К. Винклер¹ сделал 6 февраля 1886 г. Первоначально он думал, что открытый им элемент — металлоид, стоящий близко к мышьяку и сурьме. Это заблуждение смог разъяснить профессор химии в Блеславле В. Ф. Рихтер, который 25 февраля 1886 г. сообщил К. Винклеру, что «германий, название которого Вы должны сохранить как фактический его отец есть предсказанный Менделеевым элемент экасилиций, Es=73, наинизший гомолог олова, стоящий в первом большом периоде между Ga(69,8) и As(79,9)... Экасилиций — элемент, которого мы ждем с величайшим напряжением, и во всяком случае ближайшее исследование германия явится самым определенным *experimentum crucis* для периодической системы»².

Дальнейшие исследования убедили К. Винклера, что открытый им элемент — германий — тождествен экасилицию. В 1888 г. К. Винклер опубликовал статью, в которой подробно описал свойства нового элемента и его соединений.

Немецкий ученый писал: «Не подлежит больше никакому сомнению, что новый элемент есть не что иное, как предсказанный Менделеевым за пятнадцать лет до этого экасилиций. Едва ли может быть дано более убедительное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем воплощение бывшего до сих пор гипотетическим экасилиция, и оно представляет собой поистине нечто большее, чем простое подтверждение смело выдвинутой теории, — оно означает выдающееся расширение химического поля зрения, могучий шаг в области познания»³.

В 1889 г. в пятом издании «Основ химии» Д. И. Менделеев писал: «Я не думал, что доживу до оправдания этого следствия периодического закона, но действительность ответила иначе. Описаны были три элемента: экабор, экаалюминий и экасилиций, и вот теперь, когда не прошло еще 20 лет с тех пор (1869), я имею величайшую радость видеть их открытыми»⁴.

Кроме экабора, экасилиция и экаалюминия, Д. И. Менделеев оставил свободные места в своей системе для элементов с атомной массой 180 (двизиркония — аналога титана и циркония)

¹ Клеменс Александр Винклер (1838—1904) — немецкий химик; 1873—1902 гг. — профессор Горной академии во Фрейберге, один из укрепителей периодического закона.

² Цит. по ст.: Лисснер А. Связи Д. И. Менделеева с Горной академией во Фрейберге. — Вопросы истории естествознания и техники, 1957, вып. 5, с. 51.

³ Цит. по кн.: Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. Неизвестные элементы. М., 1977, с. 94.

⁴ Менделеев Д. И. Избр. соч., 1934, т. 2, с. 323.

и 187. В 1923 г. Д. Костер и Г. Хевеши открыли новый элемент — гафний с атомной массой 178,5, а в 1927 г. был открыт рений с атомной массой 187 (В. Ноддак и И. Такке). В 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «...можно ждать еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III группам. Они должны обладать атомным весом около 210—230... Первый будет сходен с цезием, второй — с барием»¹. Сходный с цезием франций был обнаружен в 1939 г., а элемент, похожий на барий, — радий открыт в 1898 г.²

ОТКРЫТИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

«Мир химических процессов, — писал К. Винклер в 1897 г., — подобен театральным подмосткам, на которых непрерывно разыгрывается сцена за сценой. Действующими лицами являются в них элементы. Каждому из элементов назначена своя особенная роль, иногда роль статиста, иногда роль одного из главных действующих лиц»³.

Говоря об успехах в открытии новых химических элементов и роли при этом периодического закона, К. Винклер отмечал особое «доказательство прогресса человеческой проницательности... в тех выводах из периодического закона Менделеева, на основании которых было предсказано открытие многих элементов с заблаговременно притом предсказанными свойствами... С установлением периодической системы знание сделало значительный шаг в сторону света.

В течение всего каких-нибудь пятнадцати лет все предсказания русского исследователя исполнились, и на до тех пор пустых местах системы стали новые элементы с заранее точно вычисленными свойствами. Чего же другого можно было теперь ожидать при дальнейшем развитии науки, как не открытия экакадмия и экамарганца, вообще одного из тех экаэлементов, которые по атомному весу должны бы были занять места, еще остающиеся пустыми в естественной системе элементов?

Тем поразительнее действовало на химиков недавнее открытие аргона и гелия, которые вовсе не оправдали этих ожиданий и даже вообще не допускают никакой связи с периодической системой»⁴.

АРГОН

Осенью 1892 г. при определении массы чистого азота английский физик лорд Д. Рэлей установил, что 1 л азота из

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 100.

² После открытия технеция (1937), астата (1940) и прометия (1947) все клетки в периодической системе от водорода до урана были заполнены.

³ Винклер К. Открытие новых элементов за последние двадцать пять лет. — ЖРФХО, 1897, т. 29, вып. 3, отд. II, с. 75.

⁴ Там же, с. 73, 75.



В. Рамзай.

воздуха весит 1,2572 г, а 1 л азота из химического соединения весит лишь 1,2505 г. Для выяснения причин получающейся разницы (0,0067 г) Д. Рэлей и В. Рамзай¹ тщательно исследовали атмосферный воздух, результатом чего и было открытие (4 августа 1894 г.) нового, более тяжелого, чем азот и кислород, газа. Этот газ оказался химически недействительным.

В самом начале 1895 г. была опубликована статья Д. Рэрея и В. Рамзая «Аргон — новая составная часть атмосферы»². Авторы установили, что новый элемент является одноатомным инертным газом с атомной массой 40; плотность его была равна 19,9 г/см³.

Казалось бы, почти все данные говорили об открытии нового элемента. Но некоторые факты все-таки вызывали сомнение. Одним из главных препятствий в признании аргона химическим элементом был психологический барьер, который надо было преодолеть. Все слишком свыклись с мыслью, что состав атмосферного воздуха хорошо изучен, поэтому вряд ли в нем можно найти новый элемент. Почти ни одному из первооткрывателей химических элементов не пришлось столкнуться с такими трудностями, с какими столкнулись Д. Рэлей и В. Рамзай. Ведь перед ними оказался необычный элемент — первый из всех известных химических элементов, обладающий уникальным свойством — абсолютной химической инертностью³. Было также совершенно непонятно, почему аргон одноатомен. Атомная масса нового элемента оказалась равной 40, в то время как у другого известного элемента — кальция атомная масса также была равна 40. Как и где исходя из этих данных искать для нового элемента место в периодической системе?

¹ Вильям Рамзай (1852—1916) — английский химик, с 1880 г. профессор Бристольского университета, с 1887 г. — университетского колледжа в Лондоне, лауреат Нобелевской премии (1904).

² См.: Rayleigh D., Ramsay W. Argon: a New Constituent of the Atmosphere. — Phil. Trans., 1895, Ser. A, vol. 186, p. 187.

³ Д. И. Менделеев первоначально придерживался мнения, что аргон — это полимеризованный азот N₃, так относящийся к обычному азоту N₂, как озон O₃ относится к обыкновенному кислороду.

Более точное определение атомной массы аргона дало 39,8, затем 39,9. Следовательно, рассуждал В. Рамзай, его можно поставить между хлором и калием. Но у калия атомная масса 39,1, т. е. опять наблюдалась аномалия, которая долгое время не находила себе объяснения¹ и мучила В. Рамзая, верившего в периодический закон как в фундаментальный закон природы.

ГЕЛИЙ

История открытия гелия начинается с событий 1859 г., когда Р. Бунзен и Г. Кирхгоф разработали новый метод исследования — спектральный анализ, с помощью которого уже вскоре удалось открыть ряд новых элементов.

Р. Бунзен и Г. Кирхгоф установили, что каждый химический элемент имеет свой характерный спектр, являющийся как бы паспортом, по которому можно идентифицировать изучаемое вещество. Уже в 1861 г. они впервые использовали новый метод для спектрального химического анализа состава солнечной атмосферы и таким образом проложили дорогу к созданию спектроскопической астрономии. Первые практические результаты нового метода были получены самими его изобретателями еще в 1860 и 1861 гг., когда им удалось открыть два новых элемента: цезий и рубидий. Впоследствии метод спектрального анализа оказал неоценимую услугу при обнаружении и идентификации многих других, как простых, так и сложных, веществ.

В 1868 г. французский астроном П. Жансен и английский астрофизик Н. Локьер независимо друг от друга сделали наблюдения, которые привели их к открытию гелия на Солнце. В августе этого же года П. Жансен, находясь в Индии в составе экспедиции по наблюдению полного солнечного затмения, при анализе полученной им спектрограммы солнечной короны обнаружил яркую желтую линию, которая не совпадала с известными фраунгоферовыми линиями D_1 и D_2 , характерными для натрия. Все попытки воспроизвести эту линию (позже она была названа линией D_3) в лабораторных условиях и приписать происхождение указанной линии водороду не привели к успеху, так как в спектре водорода линия D_3 не наблюдалась.

¹ Как было установлено впоследствии, все благородные газы, за исключением гелия, имеют изотопы. Неон был первым нерадиоактивным элементом, для которого Дж. Дж. Томсон в 1913 г. установил существование изотопов с атомными массами 20 и 22. В 1920 г. Ф. Астон показал, что аргон состоит из двух изотопов с массовыми числами 40 и 36, а криптон из пяти изотопов с массовыми числами 80, 82, 83, 84, 86.

П. Жансен, по-видимому, первым отметил, что протуберанцы состоят из газов. Несколько позже В. Райс высказал мысль, что раскаленный газ, излучающий желтую линию D_3 , входит, как и водород, в состав солнечной атмосферы.

В октябре 1869 г. Н. Локьер совместно с профессором Манчестерского университета Э. Франкландом также наблюдал протуберанцы при дневном свете, используя специальный спектроскоп собственной конструкции. Так же как и П. Жансен, он убедился в существовании в солнечном спектре необычной яркой желтой линии и высказал предположение, что эта линия может быть приписана «некоему веществу, существующему при более высоких температурах, и более легкому, чем вещества, с ним смешанные». Несколько позже Н. Локьер уже более определенно заявил: «X — новый элемент, соответствующий линии «вблизи D», находится между водородом и магнием». Поскольку, однако, он не смог приписать происхождение загадочной линии какому-либо из известных на Земле элементов, он предположил, что в атмосфере Солнца присутствует неизвестный на Земле «солнечный» элемент гелий (от греческого $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$ — Солнце). Длина волны характерной для нового элемента спектральной линии, равная $5875,9 \text{ см}^{-1}$, была впоследствии подтверждена другими исследователями.

Долгое время было неясно, что собой представляет «солнечный элемент». Сам Н. Локьер склонялся к мысли, что гелий — это составная часть всех химических элементов, т. е. «первичная материя»¹. На протяжении почти четверти века после открытия гелий считался гипотетическим элементом, существование которого связывалось только с Солнцем.

В начале 90-х годов XIX в. заметно активизировались работы по изучению газов, выделяющихся из различных минералов. Исследователи сообщали о том, что при разложении геологических пород химическими методами выделяются газы, зачастую обладающие необычными свойствами.

1 февраля 1895 г. В. Рамзаю стали известны результаты опытов В. Гиллебранда, проведенных в 1890 г. в Геологическом институте США. Он нашел, что некоторые минералы, содержащие редкие элементы, например уран и торий, при нагревании или обработке кислотами выделяют какой-то инертный газ, который он принял за азот. «Доктор Гиллебранд сообщил мне потом при случае, — вспоминал В. Рамзай, — что хотя его газ в общих чертах давал спектр азота, но он и тогда еще заметил в нем новые, ему неизвестные линии; дальнейшим же исследованием этого предмета он не занялся, потому что его коллеги подтрунивали над его «новым элементом», а он был слишком робок, чтобы защищать его»².

¹ Кеезом В. Гелий. М., 1949, с. 14.

² Рамзай В. Благородные и радиоактивные газы. Одесса, 1909, с. 12.

В. Рамзай считал, что если этот неактивный газ вступает в какие-либо реакции, то наиболее вероятно образование его соединений с некоторыми редкими элементами. По его мнению, такие соединения можно было бы прежде всего получить при соответствующей химической обработке некоторых редких минералов, в частности клевеита.

Первые опыты с клевеитом В. Рамзай поручил своему ученику Д. Метьюзу, который при обработке минерала горячей серной кислотой наблюдал выделение газа, напоминающего по некоторым свойствам азот. Проведенный В. Рамзаем 14 марта 1895 г. спектральный анализ газа, образовавшегося при кипячении клевеита, неожиданно показал присутствие в его спектре яркой желтой линии, которую не дают ни азот, ни аргон. Спектр показывал яркую желтую линию, не совпадающую, но очень близкую к желтой линии натрия. В. Рамзай был озадачен и послал В. Круксу ампулу с газом, который он назвал криптоном. На следующее утро, 23 марта 1895 г., он получил телеграмму от Крукса такого содержания: «Криптон есть гелий, 587,59, приходите, чтобы убедиться в этом. Примите мои поздравления по случаю блестящего открытия»¹.

Так, открытие «земного» гелия стало свершившимся фактом. Оказалось, что гелий, подобно аргону, — химически инертный газ. Его молекула, так же как молекула аргона, одноатомна. В 1895 г. П. Клеве и В. Рамзай установили, что атом гелия в четыре раза тяжелее атома водорода, т. е. атомная масса гелия равна 4. После водорода это был самый легкий газ.

Развитие техники сжижения газов и методов фракционирования их смесей создало необходимые предпосылки для открытия других аналогов аргона. В 1898 г. В. Рамзай и М. Траверс изолировали криптон (из тяжелой фракции воздуха), неон (летучая фракция жидкого азота) и ксенон (низкотемпературная фракция жидкого воздуха).

Открытие аргона и его аналогов явилось серьезным испытанием периодического закона. Ситуация сложилась так, что для новых элементов не оказалось свободных «мест» в таблице элементов. Нулевая валентность, одноатомность молекул новых элементов вызывали большие затруднения в размещении инертных газов в периодической системе. Некоторым ученым (Р. Назини, А. Пиччини, Б. Браунеру) казалось «бесполезными» усилиями попытку применить к аргону и другим недеятельным элементам периодический закон, так как элементы эти лишены самого основного свойства, на котором построена вся система, — способности давать соединения, и не могут встать в такую классификацию, где основанием всего является именно

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М., 1971, с. 113.

форма соединения «элементов»¹. Они считали даже, что новые элементы низвергают периодический закон, так как периодическая система не может вместить их в себя даже по своему определению элемента, данному Д. И. Менделеевым: «Элемент — та вещественная составная часть простого или сложного тела, которая обуславливает его физические и химические свойства».

Иного мнения придерживались В. Рамзай и Д. Рэлей, которые полагали, что «если аргон представляет собой элементарное вещество, то с полным правом можно усомниться в полноте периодической системы элементов; не менее сомнительно, чтобы не могли существовать элементы, которых нельзя поместить среди тех, из коих она (система) состоит»². Авторы считали, что аргон можно поместить в VIII группу после хлора, ибо его физические свойства достаточно хорошо отвечают тем, которые можно предсказать для элемента, стоящего на указанном месте. 25 февраля 1895 г. В. Рамзай, сообщив Д. И. Менделееву об открытии им аргона, писал, что «периодическая классификация совершенно отвечает его (аргона) атомному весу, и даже он дает новое доказательство закона периодичности»³.

«Сопоставление атомных весов аргоновых элементов с атомным весом галоидов и щелочных металлов, — писал Д. И. Менделеев, — словесно сообщил мне 19 марта 1900 года проф. Рамзай в Берлине, а потом напечатал об этом в «Philosophical Transactions». Для него это было весьма важно как утверждение положения вновь открытых элементов среди других известных, а для меня — как новое блистательное утверждение общности периодического закона. С своей стороны я молчал, когда мне не раз выставляли аргоновые элементы как укор периодической системе, потому что я поджидал, что скоро обратное всем будет видимо»⁴. После некоторых сомнений и колебаний относительно природы аргона и его аналогов Д. И. Менделеев признал, что новые элементы теперь «стали всем доступными газами», однако «чуждыми химических сновок»⁵.

В статье «Аргон и его спутники»⁶, опубликованной в 1900 г., В. Рамзай и М. Траверс уже определенно заявляли, что инерт-

¹ Пиччини А. Периодическая система элементов Менделеева и новые составные части атмосферы. — ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 4, отд. II, с. 29, 86.

² Там же, с. 80.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 468.

⁴ Там же, с. 492.

⁵ Там же, с. 499.

⁶ См. русский перевод: Рамзай В., Траверс М. Аргон и его спутники. — ЖРФХО, 1901, т. 33, вып. 1, отд. II.

ные газы образуют в периодической системе группу между галогенами и щелочными металлами:

H	1	He	4	Li	7	Be	9
F	19	Ne	20	Na	23	Mg	24
Cl	35,5	Ar	40	K	39	Ca	40
Br	80	Kr	82	Rb	85	Sr	87
I	127	Xe	128	Cs	133	Ba	137

В 1902 г. Д. И. Менделеев, как бы подводя итог исследованиям природы инертных газов, писал: «Если же аналоги аргона вовсе не дают соединений, то очевидно, что их нельзя включить ни в одну из групп ранее известных элементов, и для них должно открыться особую *группу — нулевую*, чем уже сразу выразится индифферентность этих элементов»¹. В 1903 г. вышло седьмое издание учебника «Основы химии» Д. И. Менделеева, где была помещена периодическая система, включающая нулевую группу инертных газов, после чего система приобрела еще более стройный и законченный вид. «Испытание было критическим, — писал Д. И. Менделеев, — как для периодической системы, так и для аналогов аргона. Оба новичка с блеском выдержали это испытание, т. е. атомные веса (по плотности), из опыта найденные для гелия и его аналогов, оказались прекрасно отвечающими периодической законности»². В настоящее время благородные газы на правах главной подгруппы помещаются в VIII группе периодической системы, т. е. как в свое время предлагал В. Рамзай.

ПРОБЛЕМА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В 1871 г. Д. И. Менделеев в письме к Э. Эрленмейеру писал: «Мой план долог, но я не боюсь длины. Хочу сперва проделать всякую штуку с редкими элементами, причем постараюсь поискать подтверждений для тех изменений в весах атомов, которые я предложил сперва для Ce, La, Di, потом для Yt, Er»³.

Изучением и размещением редкоземельных элементов в периодической системе Д. И. Менделеев занимался действительно долго — около 30 лет. Многое за это время выяснилось, однако проблема редкоземельных элементов оставалась и в 1906 г. «одной из труднейших задач, представляемых периодической законностью». В 1869 г., когда Д. И. Менделеев открыл периодический закон, было известно пять редкоземельных эле-

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 491.

² Там же. с. 490.

³ Менделеев Д. И. Научный архив, т. 1. Периодический закон. М., 1953, с. 707.

ментов: церий, лантан, тербий, эрбий, дидим¹, а также иттрий, тесно связанный с редкоземельными элементами.

В конце 1885 г. К. Ауэр фон Вельсбах в Вене изобрел газонакаливаемую лампу, в которой бунзеновское пламя накаливает добелла жаровую сетку, получаемую в виде зольного скелета из нитей, пропитанных солями редких металлов: церия, лантана, дидима, тория, циркония и др. Такая сетка при накаливании давала яркое свечение. В своем патенте К. Ауэр отметил, что смесь оксидов редких металлов проявляет особенно сильную способность к светоизлучению. Первоначально высказывались сомнения в практической ценности данного изобретения, так как оксиды названных металлов в то время демонстрировались в помещениях немногих химических лабораторий в качестве драгоценных редкостей и ценились на вес золота. Однако все же «ауэровский свет» в 90-х годах XIX в. осветил улицы Вены, Берлина и других столичных городов. Это является лучшим доказательством того, что практические потребности в данном изобретении заставляют «добывать из-под земли глубоко скрытые в ней клады».

В самом деле, редкие минералы: церит, монацит, из которых добывали незначительные количества редких земель, были открыты агентами Ауэровского общества в виде мощных золотисто-желтых монацитовых песков в золотоносных областях Бразилии, Австралии, Северной Америки и на Урале. Тысячи тонн монацитового песка стали поступать на заводы, где была налажена добыча «земель» редких металлов в больших количествах. Соли редких элементов группы церия, разделение которых составляло одну из труднейших задач для химиков-аналитиков, стали изготавливаться в чистом виде и поступать в продажу килограммами по сравнительно недорогой цене. Это позволило, с одной стороны, изготавливать многие тысячи ауэровских сеток, с другой — предоставить химикам ценный материал для дальнейшей разработки химии редкоземельных элементов. К 1901 г. редкоземельные элементы составляли группу из 13 элементов².

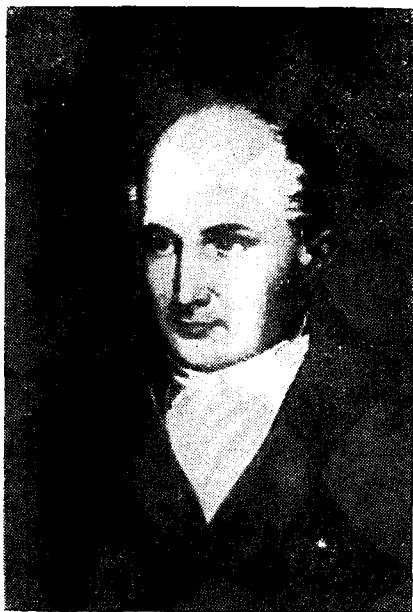
Большие трудности (порой они казались непреодолимыми) возникли при изучении и размещении редкоземельных элементов в периодической системе. Эти трудности были связаны с тем, что все эти элементы оказались трехвалентными. С изменением атомной массы от 140,1 (Ce) до 174,9 (Lu) химические свойства редкоземельных элементов менялись незначительно. Тем самым подрывалось основное положение периодического закона. Поэтому вопрос о том, как разместить столь сходные

¹ В 80-х годах XIX в. выяснилось, что дидим (Di) не элемент, а смесь редкоземельных элементов (неодима и празеодима).

² Последний из редкоземельных элементов — прометий (Pm) — был в 1945 г. искусственно получен с помощью ядерных реакций.

по своим свойствам редкоземельные элементы и где для них найти место в таблице, представлял особую трудность как для Д. И. Менделеева, так и для других ученых, которые занимались изучением «редкоземельного семейства».

Еще в 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «...в системе элементов ныне недостает как раз 17 элементов (т. е. целого двурядного периода), имеющих атомный вес от 138 до 182... В это пространство, однако, может быть, будут помещены хотя некоторые церитовые металлы, потому что, придав обыкновенной их окиси состав R^2O^3 или RO^2 , мы получим для их атома вес от 140 до 180»¹. Заполнить эти клетки периодической системы оказалось весьма трудно.



В. Прауг.

С 1878 по 1886 г. было «открыто» около пятидесяти «новых» редкоземельных элементов, а с 1892 по 1912 г. вновь объявили об открытии тридцати новых элементов, из которых действительно новыми оказались только два (европий и лютеций). По выражению крупного специалиста в области химии редкоземельных элементов Ж. Урбена, в результате этих «открытий» образовалось «воображаемое богатство», основанное на том, что здесь «ошибки преобладали, а истина в них тонула».

Сильное увлечение спектральным анализом и преувеличенные надежды на его мощную разрешающую силу привели к небольшим ошибкам и заблуждениям. Долгое время было совершенно неясно, сколько же редкоземельных элементов существует в действительности, каково их конечное число? Чтобы навести порядок в столь запутанном «хозяйстве», надо было разработать совершенные методы выделения и разделения редкоземельных элементов, что устранило бы сомнения в их индивидуальности. Нужно было определить также атомные массы известных редкоземельных элементов, начиная с лантана, церия и дидаима, определить формулы их высших оксидов.

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 99.

К выполнению этой программы исследований приступил в 1878 г. Б. Браунер. Он установил, что «лантан есть не $\text{La}=180$, но $\text{La}=138,3$ ». Синтезировав тетрафторид церия CeF_4 , Б. Браунер доказал, что наивысшая валентность церия равна четырем.

Новые данные, полученные при изучении редкоземельных элементов, вновь поставили вопрос, в каком порядке, не нарушая логики построения периодической системы, разместить в ней семейство редких земель. В 1902 г. в итоге своих исследований Б. Браунер¹ пришел к идее выделить все эти элементы в порядке увеличения атомных масс от 140 до 180 в совершенно особую, замкнутую интерпериодическую группу и поместить ее в одной большой клетке, расположенной в середине периодической системы, в восьмом ряду четвертой группы, между элементами этого ряда — церием и танталом.

Некоторые выводы Б. Браунера были, однако, спорными и гипотетичными. Ошибочным, как выяснилось в последующих работах, оказалось мнение ученого о четырехвалентности редкоземельных элементов; неверным оказалось и размещение их в четвертой группе периодической системы².

Б. Браунер не дал и не мог дать обоснования причин близкого сходства свойств редкоземельных элементов. Это объяснение появилось значительно позже.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ГИПОТЕЗА ПРАУТА

Английский физик К. Максвелл однажды сказал, что атомы производят впечатление «изготовленных» предметов. Химиков и физиков XIX в. долгое время интересовал вопрос: каков же исходный материал этих «предметов» и как они образовались в процессе эволюции материи? В известной мере на этот вопрос отвечала гипотеза В. Праута.

В 1815 г. В. Праут высказал гипотезу, согласно которой водород является первичной материей всех веществ и что многообразие элементов может быть объяснено различными сочетаниями атомов водорода. Он тем самым оспаривал основное качественное различие дальтоновских атомов. «Если взгляды, которые мы решились высказать, правильны, — писал В. Праут в 1816 г., — то мы почти можем считать первичную материю древних воплощенной в водороде... Я часто наблюдал близкое при-

¹ См.: Браунер Б. О положении редкоземельных элементов в периодической системе. — ЖРФХО, 1902, т. 34, с. 142.

² Еще в 1895 г. И. Ретгерс предложил все семейство редкоземельных элементов поместить в периодической системе в одну клетку в третьей группе таблицы. К выводу, что все семейство редкоземельных элементов нужно расположить около лантана, пришел также Р. Мейер (1912—1914).

Таблица 10. Атомные веса (массы) по В. Прауту (1815)

Название элемента	Атомный вес, если принять Н=1	Вес атома, 2 объема водорода при Н=1	Вес атома, считая кислород за 10	Вес атома, экспериментально определенный, считая кислород за 10
Водород	1	1	1,25	1,32
Углерод	6	6	7,5	7,54
Азот	14	14	17,5	17,54
Фосфор	14	14	17,5	17,4
Кислород	16	8	10	10
Сера	16	16	20	20
Кальций	20	20	25	23,46
Натрий	24	24	30	29,1
Железо	28	28	35	34,5
Цинк	32	32	40	41
Хлор	36	36	45	44,1
Калий	40	40	50	49,1
Барий	70	70	87,5	87
Иод	124	124	155	156,21

ближение многих весов атомов к целым числам»¹. Здесь приведена таблица атомных масс элементов, составленная В. Праутом в 1815 г. Атомные массы, как видно из первой графы таблицы, выражены целыми числами и являются кратными атомной массе водорода.

Редко какая-либо идея давала толчок такому оживленному и принципиальному обсуждению среди ученых, как гипотеза Праута. Она служила как бы «долгодействующим катализатором» исследований, посвященных определению точных атомных масс элементов. Речь шла о кардинальной проблеме. Если бы оказалось, что атомные массы элементов могли быть выражены целыми числами по отношению к водороду, то можно с уверенностью предположить, что элементы при всем своем различии образованы одной материей. Отсюда вытекал вывод о полном отсутствии самобытности химических элементов. Гипотеза Праута не объясняла причин возникновения индивидуальных свойств элементов. Выдвинув свою гипотезу, В. Праут уточнил, что его идея «не вполне новая». Действительно, в ней отразились представления древних ученых о существовании некоторой первичной материи. Кроме того, еще до В. Праута в 1812 г. Г. Дэви выдвинул идею, что протилом является атом водорода. Эту мысль Г. Дэви сформулировал так: «Мы ничего не знаем о подлинной природе элементов, но мы можем ее познавать из отношений свойств материи: водород есть вещество, которое близ-

¹ Праут В. Об отношении между удельными весами тел в их газообразном состоянии и весами их атомов. — Успехи химии, 1840, вып. 2—3, с. 288.

ко подходит к тому, что элементы могут быть образованы из него»¹.

Но иное отношение гипотеза Праута встретила со стороны Я. Берцелиуса, который считал, что гипотеза Праута находит сторонников главным образом потому, что «во время ее возникновения большое количество анализов еще не обладало такой точностью, что увеличение или уменьшение найденного числа до точного кратного атомного веса водорода лежало бы вне границ обычных ошибок опыта»².

Но некоторые данные, полученные самим Берцелиусом, хорошо согласовывались с гипотезой Праута. Например, вес атома кислорода был в 16 раз больше веса атома водорода, атомный вес серы и фосфора, по словам Берцелиуса, «находится с ней в точнейшем согласовании; первый больше атомного веса водорода в 32 раз, последний в 63 раза»³. Но другие опытные данные, в точности которых Берцелиус не сомневался, убедительно говорили о том, что многие элементы имеют атомные массы, заметно отличающиеся от целых кратных по отношению к водороду. Тем не менее и после Я. Берцелиуса гипотеза Праута стимулировала многие работы по определению атомных масс элементов. Проверкой гипотезы Праута занимался Ж. Б. Дюма.

В 60-е годы Ж. С. Стас⁴ поставил ряд опытов для определения точных атомных масс и показал, что они до и после реакции отличаются на число, не превышающее 0,002%, т. е. лежащее за пределами обычных ошибок опыта. Он предложил в 1860 г. перейти от водородного стандарта (т. е. $H=1$) к кислородному ($O=16$). По его определению, в новой шкале для водорода необходимо принять число 1,01. «В течение многих лет, — писал Ж. Стас, — я посвящал весь мой досуг разъяснению этой проблемы (отношение между атомными весами элементов. — Ю. С.). Я честно сознаюсь, что, предпринимая эти исследования, я был почти абсолютно уверен в точности принципа Праута»⁵. Однако в результате своих исследований Ж. Стас пришел к общему выводу: «Мы должны рассматривать закон Праута как чистую иллюзию и считать неразлагаемые тела нашей планеты различными индивидуальными, не находящимися ни в каких простых весовых отношениях друг к другу... Между числами,

¹ Цит. по ст.: Benfey O. T. Prout's Hypothesis. Selected Readings in the History of Chemistry. New York, 1965, p. 144.

² Цит. по ст.: Блох М. А. К истории гипотезы Праута. — Успехи химии, 1940, т. 9, вып. 2—3, с. 278.

³ Berzelius J. Jahresbericht, 1823, Jg. 2, S. 39; см. также: Флавицкий Ф. М. Очерк развития знания о химических элементах. Казань, 1894, с. 49.

⁴ Жан Сервэ Стас (1813—1891) — бельгийский химик, окончил университет в Лувене, с 1840 по 1865 г. профессор химии Военной школы в Брюсселе.

⁵ Стас Ж. Выдержки из «Исследований о взаимных отношениях между атомными весами». — Успехи химии, 1940, т. 9, вып. 2-3, с. 296.

выражающими весовые количества, в которых соединяются между собою простые тела, образуя сложные соединения, не существует общего делителя»¹.

Точные опыты Ж. Стаса, казалось бы, должны были навечно похоронить гипотезу Праута, ибо она опровергалась экспериментом. Но на столь же категоричное заявление Ж. Стаса возразил

Ж. Мариньяк². В том же 1860 г. он писал: «Даже если закон Праута нельзя полностью подтвердить опытом, то, по-видимому, он тем не менее выражает отношения между атомными весами простых тел... Не можем ли мы, например... принимая гипотезу о единстве материи, сделать следующее допущение... что вес каждой (атомной) группировки не в точности будет представлять сумму весов составляющих ее первичных атомов»³. Ж. Мариньяк считал, что если числа Стаса и не согласуются вполне с числами Праута, то они тем не менее приближаются к ним до такой степени, что трудно счесть этот факт случайным.

Через двадцать два года, в 1882 г., А. М. Бутлеров писал: «Трудно допустить, чтобы гипотеза Праута была лишена всякого реального основания». Более того, он ставил вопрос: «Не будет ли гипотеза Праута при некоторых условиях (которые мы еще не в состоянии уточнить) вполне истинной?»⁴.

«Весьма возможно, — писал он, — что многие из наших элементов окажутся со временем веществами, химически сложными; но если они и сложны, то все-таки смело можно утверждать, что сложность эта другого, так сказать, высшего порядка, чем сложность веществ, известных ныне как химически сложные»⁵.

Во второй половине XIX в. новые открытия и достижения химии, физики, биологии, астрономии, открытие закона сохранения и превращения энергии позволяли значительно шире подойти к гипотезе о сложном строении атома и единства элемен-

Таблица 11. Атомные массы по В. Прауту и Ж. Стасу

Название элемента	Атомные массы	
	по Прауту (1816)	по Стасу (1860)
Серебро	108	107,943
Хлор	36	35,46
Кальций	40	39,13
Натрий	24	23,05
Азот	14	14,041
Сера	16	16,037

¹ Стас Ж. Выдержки из «Исследований о взаимных отношениях между атомными весами». — Успехи химии, т. 9, вып. 2—3, с. 298.

² Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817—1894) — швейцарский химик, окончил Парижскую высшую горную школу (1839), в 1841—1878 гг. профессор Женевского университета.

³ Мариньяк Ж. Комментарий к статье Ж. С. Стаса «Исследования о взаимных отношениях между атомными весами». — Успехи химии, 1940, т. 9, вып. 2—3, с. 303.

⁴ Бутлеров А. М. Соч., 1953, т. 1, с. 414.

⁵ Бутлеров А. М. Основные понятия химии. СПб., 1886, с. 15.

тов, чем это делал В. Праут. Эволюционное учение, успехи которого в биологии и геологии были налицо, логически распространилось и на химию. Вопрос о единстве и эволюции химических элементов приобрел в 70—80-х годах большую популярность.

Гипотеза о «кровном родстве» элементов приобрела большое значение и актуальность особенно после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов. В 1871 г. Д. И. Менделеев, излагая результаты опытов Ж. Стаса, выдвинул предположение о возможности колебания атомных масс, для того чтобы попытаться согласовать дробность атомных масс с гипотезой Праута. Впоследствии по этому вопросу Д. И. Менделеев писал: «Мне лично как участнику в открытии закона периодичности химических элементов было бы весьма интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята. Поэтому как философ я с большим вниманием присматриваюсь ко всякой попытке показать сложность химических элементов. Но как естествоиспытатель я вижу тщетность всех попыток»¹.

Прав ли был Д. И. Менделеев, говоря так, мы увидим далее. Эволюция его собственных взглядов в 80—90-е годы в силу ряда причин привела его к отрицанию гипотезы Праута. В 1877 г. Д. И. Менделеев снимает из третьего издания учебника «Основы химии» слова о связи периодического закона с гипотезой Праута. В 1879 г. в письме к Ж. Кеневиллю он уже противопоставляет периодический закон гипотезе Праута².

Вскрывая противоречие между гипотезой Праута и периодическим законом, Д. И. Менделеев отмечал, что гипотеза Праута не давала возможности установить границы периодического закона, а также определить максимальное и минимальное число элементов; она не объясняла причин возникновения индивидуальных свойств элементов. «По мере возрастания веса следовало бы ждать все однообразного изменения свойств, а не повторения их перемены в тех же начальных формах»³.

Так же как Ж. Стас, Д. И. Менделеев не мог найти ответ на вопрос: как совместить представление об образовании атомов всех элементов из атомов водорода или другой первичной материи с твердо установленным фактом дробности атомных масс большинства элементов? Только современная наука разрешила эту проблему: химические элементы «едины», так как атомы их построены из одних и тех же элементарных частиц, но они и индивидуальны», поскольку каждый из них обладает собственной структурой. Это зависит не от разности атомных масс, а от

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон, М., 1958, с. 448.

² Там же, с. 392.

³ Там же, с. 258.

индивидуальных различий в построении атомных ядер и их электронных структур. Таким образом, основная идея В. Праута — общность строения всех элементов — подтвердилась и сейчас не вызывает сомнения.

В начале 80-х годов в четвертом издании «Основ химии» и в лекциях по общей химии Д. И. Менделеев указывал на то, что «единство законов... заменяет столь многими желаемое указание единства материала простых тел», и подчеркивал необходимость дать элементам не только отрицательную характеристику: «они практически не разложимы», но и попытаться найти для них признаки, лежащие «в существе тела»... «элементами нужно называть те материальные составные части простых и сложных тел, которые определяют их физические и химические особенности. Элементу отвечает понятие «атом»... Понятию простого тела отвечает молекула, состоящая из одного... или многих атомов... Так, углерод — элемент, уголь, графит и алмаз — простые тела»¹.

Придерживаясь такого представления об элементах, Д. И. Менделеев в 1889 г. говорил о несовместимости гипотезы Праута с периодическим законом. Но в последнем, 8-м издании учебника «Основы химии» (1906) он по поводу гипотезы Праута писал, что «ее нельзя ни отрицать, ни допускать по недостатку данных, хотя гипотеза о сложности простых тел и о единстве их всех и весьма увлекательна своей общностью»². Такая эволюция взглядов на гипотезу Праута вполне понятна — она обусловлена всем ходом развития химии и физики конца XIX и начала XX столетия.

Спектроскопические исследования, проведенные в конце XIX в. учеными различных стран, показали, что как наша планетная система, так и самые отдаленные звезды и туманности состоят из тех же элементов, которые были найдены на Земле. Установление единства химического состава мировой материи имело большое научное и философское значение. Эти новые данные, полученные в области астрономии, позволили ученым приступить к решению проблемы образования из первичной материи химических элементов, а также превращения одних элементов в другие. Н. Локьер³ выступил в 1873 г. с идеей о неорганической эволюции, о диссоциации и образовании химических элементов в космических условиях. В 1886 г. английский физик В. Крукс⁴ произнес речь «О происхождении химических элемен-

¹ Менделеев Д. И. Избр. соч., 1935, т. II, с. 164.

² Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 451—452.

³ Джозеф Норман Локьер (1836—1920) — английский астрофизик, основатель и редактор «Nature» (с 1869 г.), президент Британской ассоциации в 1903—1904 гг.

⁴ Вильям Крукс (1832—1919) — английский химик и физик, член Лондонского королевского общества (1863), крупный специалист в области спектрального анализа, с помощью которого в 1861 г. открыл элемент таллий.

тов», в которой лейтмотивом звучала идея об эволюции элементов. Он считал, что гипотеза Праута выражает «истину, замаскированную какими-то остаточными или побочными явлениями, которых нам еще не удалось исключить»¹. «...Я думаю, — продолжал он, — что когда мы говорим, например: атомный вес кальция есть 40, мы в сущности выражаем этим, что большинство атомов кальция действительно имеет атомный вес, равный 40, но что немалое число их имеют цифры 39 или 41, другие, менее многочисленные — цифры 38 или 42 и т. д. ... Нельзя ли думать, что эти более тяжелые и более легкие атомы впоследствии, при некоторых случаях, могли сортироваться через процесс, подобный химическому фракционированию... Эта догадка может показаться смелой; но не думаю, чтобы проверка ее состоятельности превышала силы химии»². Эта мысль о колебании атомных масс, которую до В. Крукса высказывали также А. М. Бутлеров и А. Кекуле, предвосхищала учение об изотопах.

Многие химики конца XIX в. отмечали, что должны быть приняты те значения атомных масс, которые установлены в результате экспериментов. Но некоторые ученые склонны были думать, что дробные атомные массы могут быть результатом несовершенства экспериментальных измерений. В связи с этим в конце XIX в. вновь встала проблема «тщательного просеивания численных результатов» (лорд Кельвин).

1 декабря 1897 г. на заседании Берлинского химического общества по предложению Э. Фишера была создана особая комиссия из Г. Ландольта, В. Оствальда и К. Зейберта с целью установления единообразия в таблицах атомных масс химических элементов. Эта комиссия опубликовала таблицу атомных масс, взяв за исходную единицу сравнения массу кислорода $O=16,00$, как в свое время предлагал Ж. Стас.

По этому поводу В. Оствальд говорил: «Всеми признано, что если возникают сомнения в выборе единицы для атомных весов, то выбор может быть произведен только между кислородом и водородом; для этой цели, как указывает история химии, никогда не предлагался какой-либо другой элемент. Дальтон выбрал за единицу водород на том основании, что его атомный вес наименьший; в то же время Берцелиус, который гораздо тщательнее Дальтона определял относительные весовые величины атомов, перешел к кислороду. Этот переход был обусловлен не столько тем центральным положением, которое занимал этот элемент среди других, сколько чисто практическим требованием: кислород образует соединения почти со всеми другими элементами, и веса, в которых они соединяются, можно в большинстве

¹ Крукс В. О происхождении химических элементов. Пер. А. Г. Столетова. М., 1886, с. 10.

² Там же, с. 24.

случаев определить непосредственным опытом... Мариньяк, а особенно Стас значительно подняли точность определений атомных весов... Оба исследователя вычисляли свои атомные веса на $O=16$ ¹.

В марте 1899 г. комиссия разослала химическим обществам различных стран свои предложения с целью их всестороннего обсуждения, с тем чтобы достичь международного соглашения. С этими предложениями согласилось большинство представителей иностранных обществ (за исключением Дании, Франции и Норвегии). В конце 1899 г. по инициативе В. Оствальда комиссия выдвинула для международного обсуждения следующие вопросы: 1) следует ли сохранить и на будущее время основную единицу для вычисления атомных масс $O=16,00$; 2) с каким числом десятичных знаков должны даваться атомные массы; 3) желательно ли образование постоянной международной комиссии, которая бы приняла на себя ежегодную переработку таблиц атомных масс?

В 1900 г. появилась статья Г. Ландольта, В. Оствальда и К. Зейберта, в которой подытоживались результаты опроса. На первый из предложенных вопросов сорок представителей ответили утвердительно, семь высказались в пользу основной единицы $H=1,00$, двое (С. Канниццаро и К. Фрезениус) предложили $H=1,00$ и одновременно $O=16,00$. На второй и третий вопросы ответы также оказались положительными. В связи с этим в 1901 г. была создана Международная комиссия по установлению атомных масс, в состав которой вошли: от Германии — В. Оствальд, от Франции — А. Муассан, от Англии — Т. Торпе, от США — Ф. Кларк. В 1907 г. в «Журнале физической химии» была опубликована сводная уточненная таблица атомных масс известных тогда химических элементов².

Итак, какая же картина развития неорганической химии сложилась к концу XIX в. в результате открытия периодического закона? К концу 90-х годов этот закон получил общее признание, он позволил ученым предвидеть новые открытия и систематизировать накапливающийся экспериментальный материал. «Связав понятие о химических элементах новыми узлами с Дальтоновым учением о кратном или атомном составе тел, — писал Д. И. Менделеев, — периодический закон открыл в естественной философии новую область для мышления»³.

Периодический закон сыграл выдающуюся роль в обосновании и в дальнейшем развитии атомно-молекулярного учения. «Этот закон, — писал известный русский физико-химик Н. Н. Бе-

¹ Ландольт Г., Оствальд В., Зейберт К. Отчет Комиссии по установлению атомных весов. — ЖРФХО, 1899, т. 31, отд. II, с. 13—14.

² Работа по определению точных атомных масс элементов продолжается до сегодняшнего дня. Уточненные таблицы атомных масс периодически публикуются Международной комиссией по атомным массам.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 218.

Таблица атомных весов (1907)

Знак	Элемент	Атомный вес	Знак	Элемент	Атомный вес
Ag	Silber	107,93	Na	Natrium	23,05
Al	Aluminium	27,1	Nb	Niobium	94
Ar	Argon	39,9	Nd	Neodymium	143,6
As	Arsen	75,0	Ne	Neon	20
Au	Gold	197,2	Ni	Nickel	58,7
B	Bor	11,0	O	Sauerstoff	16,000...
Ba	Baryum	137,4	Os	Osmium	191
Be	Beryllium	9,1	P	Phosphor	31,0
Bi	Wismut	208,0	Pb	Blei	206,9
Br	Brom	79,96	Pd	Palladium	106,5
C	Kohlenstoff	12,00	Pr	Praseodymium	140,5
Ca	Calcium	40,1	Pt	Platin	194,8
Cd	Kadmium	112,4	Ra	Radium	225
Ce	Cerium	140,25	Rb	Rubidium	85,5
Cl	Chlor	35,45	Rh	Rhodium	103,0
Co	Kobalt	59,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cr	Chrom	52,1	S	Schwefel	32,06
Cs	Cäsium	132,9	Sb	Antimon	120,2
Cu	Kupfer	63,6	Sc	Skandium	44,1
Er	Erbium	166	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152	Si	Silicium	28,4
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,3
Fe	Eisen	55,9	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	70	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	156	Ta	Tantal	181
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,6
He	Helium	4,0	Th	Thor	232,5
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	115	Tl	Thallium	204,1
Ir	Iridium	193,0	Tu	Thulium	171
I	Iod	126,97	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,15	V	Vanadium	51,2
Kr	Krypton	81,8	W	Wolfram	184
La	Lanthan	138,9	X	Xenon	128
Li	Lithium	7,03	Y	Yttrium	89,0
Mg	Magnesium	24,36	Yb	Ytterbium	173,0
Mn	Mangan	55,0	Zn	Zink	65,4
Mo	Molybdän	96,0	Zr	Zirkonium	90,6
N	Stickstoff	14,01			

кетов, — укрепил наши воззрения на атомистическое учение и из области гипотетического существования сделал химические элементарные атомы настоящей реальностью¹. Периодический закон стимулировал открытие новых химических элементов. Особо важную роль он сыграл в выяснении места нахождения отдельных элементов или целых групп (инертные газы, редкоземельные элементы) в системе. В периодическую систему, опубли-

¹ Бекетов Н. Н. ЖРФХО, 1909, т. 41, с. 35.

ликованную в восьмом издании учебника «Основы химии» (1906), Д. И. Менделеев включил 71 элемент. Эта таблица подводила итог огромной работы по открытию, изучению и систематике элементов за 37 лет (1869—1906). В ней свое место нашли галлий, скандий, германий, радий, торий; пять инертных газов образовали нулевую группу; тринадцать редкоземельных элементов образовали интерпериодическую группу.

В свете периодического закона многие понятия общей и неорганической химии (химический элемент, простое тело, валентность) приобрели более строгую форму. «...Широкая применимость периодического закона, при отсутствии понимания его причины, есть один из указателей того, что он очень нов и глубоко проникает в природу химических явлений»¹, — писал Д. И. Менделеев в 1898 г. Он говорил о периодическом законе как «о новой тайне природы, еще не поддающейся рациональной концепции»². Классические физико-химические методы исследования оказались не в состоянии решить проблемы, связанные с анализом причин различных отступлений от периодического закона, но они в значительной мере подготовили основу для раскрытия физического смысла «места» элемента в системе. Изучение различных физических, кристаллографических и химических свойств элементов показало их общую зависимость от более глубоких и скрытых для того времени внутренних свойств атомов. Сам Д. И. Менделеев отчетливо сознавал, что «периодическая изменчивость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц»³.

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 273.

² Там же, с. 218.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. Дополнительные материалы. Классики науки. М., 1960, с. 384.

ЧАСТЬ V

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

●

Процесс становления физической химии был длительным. Он начался еще в XVIII в. и отражен в работах М. В. Ломоносова, который заявлял: «Моя химия физическая». В области физико-химических исследований в первой половине XIX в. работали такие ученые, как Д. Дальтон, А. Авогадро, Я. Берцелиус, Г. Дэви, Т. Гротгус, Ж. Гей-Люссак, Г. Копп, В. Реньо, Г. Гесс. Важнейшая черта этого периода — изучение физических свойств, массы и объема веществ, что дало убедительный материал для экспериментального обоснования в первые десятилетия XIX в. атомистической, а затем и молекулярной теории. «Как изучение веса привело к идее об атомах, — писал Я. Вант-Гофф, — так изучение другого физического свойства, объема и плотности, привело к нашему представлению о молекулах»¹.

Долгое время учение об электричестве развивалось совершенно независимо от химии. Но постепенно накапливались факты и наблюдения, которые все более приводили химию в контакт с учением об электричестве. Изобретение «вольтова столба» привлекло к себе пристальное внимание и химиков, и физиков. Электрохимические исследования впервые позволили глубоко изучить вопрос о том, как связывается и отделяется при электролизе «электрический флюид» от вещества, какова роль химических процессов в образовании гальванического тока. Представление о том, что атом вещества может нести на себе электрический заряд и от этого его (иона) свойства принципиально отличаются от свойств нейтрального атома, обогатило физику и химию положением, имеющим фундаментальное значение.

В трудах ученых этого периода отчетливо звучит основной тезис: движение материи обусловлено электрохимическим взаимодействием микрочастиц, физико-химический процесс — это процесс взаимодействия различно заряженных частиц. Такой подход позволял рассматривать с единой точки зрения процессы

¹ Вант-Гофф Я. Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке. — ЖРФХО, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, с. 166.

электролиза, кислотно-основные свойства веществ, реакции вытеснения и т. п. В электрохимической системе впервые рождается идея о двойственности поведения веществ, об относительности их свойств, зависящих от условий и природы реагента. Однако в первые десятилетия XIX в. химики еще не были подготовлены для систематических исследований химических процессов. Им предстояло еще подробно изучить свойства и состав неорганических и органических соединений. Поэтому как в 50—60-х годах XVIII в., так и в первые десятилетия XIX в. час рождения физической химии как самостоятельной науки еще не настал.

В 50-е годы XIX в. наметилось более тесное сближение между физикой и химией. Этому способствовали атомистические представления, в частности кинетическая теория газов, оказавшая в дальнейшем огромное влияние на развитие физической химии. В химии же после классических работ А. Сент-Клер Девилля по термической диссоциации соединений изучение процессов и способов их осуществления выдвинулось на первый план. Развитие этого направления исследований привело к созданию химической статистики и проникновению в химию первого, а затем второго закона термодинамики. Рассмотрение равновесных состояний как определенного аспекта химического процесса было той основой, на которой началось сближение физики и химии, прогрессивно углубляющееся с годами.

В истории химии 70—80-е годы XIX в. — период, когда еще продолжалась борьба за теорию химического строения, за уточнение понятий «атом» и «молекула». Огромное число химиков работало в то время с органическими веществами, и более острая борьба мнений и идей происходила именно в этой области. Периодический закон Д. И. Менделеева и химическая теория строения А. М. Бутлерова как бы завершили классификационный период развития химии, в течение которого главными объектами изучения были состав и свойства веществ. В начале второй половины XIX в. в химии уже проявляется интерес к анализу химических превращений и законов, которым они подчиняются.

В центре нарождавшейся новой науки оказался химический процесс как таковой — его скорость, явления, его сопровождающие, прежде всего тепловые. В связи с этим развивается изучение состояния вещества (газообразного, жидкого, твердого и растворенного), поскольку именно этим определяется механизм реакций. На основе решения данных проблем сформировалась физическая химия. В развитии физической химии исключительно важную роль сыграли работы, посвященные изучению природы растворов, которые имеют колоссальное значение в жизни человека, животных и растений. Многие процессы, протекающие в земной коре и на ее поверхности, неизбежно связаны с растворами.

ГЛАВА XVI

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Уже в XVII—XVIII вв. интерес к химическим процессам с неизбежностью привел к включению в программу физико-химических работ исследования растворов.

В 1730 г. Р. Реомюр наблюдал, что тепловое расширение спирта тем больше, чем более он очищен. Он нашел, что температуры кипения воды и спирта постоянны, что при растворении двух различных жидкостей происходит увеличение или уменьшение объема (1733): при смешении спирта и воды наблюдалось сжатие объема, причем оно было наибольшим в случае смеси из двух частей воды и одной части спирта. Еще раньше, в 1713 г., Э. Жоффруа заметил, что если добавить в спирт воду, то температура раствора повысится.

В 1732 г. Г. Бургаве нашел, что вода, растворяя определенное количество соли, образует насыщенный раствор, который уже не обладает способностью растворять соль. Дальнейшие сведения о растворимости были получены при изучении увеличения растворимости с повышением температуры. В связи с этими наблюдениями и измерениями ученым предстояло решить вопрос о том, что представляет собой процесс растворения, каким изменениям при этом подвергается вещество.

В XVIII в. исследования процессов растворения привели ученых к выводу, что раствор образуется в результате химического взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Эта точка зрения вытеснила корпускулярную теорию растворения, которая господствовала в трудах химиков конца XVII и начала XVIII столетия. В 1722 г. Ф. Гофман¹ доказывал, что при растворении происходит соединение растворителя с растворяемым веществом. Такой же точки зрения придерживался Г. Бургаве в своем известном руководстве «Элементы химии» (1732). На основе изучения физических и химических свойств растворов К. Бертолле в начале XIX в. пришел к общему выводу, что любой вид растворения представляет собой процесс соединения, что раствор — это «слабое соединение, при котором не исчезают характерные свойства растворившихся тел». Согласно его взглядам, растворы — неопределенные соединения растворенного вещества и растворителя. В период утверждения атомистики Дальтона и учения об определенных соединениях представления К. Бертолле остались в стороне от основного направления химических исследований. Я. Берцелиус считал растворы механическими смесями, ибо они не подчинялись закону постоянства состава и закону кратных отношений. Образование растворов он не связывал с проявлением химического сродства.

¹ Фридрих Гофман (1660—1742) — немецкий врач и химик, профессор университета в Галле.

Атомистические представления не были распространены на такую обширную область, как область растворов.

Хотя представления о неопределенных соединениях не получили развития в первой половине XIX в., но идея о проявлении химизма в растворах находила немало сторонников. Интерес к изучению природы растворов возрос к середине XIX в., когда все яснее и яснее вырисовывалось большое практическое значение растворов. Становилось все очевиднее, что без знания природы растворов невозможно изучать многие явления природы и проникнуть в сущность различных производственных процессов. В связи с развитием химических производств появилась острая необходимость в изучении свойств и состава различных растворов. Требовалось, например, быстро и точно определять процентное содержание солей, кислот, щелочей и спирта в водных растворах. Многие ученые того периода рассматривали растворы как механические смеси определенных соединений растворенного вещества с молекулами растворителя. Наибольшее развитие учение о растворах получило в фундаментальных работах Д. И. Менделеева.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В 1865 г. была опубликована докторская диссертация Д. И. Менделеева «О соединении спирта с водою». Какие задачи поставил перед собой ученый? Он прежде всего стремился усовершенствовать метод определения плотности растворов двух жидкостей — воды и спирта, что имело важное практическое значение. Изучение изменений плотности растворов позволило Д. И. Менделееву выяснить зависимость изменения свойств раствора от его состава. Он установил, что при определенном соотношении компонентов (45,8% безводного спирта и 54,1% воды) происходит заметное сжатие растворов. Причину этого сжатия Д. И. Менделеев объяснял образованием соединения $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$. На этом основании ученый пришел к общему выводу, что растворы получаются в результате взаимодействия образующих раствор компонентов. В результате этого взаимодействия в растворе образуются определенные химические соединения — гидраты.

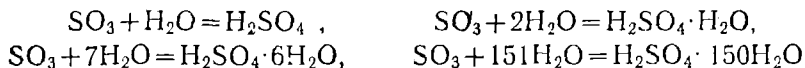
В 1865—1877 гг. Д. И. Менделеев отмечал, что процесс растворения делится на две стадии: растворенное вещество вместе с одной частью жидкости образует определенное химическое соединение, и это последнее растворяется в остальной части той же жидкости. Каждая стадия при этом обусловлена действием химических сил, но разной интенсивности. Требовалось, однако, выяснить вопрос о взаимодействии определенного соединения и среды. Решение этого вопроса Д. И. Менделеев вынашивал несколько лет. После долгих исканий он в 1874—1875 гг. пришел к мысли, что это взаимодействие носит характер обме-

на частиц соединения АВ с частицами избытка растворителя. Д. И. Менделеев считал, что растворы можно согласовать с атомистической теорией, если ввести понятия «ассоциация» и «диссоциация», если рассматривать растворы как самый общий случай химического взаимодействия, когда проявляются слабые силы химического сродства. Одна из наиболее общих формулировок понятия «раствор», данных Д. И. Менделеевым, гласит: «Растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал»¹.

Основные положения учения о растворах, о взаимодействии веществ, составляющих раствор, об образовании определенных соединений, которые находятся в состоянии диссоциации и подвижного равновесия, подчиненного закону действующих масс, были развиты Д. И. Менделеевым в 1883—1887 гг. Он собрал и систематизировал большой фактический материал, который изложил в фундаментальной монографии «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887).

Цель этого труда — собрать и теоретически осмыслить данные, которые могли служить материалом к изучению зависимости удельного веса от состава. Д. И. Менделеев изложил в нем развитие своих воззрений на растворы как «на продукты диссоциации определенных химических соединений» и те факты, на основании которых укрепилось такое представление. «Химизм растворов, диссоционные в них явления» — вот то основание, которое дает «путь к пониманию растворов», — писал ученый.

Изучая двухкомпонентные системы, Д. И. Менделеев рассмотрел зависимость плотности от состава для 233 веществ. Он изучил зависимость плотности от состава для водных растворов щелочей, галоидных кислот, азотной кислоты, кислорода, азота, угольной кислоты, растворов галоидных и кислородных солей, растворов различных органических соединений при различных концентрациях и температурах. Для растворов серной кислоты он нашел определенные гидраты следующего состава:



Д. И. Менделеев изучал такие растворы, в которых свойства веществ, образующих раствор, сильно изменяются. Без признания взаимодействия компонентов растворов, по мнению Д. И. Менделеева, нельзя объяснить изменения свойств при изменении состава растворов. «Теперь мне ясно и уже несомненно, — писал

¹ Менделеев Д. И. Растворы. М.—Л., 1959. с. 384.

Д. И. Менделеев, — что растворы управляются обычными законами химического воздействия, что в них сокрыты те же определенные соединения, которыми так сильна химия, что здесь, несмотря на кажущуюся последовательность изменения свойств, существуют свои скачки, свои разрывы сплошности»¹. Эти выводы и легли в основу учения Д. И. Менделеева о растворах.

Д. И. Менделеев дал подробный анализ кривой зависимости плотности растворов серной кислоты от их состава. Он привел график, изображающий изменения производных ds/dp (отношение приращений плотности ds к соответствующим приращениям dp процентного содержания SO_3 в растворе) в зависимости от состава раствора. Этот анализ привел ученого к заключению, что «растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся». С образованием каждого нового соединения в растворе меняется зависимость физико-химических свойств системы от состава — таков был один из важных выводов Менделеева². Д. И. Менделеев не раз отмечал, что его теория растворов не является полной и законченной. Свои работы он рассматривал «как этапы дороги, ведущей к выяснению теории растворения в свете представлений Дальтона вместе с современными представлениями, принимающими во внимание диссоциацию и динамическое равновесие молекул»³. «Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: физической и химической, и в растворах виднее, чем где-либо, насколько эти стороны естествознания сближены между собою»⁴.

ОСМОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВАНТ-ГОФФА

В 1886 г. Я. Вант-Гофф поставил перед собой задачу измерить силу притяжения между растворенным веществом и растворителем.

«С этим вопросом на устах, выходя из лаборатории, я встретил, — вспоминал Я. Вант-Гофф, — своего коллегу проф. ботаники Г. де Фриза»⁵, который как раз в это время занимался опытами над явлениями осмоса. Он посоветовал Я. Вант-Гоффу ознакомиться с исследованиями немецкого ученого В. Пфеффера⁶.

¹ Менделеев Д. И. Растворы. М.—Л., 1959, с. 389.

² Более подробно см.: Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959.

³ Менделеев Д. И. Соч., т. 4, с. 417.

⁴ Там же, с. 528.

⁵ Гуго де Фриз (1848—1935) — голландский ботаник. Профессор и ректор Амстердамского университета.

⁶ Вильгельм Пфеффер (1845—1920) — немецкий физиолог растений. Профессор университетов в Бонне (с 1873), Тюбингене (с 1878) и Лейпциге (с 1887).

Ф. Пфеффер установил, что растворитель протекает через полупроницаемую перегородку в раствор до тех пор, пока между раствором и растворителем не устанавливается определенная разность давления, которую легко измерить манометром¹. Ее значение зависит как от концентрации раствора, так и от температуры. Одинаковое изменение концентрации вызывает одинаковое изменение осмотического давления независимо от химической природы растворенного вещества. Пфеффер нашел, что осмотическое давление всех без исключения растворов увеличивается с возрастанием температуры. Осмотическое давление направлено от растворителя к раствору и действует до тех пор, пока противоположное давление в растворе его не уравновесит. Ф. Пфеффер, однако, не устанавливал взаимосвязи между осмотическим давлением, концентрацией и температурой раствора. Эту задачу он ставил перед немецким физиком Р. Клаузиусом, но Клаузиус ее не решил. Ф. Пфеффер нашел, что даже слабые растворы вызывают осмотическое давление, равное нескольким атмосферам. Это казалось многим весьма маловероятным, и большинство физиков не верили этим данным.

В 1882 г. Г. де Фриз, изучая поведение растительных клеток в растворах различной концентрации, показал, что в клетках существует осмотическое давление и что это давление имеет значение для жизни растений. Им было найдено, что растения увядают не только тогда, когда они теряют воду при испарении, но и тогда, когда их окружает водный раствор соли, который обладает большим осмотическим давлением.

В наблюдениях и опытах проведенных Ф. Пфеффером и де Фризом над осмотическим давлением, Я. Вант-Гофф увидел прекрасный пример процессов, без которых не удавалось построить стройное здание учения о химическом равновесии. Можно сказать, что изучение осмоса было узловым моментом в творчестве Я. Вант-Гоффа. С одной стороны, применение полупроницаемой перегородки позволило разработать модель проведения обратимого превращения, с другой — сама аналогия осмотического и газового давления дала возможность поставить на строгий математический фундамент представление о сходстве газов и растворов.

«Я установил,—писал Я. Вант-Гофф,—для слабых растворов законы, аналогичные законам Бойля и Гей-Люссака для газов... Если просто сравнивать вещество в газообразном состоянии с состоянием его в растворах, то, за исключением однородности, нельзя заметить никакого сходства. Но дело примет совершенно иной оборот, когда мы представим себе растворенное тело заключенным в сосуд с полупроницаемыми стенками, погруженный в растворитель. В этом случае раствор производит давление на

¹ Pfeffer W. Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.

стенку и таким образом приобретает характерную особенность газового состояния, а именно сила осмоса заставляет растворитель входить в сосуд, и если последний наполнен раствором и заперт, то производит на внутреннюю стенку так называемое осмотическое давление»¹. При достаточно большом разрежении, когда можно пренебречь как взаимодействием, так и объемом самих газообразных или растворенных частиц, к осмотическому давлению, как показал Вант-Гофф, можно применить основные законы газового состояния, а именно закон Бойля для растворов: осмотическое давление пропорционально концентрации, если температура остается постоянной; закон Гей-Люссака для растворов: осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре, если концентрация остается постоянной.

Далее, просматривая расчет Пфедфера для раствора тростникового сахара в воде (1 моль сахара на один литр воды), Вант-Гофф заметил, что давление P соответствует тому давлению, которое произвел бы 1 моль газа, сжатого в объеме $V=1$ л. Отсюда Вант-Гофф заключил, что постоянная R должна быть постоянной газовой закона $PV=RT$, а осмотическое давление сводится к давлению растворенного вещества, ведущего себя при этих условиях как совершенный газ. Следовательно, давление, производимое при определенной температуре газами, при условии, что в данном объеме содержится всегда одинаковое число их частиц, равно осмотическому давлению, которое производит большинство веществ при тех условиях, когда они растворены в некоторой произвольно взятой жидкости.

Таким образом, как показал Я. Вант-Гофф, закон Авогадро действителен и для сильно разведенных растворов, причем константа уравнения газового состояния сохраняет для них то же численное значение.

В 1887 г. была опубликована обобщающая статья Вант-Гоффа «Роль осмотического давления в аналогии между раствором и газом». В ней он отметил, что «в ходе исследования, имевшего своей главной целью отыскание законов химического равновесия в растворах, постепенно выяснялось, что существует глубокая аналогия, и даже почти тождество, между растворами и газами, особенно в отношении физических свойств, если только мы заменим в случае растворов обыкновенное газовое давление осмотическим давлением»².

Показав, что законы идеальных газов целиком справедливы и для сильно разведенных растворов, где роль газового давления играет равное ему осмотическое, Я. Вант-Гофф связал далее осмотическое давление с обстоятельными и крайне важными

¹ Вант-Гофф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М., 1902, с. 85—86.

² Van't Hoff J. Zphys. chem., 1887, Bd, 1, S. 481.

экспериментальными данными Ф. М. Рауля¹ о понижении давления пара, повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания растворов.

Еще в 1878 г. Ф. Рауль установил, что между понижением давления пара водных растворов, понижением их температур замерзания и молекулярными массами растворенных веществ существует тесная связь. Он показал, что понижение давления водяного пара, вызываемое при одной и той же температуре солями аналогичного строения в разбавленных растворах одинаковой концентрации, обратно пропорционально молекулярным массам растворенных солей.

В 1882 г. Ф. Рауль произвел криоскопическое измерение 29 органических веществ в водном растворе. При этом он открыл закон, согласно которому в одном литре одного и того же растворителя одно и то же количество (1 моль) взятых для изучения различных соединений понижает точки замерзания раствора почти на одну и ту же величину: $18,5^\circ$. Этот открытый Раулем важный эмпирический закон, согласно которому температура замерзания раствора не зависит от характера растворенного вещества, а лишь от отношения числа молекул последнего к числу молекул растворителя, дает возможность определять температуру замерзания раствора какого угодно вещества любой концентрации. Но не только в этом заключалось значение закона Рауля. Его закон давал возможность определять молекулярную массу многочисленных веществ, которые не переходят в пар².

1 моль какого-нибудь нелетучего вещества, растворенного в 100 моль растворителя, понижает упругость паров последнего на практически постоянную долю, равную 0,0105.

Ф. Раулем был установлен закон $(f - f')/f = M/p = K$, согласно которому относительное понижение давления пара раствора пропорционально концентрации и не зависит от температуры и природы растворенного вещества и при различных растворителях остается неизменным, если брать одно и то же количество (г/моль) растворенного вещества на одинаковые количества (г/моль) растворителя. Значения константы K , как показал Рауль, отличаются друг от друга незначительно и лежат между 0,67 и 0,74. Молекулярное понижение давления пара оказалось, следовательно, почти одинаковым для всех исследованных

¹ Франсуа Мари Рауль (1830—1901) — французский химик, профессор университета в Гренобле (с 1867 г.), член-корреспондент Парижской Академии наук. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1899 г.).

² Новый метод определения молекулярных масс Рауля нашел широкое практическое применение после работ Патерно, Назини (1886), Оствальда, В. Мейера, Голлемана. Особенно много способствовали усовершенствованию раулевских методов определения молекулярной массы работы немецкого химика Э. Бекмана (1853—1923), опубликованные в 1888—1890 гг.

им веществ. Основной сущностью законов Рауля является независимость молекулярного понижения давления пара от природы растворителя и растворенного вещества; важно только фактическое отношение числа молекул растворенного вещества к числу молекул растворителя.

Я. Вант-Гофф, используя результаты работ Рауля, установил зависимость между осмотическим давлением растворов и понижением давления их пара, температурой их замерзания и повышением температуры кипения. В этом его громадная заслуга.

Я. Вант-Гофф показал, что понижение температуры замерзания для одного и того же вещества в различных растворителях (при равных условиях) будет обратно пропорционально теплоте плавления растворителя. Термодинамическим путем Я. Вант-Гофф вывел следующую формулу:

$$t = 0,02 \frac{T^2}{W},$$

где t — понижение температуры замерзания раствора, содержащего на 100 молекул растворителя одну молекулу растворенного вещества; T — абсолютная температура замерзания чистого растворителя; W — скрытая теплота плавления растворителя.

Таким образом, был найден еще один весьма удобный способ определения молекулярной массы изучаемого соединения. Если раньше для определения молекулярной массы можно было пользоваться лишь методом определения плотности газа или пара, что позволяло работать только с газообразными веществами или с веществами, переходящими в газообразное состояние без разложения, то после работ Рауля и Вант-Гоффа химики получили пять плодотворных методов определения молекулярных масс находящихся в растворе как летучих, так и нелетучих веществ измерением: 1) осмотического давления; 2) понижения температуры замерзания; 3) понижения давления пара; 4) повышения температуры кипения. Все эти методы были связаны между собой общими теоретическими представлениями.

Простота законов, открытых Вант-Гоффом, которым подчиняются газы, немало послужила большому успеху теории Вант-Гоффа. Появились многочисленные работы, посвященные выяснению природы осмотического давления, роли полупроницаемой перегородки, опытному измерению осмотического давления и выяснению причин отклонения эмпирических данных от закона Вант-Гоффа.

Теория Вант-Гоффа уже с самого начала своего возникновения встретила с рядом фактов, которые она не могла объяснить.

Многочисленные измерения давления пара водных растворов, проведенные различными исследователями, показали, что все вещества могут быть разделены на две группы. К первой груп-

не принадлежат те вещества, разведенные растворы которых будут оказывать нормальное осмотическое давление, такие, как сахар, глицерин, маннит и т. п. Ко второй группе относятся растворы электролитов (соли, основания, кислоты), осмотическое давление которых и все связанные с ним величины оказываются, как показал опыт, больше, чем можно было ожидать по теории Вант-Гоффа, и настолько, что это не может объясняться погрешностью опыта.

При определении изменения точки замерзания и плотности паров водных растворов электролитов были найдены значения, почти вдвое превышающие нормальные. Желая примирить эти противоречия со своими основными воззрениями на растворы, Я. Вант-Гофф ввел в уравнение осмотического давления $PV = RT$ коэффициент i ($i > 1$) для упомянутых исключений, не придавая, однако, ему значения иного, кроме эмпирического коэффициента.

«На основании этого, — писал ученый, — мы можем написать наше уравнение как

$$PV = iRT,$$

где R имеет прежнее значение (845,05), а i представляет величину, близкую к единице и зависящую от природы вещества, к которому уравнение относится»¹.

Я. Вант-Гофф показал, что $i = 5,6 \cdot m\Delta$, где m — молекулярная масса вещества; Δ — величина, на которую присутствие вещества (1 : 100) уменьшает давление водяного пара. Величина i равна также молекулярному понижению температуры замерзания, деленному на 18,5. Коэффициент i Я. Вант-Гофф назвал «коэффициентом активности», который зависит и от концентрации, и от природы взятого вещества². Каков физический смысл этого коэффициента, Я. Вант-Гофф не знал. «Надо признаться, — писал В. Оствальд в 1889 г., — что это обстоятельство отнимало значительную долю прелести у теории, в остальных отношениях столь прекрасной. Однако хорошая теория побеждает подобные трудности, и в данном случае плодотворность теории растворов как нельзя лучше проявилась на этой трудности тем, что бывшее темным вначале стало потом самой блестящей частью теории»³.

Аналогичная проблема возникла и в процессе развития молекулярной теории, которая, как мы знаем, была успешно преодолена. Речь идет об отклонениях от закона Авогадро некоторых

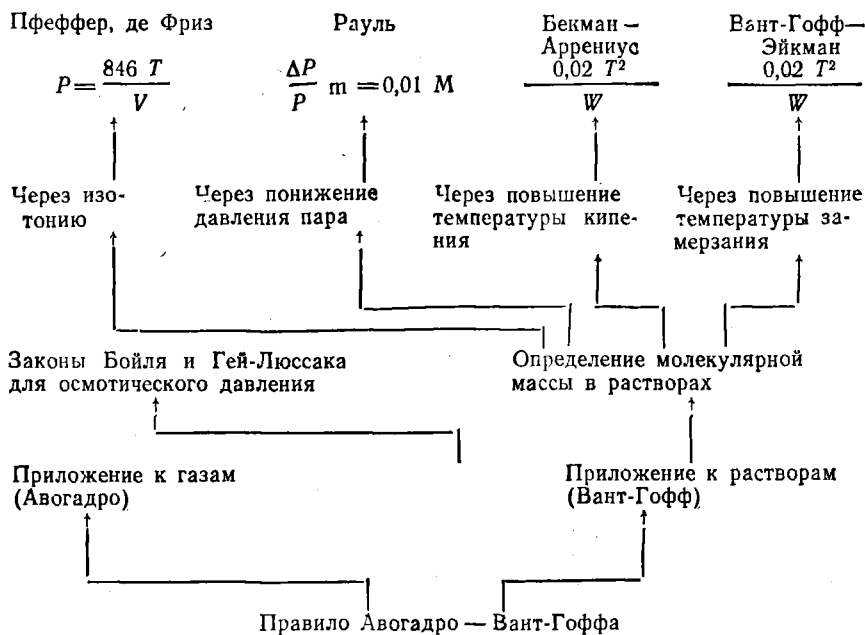
¹ Вант-Гофф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М., 1902, с. 29.

² Для растворов неэлектролитов $i = 1$. Для растворов электролитов коэффициент i был больше единицы и приближался к 2 для одновалентных и к 3 для одно- и двухвалентных соединений.

³ Оствальд В. О растворах. — ЖРФХО, 1889, т. 21, вып. 1, отд. II, с. 8.

веществ, которые при измерении давали плотность паров меньшую, чем следовало по теории. Причина этому была найдена — оказалось, что такие соли, как NH_4Cl , диссоциируют. Следовал вывод, что не происходит ли подобный процесс и с электролитами в растворе?

В своей речи «Как произошла теория растворов», произнесенной 19 декабря 1893 г. на заседании Берлинского химического общества, Я. Вант-Гофф представил главнейшие моменты развития своей теории следующей диаграммой:



ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АРРЕНИУСА

История возникновения теории электролитической диссоциации весьма поучительна. Идея, которая легла в основу этой теории, возникла на основе опытов, поставленных для решения совершенно иной проблемы. Еще студентом Упсальского университета С. Аррениус¹, слушая лекции своего учителя профессора

¹ Сванте Аррениус (1859—1927) — шведский физико-химик, в 1882 г. окончил университет в Упсале, с 1895 г. профессор физики Стокгольмского университета, с 1896 по 1905 г. ректор этого университета. В 1903 г. за создание теории электролитической диссоциации получил Нобелевскую премию. С 1909 г. директор Нобелевского института физической химии в Стокгольме. Его перу принадлежит 200 научных работ в области химии, физики, геофизики, метеорологии, биологии, физиологии.



С. Аррениус.

ученый сознавал, что успешное решение этого вопроса позволит пролить яркий свет на темную область растворов. Так вместо определения молекулярной массы растворенного неэлектролита С. Аррениус начинает интенсивно изучать состояние молекулы электролита в растворе.

Работа в новом направлении уже вскоре дала прекрасные результаты. Данные, полученные при измерении электропроводности водных растворов электролитов различной концентрации, позволили С. Аррениусу сделать смелый вывод: молекулы электролита диссоциируют на ионы без воздействия тока, причем степень диссоциации растет с разбавлением. Как сейчас нам представляется, это был, казалось бы, очевидный и простой вывод из экспериментальных данных. Но совершенно не простым он был для С. Аррениуса, ибо этот вывод разрушал твердые, «как гранит», традиционные представления о состоянии молекул солей, кислот и оснований в растворе. С. Аррениус ясно сознавал, что начинающий, никому не известный химик из Упсалы поднимал руку на химические «устои». Но это, однако, не помешало молодому ученому в своей докторской диссертации (1883) высказать исключительный по своему значению вывод: «Коэффициент активности электролита указывает на фактически имеющееся в растворе число ионов, отнесенное к тому числу ионов, которое было бы в растворе в случае, если электролит полностью расщеплен на простые электролитические молекулы...

П. Т. Клеве, узнал, что определить молекулярную массу таких веществ, которые, подобно тростниковому сахару, не переходят в газообразное состояние, невозможно. Чтобы принести химии «большую пользу», молодой ученый принимает решение определить электропроводность солей в растворах, содержащих наряду с водой большое количество неэлектролитов. При этом он исходил из принципа, что сопротивление раствора электролита тем больше, чем больше молекулярная масса растворителя. Таков был первоначальный план работы. Но в результате первых наблюдений С. Аррениус теряет интерес к задуманной теме. Его увлекает новая мысль. Что происходит с молекулой электролита в растворе? Молодой

Соль расщепляется полностью, когда количество воды в растворе бесконечно велико»¹.

От этой идеи до теории электролитической диссоциации была, однако, еще дистанция в четыре года... Весной 1887 г. С. Аррениус работал в Вюрцбурге у Ф. Кольрауша. В один из мартовских дней 1887 г. С. Аррениус получил работу Я. Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов», опубликованную в 1886 г. в «Известиях Стокгольмской Академии наук».

Мы уже знаем, что теория Вант-Гоффа с момента своего возникновения (1886) встретила с рядом фактов, которые не могли быть объяснены в рамках этой теории. Многочисленные измерения показали, что осмотическое давление и все связанные с ним величины для растворов электролитов не подчиняются закону:

$$PV=RT$$

Чтобы примирить эти противоречия со своей теорией, Я. Вант-Гофф ввел в это уравнение эмпирический коэффициент i — число, большее 1 для электролитов:

$$PV=iRT$$

Объяснить происхождение этого коэффициента Я. Вант-Гофф не смог. С. Аррениус был первым, кто понял, что коэффициент i — это коэффициент диссоциации электролита на ионы².

«Незадолго до того как я покинул Вюрцбург (март 1887 г.), — вспоминал С. Аррениус, — я получил напечатанную Шведской Академией наук работу Вант-Гоффа. Я просмотрел ее в один вечер, закончив ежедневную работу в институте. Мне сразу стало ясно, что отклонение электролитов в водном растворе от законов Вант-Гоффа — Рауля о понижении точки замерзания является самым веским доказательством их распада на ионы. Теперь передо мной было два пути для вычисления степени диссоциации: с одной стороны, посредством понижения точки замерзания, с другой — из проводимости. Оба они в подавляющем большинстве случаев дали один и тот же результат, и я мог открыто говорить о диссоциации электролитов»³.

В письме к Я. Вант-Гоффу от 30 марта 1887 г. С. Аррениус писал: «Обе теории находятся еще в самом начале своего раз-

¹ Arrhénius S. Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. — Ostwald's Klassiker. Leipzig, 1907, Bd. 160, S. 17.

² В 1834 г. М. Фарадей ввел следующие термины: «электролит», «электролиз», «анод», «катод», «ион», «аннион», «катион». Слово «ион» происходит от греческого слова, означающего «странствующий». Эти термины прочно утвердились в научной литературе и сыграли немалую роль в понимании и изучении электрохимических процессов.

³ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959, с. 179—180.

вития, и я надеюсь живейшим образом, что в ближайшем будущем между обеими областями будет перекинут не один, а несколько мостов»¹. Предвидение ученого полностью оправдалось.

В 1887 г. в первом томе организованного В. Оствальдом «Журнала физической химии» появилась статья С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ»², вызвавшая у одних ученых, восторг, у других — негодование. Здесь автор уже смело и открыто заявил, что молекулы электролитов (соли, кислоты, основания) распадаются в растворе на электрически заряженные ионы. Вместо не совсем ясных выражений «активность», «коэффициент активности» он употребляет вполне определенные понятия «диссоциация», «степень диссоциации». Степень электролитической диссоциации α_v может быть количественно определена по формуле:

$$\alpha_v = \mu_v / \mu_\infty,$$

где μ_v представляет собой молекулярную (или эквивалентную) электропроводность при данной концентрации, а μ_∞ является конечным значением, к которому электропроводность асимптотически приближается при возрастании разбавления. Далее приводится формула для изотонического коэффициента i^3 :

$$i = 1 + (n-1)\alpha,$$

где n означает число ионов, на которое распадается молекула электролита. С. Аррениус показал, что коэффициент i является мерой увеличения числа частиц в растворе вследствие электролитической диссоциации; для бинарных электролитов (распадающихся на два иона) он равен приблизительно двум и т. д. Этим самым он превратил чисто качественную гипотезу в количественную теорию, которая могла быть проверена экспериментально. Определить i можно было методом криоскопии: $i = t/18,5$, измерением электропроводности: $i = 1 + (n-1)\alpha$ и по осмотическому давлению. С. Аррениус, а затем Я. Вант-Гофф вычислили для многих электролитов i из значений понижения точки заморозания их водных растворов, α — из электропроводности. Достаточно просмотреть таблицу, приведенную С. Аррениусом в статье 1887 г., чтобы убедиться в совпадении величины $i_{кр}$ (криоскопической) с величиной $i_{эл}$ (электролитической). Это подтверждало теорию электролитической диссоциации, из которой вытекал важный вывод о том, что в основе нейтрализации лежит реакция соединения иона водорода с гидроксид-ионом.

¹ Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959, с. 181.

² Arrhénius S. Über die Dissociation in der Wassergelösten Stoffe. — Z. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 631—648

³ Этот коэффициент выражает отношение истинного осмотического давления, или понижения давления пара, повышения точки кипения, или понижения температуры заморозания раствора к тому значению, которое имелось бы в том случае, если бы не происходило никакого распада на ионы.

Годы	Господствующая теория	Объяснение причин кислотно-основных свойств веществ
1697—1777	Флогистонная теория Штала	Признак кислоты — ее сродство к флогистону. Образование кислоты сопровождается потерей флогистона
1789—1816	Кислородная теория Лавуазье	Кислород является единственным кислотообразующим элементом. Он входит в состав всех кислот и определяет их кислотные свойства
1818—1834	Электрохимическая теория Берцелиуса	Кислотные свойства обусловлены не кислородом, а теми элементами, с которыми он соединен. Соединения кислорода с металлами — основания; соединения кислорода с неметаллами — кислоты. Кислоты — вещества электроотрицательного характера; основания электроположительны; например, оксид калия электроположителен, оксид серы электроотрицателен: $\text{KO}^+ + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{сульфат калия}$ Нейтрализация: кислота + основание = соль
1816—1887	Водородная теория кислот Дэви, Грэма, Либиха, Жерара	Водород является общей и обязательной составной частью всех кислот. Кислота — соединение, содержащее водород, способный замещаться на металл с образованием солей. Реакция нейтрализации: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
1887	Теория электролитической диссоциации Аррениуса	Носителем кислотных свойств является катион водорода, а носителем основных свойств — анион гидроксогруппы. Нейтрализация состоит в соединении этих ионов: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^2$ Концентрация водородных ионов — количественная мера кислотности; щелочность среды определяется концентрацией гидроксид-ионов ² .

Это заключение дало возможность С. Аррениусу³ удачно объяснить термохимическую парадоксальность одинакового теплового эффекта нейтрализации сильных кислот сильными основаниями (закон термонеutrальности Гесса). Таблица позволяет про-

¹ Вода по теории Аррениуса должна занять место абсолютно нейтрального вещества (рН 7). Однако дальнейшее развитие теории кислот и оснований показало, что нейтральность воды относительна, а не абсолютна. Оказалось, что вода по отношению к аммиаку — кислота, а по отношению к серной кислоте — основание.

² Если гидроксид-ион — носитель основных свойств, то безводные основные оксиды, аммиак и амины, которые способны нейтрализовать кислоты с образованием солей, находятся вне теории Аррениуса. Химия неводных растворов, таким образом, нуждалась в своей теории.

³ См.: главу XVII.



В. Оствальд.

следить, как менялись представления о кислотах и видоизменялись объяснения причин кислотно-основных свойств с конца XVII до конца XIX в.

После 1887 г. многочисленные исследования С. Аррениуса, В. Оствальда, Н. Нернста, М. Леблана и других ученых не только подтвердили справедливость основных положений теории электролитической диссоциации об изменении электропроводности слабых электролитов с повышением концентрации, но и расширили число отдельных фактов, которые можно обосновать теорией. Еще в 1884—1886 гг. В. Оствальду¹ удалось найти много данных, подтверждающих параллелизм между химической активностью веществ и их электропроводностью. В 1888 г.

он предложил способ определения основности кислот по величине электропроводности их растворов и показал, что скорость химической реакции в растворах зависит только от диссоциированной части растворенного вещества (от концентрации ионов).

В 1888 г. В. Нернст², сравнив скорость диффузии ионов со скоростью движения ионов при электролизе, показал, что эти числа совпадают. В 1889 г. на основе теории осмотического давления и теории электролитической диссоциации В. Нернст разработал осмотическую теорию возникновения гальванического тока. Он вывел уравнение:

$$E = -\frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}.$$

¹ Вильгельм Оствальд (1853—1932) родился в Риге, окончил Дерптский университет (1875), с 1882 г. профессор Рижского политехникума, с 1887 по 1906 г. профессор Лейпцигского университета, автор многочисленных учебников по физической, неорганической и аналитической химии. В 1887 г. основал «Журнал физической химии». За работы по катализу В. Оствальду присуждена Нобелевская премия (1909).

² Вальтер Фридрих Нернст (1864—1941) — немецкий физико-химик, в 1887—1889 гг. работал ассистентом В. Оствальда в Лейпциге, с 1894 г. профессор Геттингенского университета. По его инициативе в Геттингене в 1896 г. был построен Институт физической химии и электрохимии. В 1893 г. опубликовал учебник «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики», выдержавший много изданий (15-е издание вышло в 1926 г.). Лауреат Нобелевской премии (1920).

где R — газовая постоянная; n — валентность связанного иона; C — постоянная, характерная для каждого электрода; c — концентрация ионов. Это уравнение применялось с успехом в течение длительного времени.

Согласно осмотической теории образования тока, когда концентрация ионов металла (электрода) выше, чем их концентрация в растворе, ионы переходят в раствор. Когда же концентрация ионов выше в растворе, они осаждаются на электроде и отдают свой заряд. В обоих случаях на пути ионов встречаются двойные электрические слои, заряд которых тормозит осаждение ионов или растворение данного металла. В последующих своих работах В. Нернст установил, что если



В. Нернст.

электролит состоит из многовалентных ионов состава A_mB_n , то уравнение для произведения растворимости будет выражаться так:

$$a_m b_n = \text{const},$$

где a и b — концентрации ионов A и B соответственно. «В этих простых положениях, — писал В. Оствальд, — заключается вся теория осадков, и все явления как уменьшения, так и ненормального увеличения растворимости находят свое объяснение и наперед могут быть предсказаны в каждом отдельном случае»¹.

В 1888 г. В. Оствальд нашел закономерность, связывающую степень диссоциации электролита с его концентрацией. Исследуя электропроводность кислот при различных разбавлениях, он еще в 1884—1886 гг. установил, что электропроводность кислот увеличивается с разбавлением — асимптотически приближается к некоторой предельной величине. Им было найдено, что для растворов слабых кислот (янтарной и др.) и оснований увеличение молекулярной электропроводности с разбавлением гораздо заметнее, чем для кислот сильных, например серной и др.

В одной из работ, написанных в 1888 г., В. Оствальд дал математическую формулировку закона разбавления. Он сравнивал электропроводность электролита с предельной для беско-

¹ Оствальд В. Аналитическая химия. СПб., 1911, с. 98—99.

нечно большого разбавления. Если μ_V — электропроводность при разведении V и μ_∞ — электропроводность при бесконечно большом разведении, т. е. предельная электропроводность, то $\mu_V/\mu_\infty = \alpha$ — диссоциированная доля электролита, a/V — концентрация ионов, $(1 - \alpha)V$ — концентрация недиссоциированного электролита. Используя эти величины, В. Оствальд в 1888 г. вывел уравнение:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = k, \text{ или } \frac{\mu_V^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_V^2)V} = K,$$

которое выражает влияние разбавления V на молекулярную электропроводность. Исследования многих органических кислот, проведенные В. Оствальдом, показали полную справедливость закона разбавления, согласно которому с разбавлением раствора (т. е. с увеличением V) увеличивается степень диссоциации α ; величина K остается постоянной; она не зависит от разведения и, следовательно, от концентрации и потому является постоянной. Чем больше K , тем больше концентрация ионов и, следовательно, тем больше вещество диссоциировано.

Закон разбавления В. Оствальда подтверждал теорию электролитической диссоциации и позволял определять зависимость степени диссоциации молекул электролита от концентрации раствора. В дальнейшем этот закон подвергался неоднократно проверке. Было найдено, что для сильных электролитов и концентрированных растворов он неприменим. Потребовались многочисленные исследования ученых конца XIX и начала XX в., чтобы объяснить причину неподчинения сильных электролитов закону разбавления. Плодотворность теории электролитической диссоциации особенно ярко проявилась в том, что она с успехом была использована для объяснения механизма многих химических реакций и природы различных соединений, например комплексных.

В. Оствальд в 1889 г., рассматривая результаты анализов минеральных вод, обратил внимание на несоответствие этих данных с теорией электролитической диссоциации. В работах по аналитической химии обычно сообщали, что в растворе содержится столько-то процентов NaCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , NH_4NO_3 , CaSO_4 и др.¹ Но все эти соли — электролиты, следовательно, они диссоциированы на ионы. Это дало повод В. Оствальду серьезно пересмотреть материал аналитической химии и создать учебное руководство «Научные основания аналитической химии» (1894), сыгравшее большую роль в развитии современной аналитической химии. Ионный механизм реакций дал воз-

¹ Венгерский химик К. Тан в 70-х годах XIX в. считал, что в растворе не существуют те соединения, которые выделяются из него при испарении. В растворе (минеральной воде) находятся химические эквиваленты — «осколки», из которых можно построить при их соединении соли.

возможность истолковать многочисленные факты, полученные при изучении химических превращений веществ.

Теория электролитической диссоциации объединила теорию растворов и электрохимическую теорию. Два потока исследований в трудах С. Аррениуса слились в единый.

«После основания механической теории теплоты, — писал В. Оствальд в 1889 г., — в физических науках не было ни одного столь многообъемлющего ряда идей, как теория растворов Вант-Гоффа и Аррениуса». Теория электролитической диссоциации оказалась приложимой лишь к сильно разбавленным водным растворам и содержала ряд спорных положений. Не удивительно поэтому, что развитие и распространение теории электролитической диссоциации проходило в острой борьбе между сторонниками физической и химической теорий растворов.

БОРЬБА ЗА ПРИЗНАНИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

Научные дискуссии между сторонниками химической теории растворов и сторонниками физической теории Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации Аррениуса представляют собой одну из интереснейших страниц истории химии.

Борьба за признание теории электролитической диссоциации — это не просто исторический эпизод. Она вскрывает глубокие противоречия, накопившиеся в физике и химии в последние десятилетия XIX в., когда происходила ломка старых представлений и некоторых основных, казавшихся прочно установленными, принципов химии и физики. Борьба между сторонниками химической и физической теорий растворов не ограничивалась разногласиями научного характера. При этом выявились и серьезные расхождения в философских воззрениях.

В борьбу были вовлечены почти все крупные физико-химики того времени. Это, конечно, повлекло за собой постановку большого числа экспериментальных и теоретических работ высокой ценности с целью доказать или опровергнуть новые воззрения на природу растворов. Это привело к изучению ряда новых вопросов, выдвинутых в процессе обсуждения спорных моментов. Разделившись на два лагеря, ученые старались на фактах доказать и упрочить свои взгляды, трактующие процесс растворения с химической и физической точки зрения. Дискуссия носила строго научный принципиальный, творческий характер. Ее девизом было — никаких голословных утверждений и пустых деклараций. Ученые выступали вооруженные экспериментальными фактами, новыми гипотезами, которые подкреплялись опять-таки фактами. Этим и объясняется плодотворность такой борьбы, давшей толчок движению науки вперед.

В процессе длительной полемики как перед химической, так и перед физической теорией растворов были поставлены самые

сложные, запутанные вопросы, требовавшие кардинального решения. Это заставляло участников полемики глубоко продумывать отдельные положения, ставить новые эксперименты, привлекать все новые и новые объекты для исследования.

Выступления противников теории электролитической диссоциации способствовали, например, выяснению причин электролитической диссоциации, условий существования ионов в растворе и тех аномалий, которые были найдены при изучении неводных растворов и сильных электролитов. Все это в конечном итоге привело к бурному развитию учения о растворах и физической химии вообще.

Естественно поэтому, что эта борьба между сторонниками физических и химических взглядов на растворы, представляющая одну из любопытнейших исторических картин развития физической химии, заслуживает внимательного рассмотрения. Едва ли какая-нибудь другая теория приобрела столь быстро такое большое число убежденных и деятельных приверженцев и вызвала в то же время такую решительную оппозицию со стороны многих крупных химиков, как теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

В чем же причина того, что теория электролитической диссоциации вызвала почти тотальную оппозицию химиков? Основная причина заключалась в том, что новая теория находилась, казалось бы, в глубоком противоречии с господствующими тогда теоретическими концепциями и опытными данными. У большинства химиков сложилось «незыблемое» убеждение, что разложение электролита в растворе происходит только под влиянием электрического тока. Тысячи химических исследований, посвященных изучению свойств и состава солей, кислот и оснований, убедительно говорили о том, что многие из них — это очень прочные и стойкие соединения, при образовании которых выделяется большое количество энергии. Поэтому представление о том, что наиболее прочные соединения, такие, например, как соли, распадаются на ионы при растворении, большинству химиков 80-х годов XIX в. казалось неправдоподобным.

Широко был принят ничем не доказанный факт, что, например, в водном растворе хлорида натрия содержатся только его молекулы. Так думали потому, что при испарении раствора или вообще при удалении растворителя получается тот же самый хлорид натрия, который был взят до растворения.

В. Оствальд вспоминал, с каким удивлением П. Клеве, учитель С. Аррениуса, известный химик, спрашивал его, указывая на стакан с водным раствором хлорида калия: «Но ведь это бессмыслица — допустить вместе с Аррениусом, что в растворенном хлориде калия хлор и калий отделены друг от друга?» И когда В. Оствальд ответил утвердительно, то «Клеве бросил на него взгляд, выражающий искреннее сомнение в его химической разumnости».

Английский ученый Т. Фитцпатрик, например, в 1888 г. не мог предположить существование в растворе «свободных» атомов, так как, если бы в растворе находились свободные атомы хлора, раствор должен был бы обладать некоторыми свойствами хлорного раствора. Теория С. Аррениуса на этот вопрос отвечала просто. В процессе электролитической диссоциации, например, поваренной соли образуются не атомы натрия и хлора, а ионы (Na^+ и Cl^-), которые обладают в связи с электрическим зарядом особыми свойствами, резко отличными от свойств электрически нейтральных атомов. Благодаря заряду возможно, например, существование таких групп атомов, как NO_3^- , SO_4^{2-} и др., которые в свободном состоянии без электрического заряда неизвестны.

Оставалось, однако, неясным, какие причины обуславливают появление свободных заряженных ионов в растворах, каковы условия существования ионов в растворе. Откуда берется энергия на разложение прочных соединений при растворении? С. Аррениус и В. Оствальд в то время еще не могли объяснить, как появляются электрические заряды на частицах, образующихся при диссоциации электронейтральных молекул электролита. Не был ясен также вопрос о том, почему положительные ионы, находясь в растворе вместе с отрицательными, не разряжаются и не образуют нейтральных частиц.

Теория Аррениуса ответа на эти вопросы не давала. В связи с этим, с одной стороны, раздавались голоса о полной непригодности этой теории; предпринимались даже попытки заменить ее другой. Но эти попытки не имели успеха. С другой стороны, сторонники химической теории настойчиво обращали внимание на роль и влияние растворителя в процессах диссоциации. Было ясно, что игнорирование сколько-нибудь тесной связи между ионами и частицами растворителя, характеризующее теорию Аррениуса в ее первоначальном виде, составляло ее наиболее слабую, уязвимую сторону.

Вспоминая о том времени, когда «бушевала битва на великом поле в химии», С. Аррениус писал: «Высказанный Вант-Гоффом закон Авогадро для разбавленных растворов был встречен еще сравнительно спокойно, ибо по вопросу о поведении растворов в этом отношении еще не было предвзятого мнения; но теория электролитической диссоциации, утверждавшая, что молекулы солей, части которых, по старым представлениям, удерживаются самыми мощными силами, разлагаются на свои ионы в водном растворе, считалась в основе ложной. Поэтому большая часть нападок была направлена именно на этот пункт. Мне приходилось писать одно возражение за другим»¹.

Увлеченный успехами теории электролитической диссоциации, С. Аррениус не понял и не желал слушать возражений против

¹ Arrhenius S. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913, S. 16.



В. А. Кистяковский.

некоторых существенных недостатков его теории. Возможно, что желание уберечь свою теорию от нападков и необходимость серьезных изменений некоторых основных ее предпосылок помещали С. Аррениусу правильно оценить рациональные стороны учения Менделеева. Так или иначе, но сам Аррениус долгое время думал, что аномалии и противоречия будут преодолены в рамках самой теории электролитической диссоциации по мере накопления точного экспериментального материала.

В ответах Аррениуса, Оствальда, Вант-Гоффа на критику не было попыток к примирению и компромиссу с противниками. Напротив, довольно уверенно и резко они критиковали отдельные положения своих

оппонентов и доказывали правоту своих взглядов. Со временем число сторонников теории электролитической диссоциации увеличилось настолько, что ее противники стали говорить «о дикой орде ионистов», принимающих участие в борьбе.

Горячие споры между сторонниками химической теории растворов и теории электролитической диссоциации особенно разгорелись в России в 90-х годах прошлого века. В те годы каждый съезд химиков или заседание научного химического общества представляли собой арену жарких споров, блистательных выступлений в защиту той или иной теории. Так было на IX (1894) и XI (1901) съездах русских естествоиспытателей и врачей и почти на каждом заседании отделения химии Русского физико-химического общества. Перед XI съездом русских естествоиспытателей и врачей по инициативе Д. П. Коновалова, убежденного противника теории электролитической диссоциации, Русское химическое общество избрало тему для доклада на объединенном заседании секций физики и химии «Разбор возражений против теории электролитической диссоциации» и поручило сделать этот доклад В. А. Кистяковскому¹ как стороннику этой теории.

¹ Владимир Александрович Кистяковский (1865—1952) — советский физико-химик, академик; окончил Петербургский университет (1889), с 1903 по 1934 г. профессор Петербургского (Ленинградского) политехнического института. С 1934 по 1939 г. директор Коллоидо-электрохимического института АН СССР.

В. А. Кистяковский согласился сделать доклад, хотя ясно понимал, что ему будет нелегко выступать перед авторитетными русскими химиками, которые в своей основной массе были противниками теории электролитической диссоциации.

В своем докладе В. А. Кистяковский отметил, что теория электролитической диссоциации представляет шаг вперед по пути введения количественных методов в химию. По его мнению, гипотеза свободных ионов не только не противоречит, как об этом говорят его противники, существующим основным принципам физики, но, наоборот, является непосредственным следствием принципа сохранения вещества и энергии и закона Фарадея. Он показал, что теория электролитической диссоциации все больше и больше подтверждается новыми фактами. Данные этой теории в свете учения о диэлектрической постоянной и ассоциации молекул связаны с химизмом. Поэтому и химизм может служить для качественного объяснения свойств растворов. Удастся ли полностью связать между собой эти зависимости, т. е. химическое усложнение частиц привести в связь с теорией электролитической диссоциации,— это вопрос будущего. Поэтому, по мнению Кистяковского, теоретическая химия должна оставаться на «почве теории электролитической диссоциации, как на тропинке, выводящей химию на широкий путь теоретических знаний».

Свою речь В. А. Кистяковский закончил знаменательными словами, что «химизм и электролитическая диссоциация также связаны, и ясно, что качественно можно объяснить свойства растворов также и химизмом. Но для нас важна количественная сторона дела! И как ни дороги нам наши традиции, мы должны стать в ряды сторонников теории электролитической диссоциации, надеясь, конечно, что в будущем удастся замкнуть этот круг зависимостей, найдя непосредственную связь химизма и электролитической диссоциации»¹.

К концу первого десятилетия XX в. споры между сторонниками химической теории растворов и теории электролитической диссоциации стали затихать. Многие вопросы при совместном обсуждении были выяснены; отдельные положения теории электролитической диссоциации были изменены и дополнены. В процессе взаимного обсуждения крайние воззрения уточнились, освободились от своей односторонней ограниченности. Сближение двух теорий произошло по мере дальнейшего развития изучения химических свойств растворов, процессов сольватации, ассоциации и комплексообразования. В целом теория электролитической диссоциации с честью выдержала борьбу. Она постепенно добилась широкого признания, и можно было предвидеть,

¹ Кистяковский В. А. Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации. — Дневник XI съезда русских естествоиспытателей и врачей. СПб., 1901, № 3; ЖРФХО, 1902, т. 34, отд. II, вып. 1, с. 33.

что этой теории предстоят еще долгие годы жизни. Найденные отступления от теории электролитической диссоциации открывали путь для широкого исследования гидратации ионов природы неводных растворов и сильных электролитов.

ТЕОРИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

В 1888 г. В. А. Кистяковский защитил в Петербургском университете кандидатскую диссертацию на тему «Гипотеза Планка — Аррениуса». Это первое в России развернутое изложение и серьезное рассмотрение работ по теории электролитической диссоциации и физической теории растворов Я. Вант-Гоффа. В. А. Кистяковский выступил за объединение химической теории Менделеева с теорией электролитической диссоциации Аррениуса, выдвинул идею гидратации ионов, которая в дальнейшем получила плодотворное развитие в работах И. А. Каблукова, К. Джонса и др. В 1891 г. появилась книга И. А. Каблукова¹ «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии». В ней он показал, что химическая теория Менделеева и теория электролитической диссоциации Аррениуса не противоречат друг другу, а взаимно дополняют, если считать, что электролиты диссоциированы на гидратированные ионы.

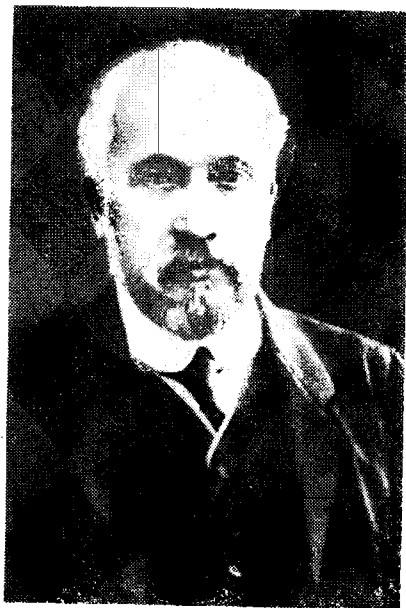
НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

В 80—90-е годы прошлого столетия под влиянием работ С. Аррениуса, Я. Вант-Гоффа и В. Оствальда ученые стали увлекаться водными, и притом разбавленными, растворами, что не могло не привести к некоторой односторонности развития теории растворов. Долгое время считалось почти общепризнанным, что электролиты в неводных растворителях не обладают никакой значительной электролитической проводимостью, так как они в них не диссоциированы. Об этом не раз говорили С. Аррениус, В. Оствальд и другие физико-химики. Это широко распространенное мнение об исключительной роли воды, занимающей благодаря своим особым физическим и химическим свойствам обособленное место среди растворителей, оказалось, однако, ошибочным.

В 1889—1891 гг. появились работы И. А. Каблукова, посвященные измерению электропроводности растворов элект-

¹ Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942) — русский физико-химик, окончил естественное отделение физико-математического факультета Московского университета, в 1880 г. за работу «Многоатомные спирты и их производные» получил кандидатскую степень. С 1882 г. началась его научная и педагогическая деятельность в Московском университете: первоначально в качестве лаборанта, а затем приват-доцента (1885) и профессора (1903). И. А. Каблуков — автор учебников «Основные начала физической химии» и «Основные начала неорганической химии».

ролитов в органических растворителях. Заинтересовавшись вопросом, как влияет природа растворителя на химические свойства кислот, он исследовал электропроводность хлороводорода в различных растворителях (бензол, ксилол, гексан, эфир, метиловый, изобутиловый, амиловый спирты). Им было найдено, что электропроводность хлороводорода в эфире уменьшается с разведением. «Явление,— писал И. А. Каблуков,— неожиданное, так как для большинства водных растворов наблюдается обратное. Подобное уменьшение молекулярной электропроводности показывают также... растворы HCl в изоамильном спирте»¹. Эти экспериментальные данные противоречили положению, установленному Ф. Кольраушем, С. Аррениусом, В. Оствальдом, о том, что молекулярная электропроводность увеличивается с разведением раствора.



И. А. Каблуков.

Открытие аномальной электропроводности показало, что чисто физическая трактовка растворов недостаточна и что химизм своеобразного взаимодействия между растворенным веществом и растворителем (на что указывал Д. И. Менделеев) накладывает яркий отпечаток на их физико-химические свойства. И. А. Каблуков отмечал, что «нельзя смотреть на растворитель как на среду, индифферентную к растворенному телу, а нужно принять некоторое химическое взаимодействие между растворенным телом и растворителем»².

Начиная с 1890 г. Д. П. Коновалов³ провел систематическое

¹ Каблуков И. А. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии. М., 1891, с. 130.

² Там же, с. 134—135.

³ Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929) — русский физико-химик, в 1878 г. окончил Горный институт в Петербурге, а в 1880 г. — Петербургский университет, ученик Д. И. Менделеева, с 1886 по 1907 г. профессор Петербургского университета, преемник (1891) Д. И. Менделеева по кафедре неорганической химии. В 1904 г. назначен директором Горного института, в 1907 г. — Горного департамента, а в 1908—1915 гг. был товарищем министра торговли и промышленности. В 1916 г. возвратился к научной деятельности и был профессором Петроградского технологического института. С 1922 г. президент Главной палаты мер и весов в Ленинграде, с 1923 г. действительный член Академии наук СССР.

экспериментальное исследование, направленное на доказательство химизма в растворах. Стремясь выяснить причины возникновения электропроводности растворов, он систематически стал изучать двойные системы, образованные ароматическими аминами и жирными кислотами (анилин, метиланилин, *o*-толуидин, диметиланилин и уксусная кислота, анилин и пропионовая кислота). В результате этих работ Д. П. Коновалов открыл новый класс электролитов — сольвоэлектролиты, которые почти или совсем не проводят электрический ток; в смеси же, имеющей состав, близкий к молекулярному соотношению, сольвоэлектролит (анилин — уксусная кислота) обнаруживает максимум электропроводности, который возникает в результате химического (кислотно-основного) взаимодействия компонентов этой системы.

В 80-х годах XIX в. индифферентные растворители применяли для изучения кинетики химических процессов. Это было вызвано, с одной стороны, желанием создать в ряде опытов по возможности однородную среду, с другой — необходимостью в некоторых случаях замедлить реакцию, чтобы изучить ход ее во времени. При этом полагали, что растворитель является в данном случае лишь индифферентной средой, не принимающей никакого участия в реакции. Этим вопросом занялся Н. А. Меншуткин¹ и одним из первых исследовал влияние неводных растворителей на скорость химического превращения. На основе своих многочисленных исследований он пришел к общему выводу, что «нельзя отделить химическое воздействие от среды, в которой оно протекает».

ГЛАВА XVII

ТЕРМОХИМИЯ

Уже в XVIII — начале XIX в. появились работы, которые впоследствии способствовали становлению термохимии как науки о тепловых эффектах, сопровождающих химические и физико-химические изменения веществ. О том, что химические процессы сопровождаются выделением теплоты, знали еще флогистики.

¹ Николай Александрович Меншуткин (1842—1907) — русский химик, окончил физико-математический факультет Петербургского университета (1862), с 1876 г. профессор аналитической химии Петербургского университета. В 1885 г. взял на себя преподавание органической химии и заведование органической лабораторией. Был одним из основателей и активным деятелем Русского химического общества. В течение 30 лет (1869—1900) являлся редактором «Журнала Русского химического общества». Н. А. Меншуткин — автор учебников: «Аналитическая химия» (1-е изд., 1871; 16-е изд., 1931) и «Лекции органической химии» (1-е изд., 1883; 4-е изд., 1901). В 1888 г. он опубликовал «Очерк развития химических воззрений».

Однако если к началу XIX в. в химии были достигнуты значительные успехи в изучении состава веществ, то в изучении изменений энергии материальных систем (в данном случае, тепловых эффектов химических реакций), испытывающих химическое превращение, химия делала лишь первые шаги.

Тем не менее развитие химии ставило на повестку дня необходимость глубокого рассмотрения энергетики химических процессов. В первую очередь, естественно, главное внимание было обращено на зависимость между химическими и тепловыми явлениями. Изучением и точным определением тепловых эффектов химических процессов и занялась термохимия.

Следует отметить, что термохимия сразу же приобрела важное практическое значение. Определение теплот горения различных видов топлива, в особенности каменных углей, представляло для техники большой интерес.

Термохимия даже на первых порах играла видную роль в изучении физиологии животных и растений. Однако главная задача термохимии, которая выкристаллизовалась уже в первой половине XIX в., состояла в том, чтобы способствовать решению таких фундаментальных теоретических проблем химии, как измерение «сил» химического сродства и изучение строения соединений, в особенности органических.

У многих ученых во второй половине XIX в. была уверенность в том, что можно выразить в калориях¹ теплоту, оценивающую прочность связи между различными атомами, входящими в состав молекулы. При этом ученые исходили из следующего положения. Сила, с которой атомы, составляющие молекулы, связаны между собой, может быть выражена через определенное количество работы или теплоты, необходимой для разрыва связи между атомами. Молекулы также связаны между собой определенной силой, которая изменяется с изменением агрегатного состояния материи. Эта сила также может быть выражена известным количеством теплоты. Таким образом, в XIX в. перед термохимией открывалась заманчивая перспектива — заложить прочный теоретический фундамент под громадный запас экспериментальных наблюдений, которым уже в то время располагала химия. Поэтому вполне закономерно, что многие ученые посвящали свои работы термохимическим исследованиям.

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ

Простые и изящные опыты привели в 1759—1763 гг. Д. Блэка к формулированию понятия о теплоемкости тел, а также о скрытой теплоте, поглощаемой или выделяемой веществом при

¹ Название «калория» для единицы количества теплоты впервые предложили П. Фавр и И. Зильберман в 1852 г.

переходе из одного агрегатного состояния в другое. С помощью изобретенного им калориметра он произвел первые измерения теплоемкости веществ и теплот испарения и плавления. Д. Блэк впервые указал на то, что необходимо делать различие между количеством и интенсивностью теплоты (т. е. температурой). До этого считалось, что в равных объемах различных тел могут содержаться равные количества теплоты независимо от природы материи, заполняющей эти объемы.

Д. Блэк установил, что скрытая теплота воды составляет в единицах Фаренгейта около 142—143, что близко к современным данным.

Исследования Г. Рихмана и Д. Блэка подготовили почву для более точных калориметрических исследований, которые были проведены в 1780 г. А. Лавуазье и П. Лапласом. Они сконструировали ледяной калориметр, с помощью которого определяли количество теплоты, выделяемой при различных химических процессах. Теплота сгорания углерода, например, была определена ими при всей примитивности их установки довольно точно — она отличалась только на 7% от найденной в точнейших современных исследованиях. В результате своих термохимических исследований А. Лавуазье и П. Лаплас пришли к следующему теоретическому обобщению: «Если при соединении или при любом изменении состояния системы происходит уменьшение свободной теплоты, то эта теплота в полной мере появится вновь, когда вещества вернуться к своему первоначальному состоянию, и, наоборот, если при соединении или при изменении состояния происходит увеличение свободной теплоты, то эта новая теплота исчезнет при возвращении тел к их исходному состоянию». Однако это положение, высказанное лишь как общее правило, в работе Лавуазье и Лапласа не нашло точного опытного подтверждения и доказательства.

Во второй работе о теплоте, опубликованной в 1793 г., ученые привели результаты повторных и более тщательных измерений теплоемкости, произведенных ими зимой 1783/84 г. На основании непосредственных измерений теплоемкости они пришли к выводу, что «знание теплоемкостей веществ и их соединений не может, следовательно, привести нас к знанию теплоты, которая разовьется ими при реакции». Этот вывод имел принципиальное значение, так как здесь впервые в истории химии было установлено, что теплота реакции есть характерная для образования данного соединения величина.

После Лавуазье и Лапласа термохимическими исследованиями занимались в Англии Румфорд, Дэви и Дальтон, а во Франции — Дюлонг и Дебре. Они ограничились в основном отдельными измерениями теплот горения различных веществ, как органических (метан, этилен, спирт, эфир и т. д.), так и неорганических (водород, сера, железо, цинк, сурьма и др.). Все эти экспериментальные работы не привели к установлению каких-либо

закономерностей, кроме, пожалуй, общего, но неточного вывода Дюлонга о том, что «теплота сгорания сложного вещества равняется сумме теплот сгорания его составных частей».

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Г. И. ГЕССА

Трудами петербургского академика Г. И. Гесса было положено начало самостоятельному существованию термохимии. На протяжении ряда лет, с 1830 по 1850 г., им был проведен ряд разнообразных, но построенных по единой продуманной системе калориметрических исследований, по тому времени стоявших на высоком уровне экспериментальной техники и обогативших науку важнейшими выводами и закономерностями. Приступить к термохимическим исследованиям Гесса побудили некоторые проблемы органической и технической химии. Изучая органические соединения, Г. Гесс пришел к выводу, что более глубокое представление о строении и свойствах органических веществ можно получить с помощью термохимических исследований. Поэтому он обратился к «явлениям теплоты и стал измерять теплоту, отделяющуюся при разных химических процессах»¹.

Когда Г. Гесс приступил к термохимическим исследованиям, большое развитие получило атомистическое учение Дальтона. Естественно, было заманчиво, рассматривая теплоту как вид материи, связанной с атомами, доказать для теплоты закон кратных пропорций. В этом отношении на Г. Гесса большое влияние оказали работы Рихтера и Дальтона. В 1836 г. он опубликовал работу «Заметка о применении горячего воздуха для питания доменных печей». В ней содержатся первые попытки обобщить термохимические наблюдения в некоторые закономерности, которым впоследствии суждено было вылиться в четкие формы основных законов термохимии. Г. Гесс одним из первых высказал мысль о том, что тепловой эффект химической реакции может служить мерой сродства между реагирующими веществами.

В 1839 г. Г. Гесс весьма утвердительно заявлял: «Чем прочнее образующееся соединение, тем больше выделяется тепла. Это позволяет надеяться, что точные измерения количеств тепла дадут нам относительную меру сродства и приведут нас к раскрытию его законов»². В 1845 г. Г. Гесс писал: «Если будущность оправдает мнение, что количество отделяющейся теплоты есть мера сродства, чему поныне неизвестно еще ни одного исключения, то измерение количеств отделяющейся теплоты есть путь, который поведет к основанию теории химических соединений»³. Таким образом, Г. Гесса можно по праву считать тем ученым, кто первым пытался дать количественный метод измерения хи-

¹ Гесс Г. И. Основания чистой химии. 6-е изд. СПб., 1845, с. 475.

² Гесс Г. И. Термохимические исследования. М., 1958, с. 12.

³ Гесс Г. И. Основания чистой химии. 6-е изд. СПб., 1845, с. 478.

мического сродства. Мысль Гесса об измерении силы сродства через определение теплового эффекта процесса оказалась весьма плодотворной и своевременной. Вскоре она была воспринята виднейшими термохимиками и легла в основу принципа максимальной работы Бертло — Томсена.

Важность этого теоретического положения очевидна. В химию вводилась точная и подлежащая измерению (выражаемая в определенных единицах энергии — калориях) мера химического сродства, позволяющая предвидеть, хотя и с известными ограничениями, направление и принципиальную осуществимость химических реакций. Высказанное Гессом обобщение свидетельствует и о том, что он подошел близко к совершенно правильному представлению о первом начале термодинамики как о законе не только сохранения, но также и **превращения** энергии, поскольку нельзя говорить об измерении сил сродства выделяемой в процессе теплотой, не подразумевая тем самым их превращения в теплоту.

В 1840 г. Г. Гессом был установлен *закон термонеutrальности*. Если смешать «два раствора нейтральных солей, имеющих одинаковую температуру и образующих при обменном разложении две новые соли, то температура их смеси не изменится; в других случаях изменение температуры едва заметно, так что эти нейтральные растворы, смешиваясь друг с другом, оказываются **термонеutrальными**». Закон Гесса о термонеutrальности растворов солей нашел объяснение только в рамках теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887). Согласно этой теории, в смешанном растворе сильных электролитов ионы остаются теми же, что и были до смешения растворов, и их одновременное присутствие не вызывает никакого процесса, в связи с чем не имеет места никакой тепловой эффект. В 1840 г. Г. Гессом был окончательно сформулирован фундаментальный закон термохимии — *закон постоянства количества теплоты*.

Относительно открытия этого основного закона термохимии Гесс сообщил Я. Берцелиусу в письме от 10 февраля 1841 г., в котором писал, что он пришел «к косвенному методу определения теплоты, какую должны давать различные вещества при сгорании, а так как трудно изолировать вещества, то косвенный метод может дать нам огромные преимущества». В работе 1842 г. Г. Гесс писал: «...я установил, что каким бы путем ни совершалось соединение, — имело ли оно место непосредственно или происходило косвенным путем в несколько приемов, — количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно. Этот принцип настолько очевиден, что, если бы я не считал его доказанным, я, нисколько не задумываясь, принял бы его за аксиому. Между тем, несмотря на его очевидность, следует постоянно повторять его, потому что, как я неоднократно смогу показать, большая часть ошибок, кото-

рые совершают при исследовании тепловых связей, происходит в конечном счете от забвения этого принципа»¹.

Г. Гессу, таким образом, удалось установить закон, по которому тепловой эффект химического превращения определяется лишь начальным и конечным состоянием и не зависит от ее промежуточных состояний. Он не только открыл основной закон термохимии, доказав его экспериментально, но и использовал его в качестве руководящего начала для расчета энергетических балансов физико-химических процессов. Этот закон, по словам Гельмгольца, выражает принцип сохранения энергии применительно к химическим процессам. Чтобы оценить значение открытого Г. Гессом закона для науки, надо вспомнить, что только в 1842 г. появилась статья Р. Мейера, в которой был сформулирован принцип сохранения энергии, а в 1847 г. Г. Гельмгольц показал общее значение этого принципа.

ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ

История термохимии второй половины XIX в. связана главным образом с трудами двух выдающихся ученых — Марселе-на Бертло в Париже и Юлиуса Томсена в Копенгагене². Масштабы проведенных ими исследований огромны. Достаточно сказать, что Бертло опубликовал по термохимии 152 собственные работы и 63 совместно со своими многочисленными учениками — таким образом, всего 215, и, кроме того, он издал двухтомную монографию по термохимии, объединив весь фактический материал под знаком единой теоретической концепции³. Свои исследования в области термохимии М. Бертло начал с усовершенствования экспериментальных методов калориметрии, которые были доведены им до большой точности.

В 1873—1875 гг. М. Бертло опубликовал ряд статей под заглавием «Общие начала термохимии», где подробно описал методику калориметрических исследований. Он создал в 1881 г. первую конструкцию калориметрической бомбы, описанную в статье «Новый метод определения теплоты образования органических соединений». Эта работа вызвала огромный интерес среди физико-химиков, так как она открывала новые широкие возможности в проведении термохимических исследований. Калориметрическая бомба Бертло нашла применение во всех термохимических лабораториях мира.

¹ Гесс Г. И. Термохимические исследования. М., 1958, с. 109—110.

² Юлиус Томсен (1826—1909) — датский химик. С 1866 г. профессор Копенгагенского университета. В 1883—1902 гг. директор Политехнического института в Копенгагене.

³ Каблуков И. А. Работы М. Бертло по термохимии. — В кн.: М. Бертло, 1827—1927. Л., 1927, с. 45.

Хотя и менее многочисленными, но весьма обширными были труды Томсена, обобщившего результаты своих исследований в четырехтомной монографии¹. Руководящей идеей в трудах Томсена, как и в работах Бертло, было положение о тепловом эффекте химических реакций как о мере сродства между реагирующими веществами. Видный датский химик Н. Бьеррум, рассматривая научное творчество Томсена, отметил, что теория химического сродства, выдвинутая Томсеном на основе термохимических исследований, еще в 50-х годах XIX в. «была очень полезна, — она в течение многих лет являлась единственным многократно использованным средством... для предсказания возможности химической реакции».

Дальнейшее развитие термохимического аспекта учения о химическом сродстве связано с именем М. Бертло. Он стремился разработать общие принципы химической механики, лежащие в основе образования самых различных соединений. В 1875 г. в статье «Об общих началах термохимии» М. Бертло писал: «Термохимия опирается на три основных начала:

1. Принцип молекулярных работ: количество теплоты, выделяющейся при какой-нибудь реакции, служит мерой суммы физических и химических работ, совершаемых при этой реакции.

2. Принцип калорического эквивалента химических превращений.

3. Принцип максимальной работы: всякое химическое превращение, совершающееся без вмешательства посторонней энергии, стремится к образованию тела или системы тел, которые выделяют наибольшее количество тепла»².

Это положение Бертло возвел в ранг основного закона термохимии, с точки зрения которого он рассматривал весь огромный, полученный им и другими исследователями экспериментальный материал. М. Бертло многие годы своей жизни посвятил систематическому определению количеств теплоты, выделяемой при химических превращениях. Он стремился дать химикам данные термохимических измерений, которые с точки зрения его учения были пригодны для вычисления направления реакций. Принцип максимальной работы открывал, по мнению М. Бертло, возможность для предвидения принципиальной осуществимости химического взаимодействия.

КРИТИКА ПРИНЦИПА МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ

Наиболее серьезные и обоснованные возражения против принципа максимальной работы были сделаны русским хими-

¹ Thomsen J. Thermochemische Untersuchungen. Bd. 1—4. Leipzig, 1882—1886.

² Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. Очерки по истории физической химии. М., 1964, с. 147.

ком А. Л. Потылицыным¹. В многочисленных термохимических исследованиях он поставил своей задачей проверить для различных химических процессов применимость принципа максимальной работы. В этом отношении заслуживают особого внимания монографии А. Л. Потылицына «О способах измерения химического сродства» (1880) и «О значении теплоты образования солей при реакциях двойных разложений» (1886), посвященные в основном критике взглядов и возражений М. Бертло. Работы Потылицына и его критика принципа максимальной работы не были направлены на то, чтобы показать полную несостоятельность этого принципа. Эти работы на строго экспериментальной основе установили **границу** применимости принципа максимальной работы, придав ему большую определенность.

По мнению В. Ф. Лугинина², принцип максимальной работы Бертло «не имеет характера закона природы, обоснованного теоретически». Термодинамика подтвердила только то положение, что химические реакции, протекающие при невысоких температурах, идут вообще в сторону выделения теплоты. Выводы термодинамики не дают, однако, указаний на то, что химический процесс должен протекать непременно с **максимальным** выделением теплоты, т. е. «что в случае возможности для данной реакции нескольких путей, которым соответствует выделение теплоты, реакция непременно пойдет по пути, приводящему к наибольшему выделению ее». Все же Лугинин признавал, что закон Бертло, сформулированный на основании огромного экспериментального материала, «может служить во многих случаях полезным указанием для определения направления, по всей вероятности, возможного для данной реакции»³.

Как справедливо отметил Г. Бредиг, «такой гениальный стрелок, как Бертло, не мог все же попасть слишком далеко от цели. В самом деле, имеется большое число химических процессов, в которых вполне можно применять его и томсеновский принцип просто как приближенное правило»⁴.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В 1884 г. появились знаменитые «Очерки по химической динамике» Я. Вант-Гоффа, в которых был сделан существенный

¹ Алексей Лаврентьевич Потылицын (1845—1905) — русский химик. Окончил Петербургский университет. В 1883—1895 гг. профессор Варшавского университета; в 1895—1900 гг. директор Ново-Александровского института.

² Владимир Федорович Лугинин (1834—1911) — русский химик. С 1891 г. приват-доцент, а с 1899 г. профессор Московского университета, где основал термохимическую лабораторию.

³ Лугинин В. Ф. Краткий курс термохимии. М., 1903, с. 115.

⁴ Bredig G. M. Berthelot — Z. angew. Chem., 1907, Bd. 20, S. 689.

шаг вперед в обосновании и установлении границ применимости правила максимальной работы.

По мнению Я. Вант-Гоффа, принцип максимальной работы не оправдывается как общий закон природы, но самый термин «максимальная работа» выбран удачно. М. Бертло предложил такой термин для предсказания направления реакции; этот термин связывает течение химического процесса с той работой, которая совершается в ходе процесса. Однако Я. Вант-Гофф подчеркивал, что, вопреки воззрениям Бертло, выделение теплоты при химических превращениях и способность производить работу не есть одно и то же. Оба явления часто, но не всегда сопутствуют друг другу. Согласно принципу подвижного равновесия Вант-Гоффа, при понижении температуры равновесие смещается в сторону системы, образование которой сопровождается выделением теплоты. Отсюда следует, что при сравнительно невысоких температурах будут преобладать системы, выделяющие теплоту. При повышении же температуры количество таких систем будет все более и более уменьшаться, и при достаточно высоких температурах доминирующими будут те системы, которые образуются с поглощением теплоты.

Рассмотрев различные случаи химического равновесия, Я. Вант-Гофф пришел к следующему теоретическому обобщению: «Химические равновесия, к какой бы категории они ни относились, полностью и без исключения смещаются при абсолютном нуле в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением теплоты; таким образом, в этих условиях можно в самом точном смысле говорить о принципе максимальной работы»¹.

Таким образом, в свете теории Вант-Гоффа становится ясным, что принцип максимальной работы только потому так часто оправдывается на опыте, что температура, при которой происходят большей частью химические превращения, сравнительно низка. При достаточно высоких температурах большинство химических равновесий будет смещаться в сторону систем, которые образуются с поглощением теплоты. Следовательно, большая часть превращений, происходящих при высоких температурах, должна сопровождаться поглощением теплоты. Таким образом, строго термодинамически Вант-Гофф подтвердил тот вывод, что принцип максимальной работы вполне справедлив только при температуре абсолютного нуля, когда работа сродства (A) действительно может быть измерена тепловым эффектом процесса. При любой температуре, отличающейся от абсолютного нуля, работа сродства составляет лишь часть теплового эффекта. «Работа, выраженная в калориях, какую сродство может совершить при данной температуре, равна ко-

¹ Вант-Гофф. Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 149.

личеству тепла, выделяемого при переходе, деленному на абсолютную температуру точки перехода и умноженному на разность между этой температурой и той температурой, при которой имеет место переход». Я. Вант-Гофф особо отметил, что вплоть до точки перехода сохраняется идентичность знаков обеих величин — A и q . В точке же перехода работа сродства становится равной нулю, а затем приобретает обратный знак. Изменение знака отвечает изменению направления протекающей реакции; направление становится противоположным тому, которое следовало бы ожидать, учитывая выделяющуюся теплоту. «Таким образом, — заключает Я. Вант-Гофф, — пользуясь терминологией Бертло, в точке перехода имеет место переход от принципа максимальной работы к принципу минимальной работы».

Теоретические обобщения Я. Вант-Гоффа, основанные на законах термодинамики, дали новое освещение принципу максимальной работы и указали, при каких именно условиях он точно соблюдается.

К концу 70-х — началу 80-х годов XIX в. в химии сложились две системы воззрений о законах действия и мере химического сродства: одна, основанная на представлении об обратимом химическом равновесии, другая — термохимическая, характеризующая энергетику химического процесса. Впоследствии химическая термодинамика, объединив эти представления, твердо установила, что мерой сродства является свободная энергия.

Другое важное применение термохимии нашла в решении вопроса о строении органических и неорганических соединений. Уже в трудах Гесса можно найти ряд ценных указаний на то, что термохимические измерения можно рассматривать как одно из важнейших средств для определения строения вещества.

Исследования Томсена, Бертло, Штомана, Лугинина и их учеников показали возможность изучения строения и реакционной способности соединений, исходя из термохимических данных. Термохимические исследования помогли, например, решить вопрос о влиянии изомерии на теплоту сгорания изомерных соединений. Именно термохимия впервые позволила заглянуть в энергетику атомов и молекул. Правда, многие надежды ученых решить с помощью термохимических исследований кардинальные вопросы химии не оправдались. Пришлось отказаться от попыток построить теорию химического сродства лишь на данных термохимии. В 1891 г. немецкий термохимик Г. Ян писал, что «мы должны оставить надежду на возможность вывести из тепловых эффектов абсолютную меру для сил химического сродства... С помощью одних лишь термохимических данных нельзя решить давно поставленного вопроса о прямом измерении сил химического сродства, но, с другой

стороны, было бы поспешно отрицать всякое значение этих исследований»¹.

Яркую характеристику состояния термохимии на рубеже XIX и XX вв. дал Д. И. Менделеев: «Термохимические данные, представляя большой и самостоятельный интерес, никоим образом не могут еще в настоящее время служить исходным пунктом для создания химической механики, и пользование этими данными должно быть ограничиваемо тесным кругом непосредственного применения к изучению теплотных явлений да к сравнительному изучению близких между собою тел и реакций. Но при дальнейшей разработке вопросов и методов термохимии от нее можно ожидать новых, существенных вкладов в область теоретической химии»². Эти слова Д. И. Менделеева полностью оправдались.

ГЛАВА XVIII

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Равновесные химические процессы приобрели во второй половине XIX в. огромное значение для химии, во-первых, благодаря их общности, во-вторых, благодаря простоте применения к этим явлениям строгих принципов термодинамики. По словам Я. Вант-Гоффа, химическое равновесие — это область, где «данные физики, химии и математики могут дополнять друг друга, как нигде в другом месте»³. Основные принципы учения о химическом равновесии были выдвинуты К. Бертолле. Он считал, что прямые реакции идут лишь до определенного предела, так как они тормозят обратные реакции, равновесие «химических сил» зависит также от действия теплоты и от агрегатного состояния веществ как вступающих в реакцию, так и образующихся. Интерес к этой проблеме повышается с середины XIX в. и с каждым годом возрастает.

Последователь учения К. Бертолле — Г. Розе в 1851 г. писал: «Учение Бертолле, развитое с истинно философским остроумием, сначала было принято со справедливым и всеобщим одобрением. Однако несколько лет спустя, побужденные достойными удивления работами Г. Дэви, Я. Берцелиуса, Ж. Гей-Люссака и Л. Тенара, почти все химики занялись разработкой учения о простых химических пропорциях... Однако законы Бертолле большею частью не опровергнуты, именно,

¹ Ян Г. Основания термохимии и ее значение для теоретической химии. СПб., 1893, с. 20.

² Менделеев Д. И. Основы химии. СПб., 1900, с. 543.

³ Вант-Гофф Я. Современная теория растворов. — Научное обозрение, 1896, № 19, с. 584.

несомненно, вполне справедлив основной принцип так называемой химической массы, на котором основываются все остальные»¹.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Факты, говорившие о том, что процесс химического взаимодействия зависит от количества действующих масс, поступали из области как органической, так и неорганической химии. Работы Г. Розе (1851), Р. Бунзена (1853), Д. Глэдстона (1855) дали материал (в основном по реакциям двойного обмена) для доказательства существования обратимых химических превращений и возможности изменения направления реакции путем подбора соответствующих условий ее протекания. В 1857 г. А. Сент-Клер Девиль² доказал, что разложение химических соединений начинается ниже температуры их полного разложения. В статье «О диссоциации, или самопроизвольном разложении, веществ под влиянием тепла» (1857) А. Сент-Клер Девиль показал, что под влиянием температуры происходит разложение водяного пара на кислород и водород при температуре плавления платины (1750°C) и при температуре плавления серебра (950°C).

В лекциях о диссоциации, прочитанных в 1864 г. перед Французским химическим обществом, А. Сент-Клер Девиль сформулировал конечный вывод своих экспериментальных наблюдений: «Превращение водяных паров в смесь водорода и кислорода есть полная перемена состояния, соответствующая определенной температуре, и эта температура является постоянной при переходе из одного состояния в другое, в каком бы направлении эти перемены ни происходили». Это «явление самопроизвольного (т. е. без вмешательства химических агентов. — Ю. С.) разложения воды я предлагаю назвать диссоциацией».

Это определение охватывало только те случаи, «в которых разложение имеет место частично и при температуре более низкой, чем температура, которая соответствует абсолютному разрушению соединения», т. е. случаи обратимого разложения, продукты которого снова взаимодействуют между собой, когда силы, вызывающие разложение, удалены.

Трудности, возникающие во время опытов, были связаны с необходимостью быстрого охлаждения продуктов диссоциации и создания эффективного способа разделения их друг от

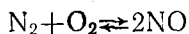
¹ Rose H.—Pogg. Ann., 1851, Bd. 82, S. 545.

² Анри Этьен Сент-Клер Девиль (1818—1881) — французский химик, с 1851 г. профессор Высшей Нормальной школы в Париже, член Парижской Академии наук (1861). Разработал первый промышленный способ получения алюминия (1854). Предложил новый метод плавки и очистки платины. Произвел синтез различных минералов. В 1869 г. избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук.



А. Э. Сент-Клер Девиль.

ленно пропускали исследуемый газ. В центре фарфоровой трубки проходила тонкая серебряная трубочка, через которую протекала холодная вода. При пропускании через горячую фарфоровую трубку в противоположном направлении оксида углерода (II) на серебряной трубочке отлагался углерод; при пропускании хлороводорода получался хлорид серебра. Впоследствии В. Нернст показал, что методом «закаливания» можно количественно изучать равновесие системы, установившееся при высокой температуре, например:



А. Сент-Клер Девиль связывал химическое равновесие с двумя взаимообусловленными процессами: соединением и разложением. Труды его по термической диссоциации имели первостепенное значение для дальнейшего развития учения о химических равновесиях.

«...Исследования Анри Сент-Клер Девилья, посвященные явлению диссоциации, — писал Ж. Дюма, — являются величайшим приобретением не только химии, но и физики. Благодаря открытию этого капитального явления (термической диссоциации. — Ю. С.) он обнаружил новый путь в науке — путь сближения химических явлений с чисто физическими»¹.

¹ Oesper R. E., Lemay P. Henri Sainte-Claire Deville (1818—1881). — В кн.: *Chymia*, 1950, v. 3, p. 290.

Исследования А. Сент-Клер Девиля по диссоциации, как справедливо отметил Н. Н. Бекетов¹, составляют не только «историческую эпоху в развитии химии», но и «поворот в направлении изучения химии. С этих пор началось опять (почти заброшенное) изучение химических явлений (вместо почти исключительно изучения состава и строения соединений), т. е. изучение статической химии пошло рядом с изучением химии динамической»². Работы Сент-Клер Девиля приковали внимание ученых к изучению явлений диссоциации.

В 1859—1865 гг. Н. Н. Бекетов, изучая зависимость явлений вытеснения одних элементов другими от внешних физических условий (температура, давление и т. д.), на примере реакции вытеснения водородом металлов из растворов их солей показал, что «это действие водорода зависит от давления газа и крепости металлического раствора, или, другими словами, от химической массы восстанавливаемого тела»³. Он установил, что «химическое действие газов зависит от давления и, смотря по величине давления, может даже совершаться в обратном направлении»⁴. Уточняя это положение, ученый отмечал, что действие газа пропорционально давлению или массе. Данные исследования имели большое значение для развития учения о химическом равновесии и для подготовки открытия закона действующих масс.

В 1862 г. появилась работа М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиля «Исследования о сродстве. Об образовании и разложении эфиров», в которой ученые обобщили большой фактический материал о зависимости предела реакций этерификации и омыления от количеств взаимодействующих веществ. В 1867—1868 гг. А. Дебре⁵ пришел к следующему обобщению: давление газообразной составной части или составных частей, полученных в

¹ Николай Николаевич Бекетов (1827—1911) — русский физико-химик, в 1848 г. окончил Казанский университет, с 1859 по 1887 г. профессор химии Харьковского университета, с 1886 г. академик Петербургской Академии наук. Основные работы посвящены изучению природы химического сродства, химического равновесия и термохимии. В 1864 г. Н. Н. Бекетов организовал на физико-математическом факультете Харьковского университета физико-химическое отделение, на котором он читал систематический курс лекций по физической химии. По словам ученика Н. Н. Бекетова — И. П. Осипова, «Харьковский университет может гордиться тем, что в нем, в первом из европейских университетов... организовано было систематическое преподавание этого предмета». С 1889 г., в разные годы, Н. Н. Бекетов был президентом Русского физико-химического общества.

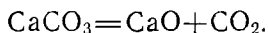
² Бекетов Н. Н. Речь химика. СПб., 1908, с. 149.

³ Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. — Избранные произведения по физической химии. Харьков, 1955, с. 38.

⁴ Там же, с. 49.

⁵ Анри Дебре (1827—1888) — французский химик, в 1855—1868 гг. ассистент А. Сент-Клер Девиля в Высшей нормальной школе, с 1868 г. преподаватель в Политехнической школе в Париже.

процессе диссоциации, постоянно при любой определенной температуре и не зависит от количества первоначального вещества, претерпевшего разложение. А. Дебре показал, что во многих случаях, когда твердое вещество диссоциирует:



давление диссоциации зависит только от температуры, но не от количества присутствующих веществ. Он нашел, что при 610°C давление оксида CO_2 над известняком CaCO_3 поднимается до 48 мм и увеличивается затем с возрастающей скоростью, пока, наконец, при 910°C не достигает атмосферного. При этой температуре углекислый газ как бы «выкипает» из известняка. Этот вывод имел важное практическое значение. При обжигании известняка температуру желательного доводить до 910°C , чтобы получить негашеную известь.

Положение К. Бертолле о действии химических масс, как показали работы Р. Бунзена и Ф. Малагутти, требует поправки, так как пропорцию распределения нельзя выразить отношением:

$$p : p_1 = q : q_1$$

Оказалось, что пропорциональность эта верна тогда, когда в формулу вводят коэффициенты, названные, по предложению Р. Бунзена, показателями химического сродства:

$$kp : k_1 p_1 = q : q_1$$

Необходимо было выяснить их физический смысл. Первоначально пытались установить коэффициенты сродства для каждого соотношения взятых масс в отдельности. Затем возникла мысль найти общий путь вычисления условий равновесия для любых количеств реагирующих веществ. Широко используя экспериментальные данные М. Бертолле и Пеан де Сен-Жиля, а также собственные результаты, опираясь на принятое в 60-х годах XIX в. механическое толкование природы сил «сродства», К. Гульдберг¹ и П. Вааге² в работах 1862—1867 гг. представили равновесие обратимой обменной реакции как равенство двух сил сродства, действующих в противоположных направлениях. Авторы математически сформулировали закон действующих масс; они построили свою теорию на общем условии равновесия:

$$p_1 q / p q_1 = k / k_1 = k_2$$

В этой формуле p , q , p_1 , q_1 — величины активных масс четырех веществ равновесной системы, а k и k_1 — коэффициенты

¹ Като Максимилиан Гульдберг (1836—1902) — норвежский физико-химик, с 1869 г. профессор технологии университета в Христиании (ныне Осло).

² Петер Вааге (1833—1900) — норвежский химик, с 1866 г. — профессор химии университета в Христиании.

сродства каждой из двух пар реагирующих веществ. В условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, зависимы между собой. Нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой изменения концентраций всех остальных веществ, участвующих в реакции, которое приводит к прежнему численному значению постоянной для равновесия при данных условиях.

К. Гульдберг и П. Вааге писали: «Мы полагаем, что для определения величины химических сил необходимо исследовать химические процессы всегда в таких условиях, чтобы одновременно проявлялись их оба противоположных направления... Если считать, что при данном химическом процессе действуют две противоположные силы: одна, стремящаяся образовать новые вещества, и другая — восстановить первоначальные соединения из новых, то делается очевидным, что, когда эти силы в химическом процессе становятся одинаковыми, система находится в равновесии».

В классической монографии К. Гульдберга и П. Вааге «Исследования сил химического сродства» (1867) было показано, что химические реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлении. «Сила, вызывающая образование A и B , возрастает пропорционально коэффициенту сродства для реакции $A+B=A'+B'$, но, сверх того, она зависит от масс A и B . Мы вывели из наших опытов, что сила пропорциональна произведению действующих масс двух тел A и B . Обозначив действующие массы тел A и B через p и q и коэффициент сродства через k , получим, что сила равна k/pq »¹.

«Силы» прямой и обратной реакций уравниваются, в результате чего

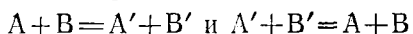
$$kpq = k'p'q'$$

Последнее равенство и представляет собой *закон действующих масс*.

Свой труд К. Гульдберг и П. Вааге закончили следующими словами: «Хотя мы и не разрешили проблемы химического сродства, мы надеемся, что высказали общую теорию химических реакций, именно рассмотрение тех реакций, при которых имеет место состояние равновесия между противоположными силами... Целью нашего сочинения было показать, во-первых, что наша теория объясняет химические явления в общем, и, во-вторых, что формулы, основанные на этой теории, согласуются достаточно хорошо с количественными опытами... Все наши желания исполнились бы, если бы посредством этого труда мы успели бы привлечь серьезное внимание химиков на ветвь химии, которой, несомненно, слишком пренебрегали с самого начала нынеш-

¹ Гульдберг К. М., Вааге П. Исследования сил химического сродства. Харьков, 1892, с. 7.

него столетия»¹. В 1879 г. появилась статья К. Гульдберга и П. Вааге «О химическом сродстве»², в которой дано молекулярно-кинетическое объяснение химических реакций и равновесий вместо представлений о действии статических «сил». Для объяснения равновесия противоположных реакций



авторы считали, что «недостаточно простого предположения о силах притяжения между веществами или их составными частями... Необходимо принять во внимание движение атомов и молекул... Состояние равновесия, которое наступает при такого рода химических процессах, есть состояние подвижного равновесия, так как одновременно имеют место две противоположные химические реакции: протекает не только образование A' и B' , но и обратное образование A и B . Если в единицу времени образуются равные количества каждой из этих пар, существует равновесие»³. Исходя из такой трактовки химического равновесия, К. Гульдберг и П. Вааге впервые дали кинетический вывод закона действующих масс, основанный на положении, что скорость реакции определяется вероятностью столкновения вступающих во взаимодействие частиц.

С 1880 г. появляется большое число работ, которые разнообразными путями подтверждали закон действующих масс. В научную и учебную литературу он входит как один из основных законов химии. В дальнейшем было установлено, что этот закон (в его классической форме) неприменим к неидеальным системам. Замена в формуле концентраций величинами-активностями позволила успешно применять закон действующих масс для изучения равновесия химических реакций. В настоящее время он также служит основным уравнением химической кинетики, используемым для расчета технологических процессов.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

При исследовании химического превращения выяснилось, что состояние подвижного равновесия есть не состояние, а процесс, когда одновременно протекают две противоположные реакции. Предел наступает при одинаковых скоростях прямой и обратной реакций. Это положение, по которому химическое равновесие является динамическим, а не статическим, явилось основой ведущего направления в изучении химического равновесия во второй половине XIX в. Начало этому направлению было поло-

¹ Гульдберг К. М., Вааге П. Исследования сил химического сродства. Харьков, 1892, с. 74.

² См., Guldberg C. M., Waage P. Ober die chemische Affinität. — J. prakt. Chem., 1879, Bd. 19, S. 69—114.

³ Там же, S. 25.

жено трудами А. Вильямсона и Р. Клаузиуса¹. «...Состояние равновесия не есть состояние покоя... но такое состояние, при котором (в случае испарения жидкости. — Ю. С.) постоянно происходящие испарение и сгущение, как равные по силе, уравновешивают друг друга»², — писал Р. Клаузиус (1857).

При статическом взгляде на химическое равновесие принимали, что когда равновесие достигнуто, то большая сила химического сродства преодолела меньшую, которая уже не в состоянии вызвать какие-либо превращения в обратную сторону. А. Вильямсон первый высказал представление о равновесии, согласно которому в данный промежуток времени совершается столько же превращений в одном направлении, сколько их совершается в обратном направлении. Обе реакции идут одновременно. Отрицая общераспространенное мнение химиков, что «атомы находятся в состоянии покоя», А. Вильямсон отмечал: «Я отвергаю эту гипотезу и основываю свои взгляды на более широком базисе движения атомов»³.

Молекулярно-кинетическое истолкование химических процессов можно встретить в трудах А. М. Бутлерова, А. Кекуле, Н. Н. Бекетова, Л. Мейера. В 1867 г. Л. Пфаундлер применил кинетическую теорию газов к явлениям химического равновесия и к объяснению диссоциации химических соединений. Он развил «теорию одновременно совершающихся обратимых реакций как следствие непрерывных изменений состояния молекул». На основе молекулярно-кинетического учения ему удалось показать тесную связь между такими категориями химических равновесий, как процесс диссоциации и реакции двойного обмена. При рассмотрении многих физико-химических явлений и при выводе формул ученые использовали неверную гипотезу, что все молекулы идентичны со всех точек зрения. Между тем, чтобы глубже проникнуть в сущность механизма явления, оказалось необходимым ввести новое понятие, которое позволило бы более точно и логично подойти к физико-химическому явлению. Эту новую мысль развили Р. Клаузиус, Д. К. Максвелл⁴ и Л. Больцман⁵ в своих трудах по статистической механике: не все молекулы одинаковы с физико-химической точки зрения; они отличаются друг от друга по скорости, направлению и энергии. Общий эффект их действия выражается как средняя величина, наблю-

¹ Рудольф Клаузиус (1822—1888) — немецкий физик, профессор Цюрихского (с 1857 г.), Вюрцбургского (с 1867 г.) и Боннского (с 1869 г.) университетов.

² Clausius R. — Pogg. Ann., 1857, Bd. 100, S. 361—362.

³ Williamson A. Über die Theoria der Aetherbildung. — Ann. Chem. Pharm., 1851, Bd. 77, S. 46.

⁴ Джеймс Клерк Максвелл (1831—1879) — английский физик, член Лондонского королевского общества.

⁵ Людвиг Больцман (1844—1906) — австрийский физик, профессор физики в университетах в Граце (1869—1888), в Мюнхене (1889—1894) и Вене (с 1894 г.).

даемая опытным путем. Эти представления позволили в дальнейшем внедрить в физическую химию теорию вероятности, теорию квантов Планка и принцип распределения. Д. Максвелл показал, что устойчивое состояние газа определяется не равенством движения его отдельных частиц, а распределением их скоростей, величины которых постоянно изменяются.

В сложном газообразном (или жидком) теле или в смеси часть кинетической энергии отдельных частиц при тех же условиях может перейти в потенциальную, производя работу дезагрегации, диссоциации, растворения или химического соединения. Потраченная же на работу тепловая энергия частиц известной ограниченной системы тел будет заимствоваться ею из окружающей среды.

Распределение скоростей частиц в газообразных, жидких, а также в твердых телах, объясняя участие температуры при химических реакциях, в то же время делает не только понятным, но даже необходимым существование в природе химических превращений, которые могут идти «сами собой» при всякой температуре. Устойчивость системы химически действующих тел определяется особым состоянием равновесия между количеством теплоты, заключающейся в ней в данный момент и способной производить работу, и количеством работы молекулярных сил.

Теорию динамического химического равновесия развивал Д. И. Менделеев. Он отрицал статику по отношению к внутреннему состоянию вещества, считая, что атомы в молекулах находятся в состоянии непрерывного движения: «Видя запас живой силы, проявляющейся в атомах и частицах при акте их взаимодействия и выражающейся в физических и механических проявлениях, их сопровождающих, химики должны признать в самих частицах атомы в движении, снабженные живою силою, которая не творится и не пропадает, как сама материя. Следовательно, в химии должно признавать и искать подвижные равновесия не только между частицами, но и внутри них, между атомами»¹. Д. И. Менделеев обращал внимание на обратимость химических реакций и превращений. «Если мы знакомимся с химическими отношениями, то в конце концов убеждаемся в том, что химические реакции или отношения суть обратимые»². Он стремился выявить и изучить условия подвижных равновесий как между молекулами, так и между атомами. «Атомы в частице, — писал Д. И. Менделеев, — должно представить находящимися в некотором подвижном равновесии и действующими друг на друга»³. Эти представления, как мы знаем, он

¹ Менделеев Д. И. Соч., т. 8, с. 638—639.

² Менделеев Д. И. Соч., 1949, т. 15, с. 569.

³ Менделеев Д. И. Соч., 1952, т. 25, с. 297.

распространил в 70—80-х годах на обширную область растворов.

Представители динамического учения видели в изменениях движения атомов причину химических взаимодействий. Это соответствует современной точке зрения, учитывающей движение электронов и ядер атомов и изменение этих движений при химическом взаимодействии.

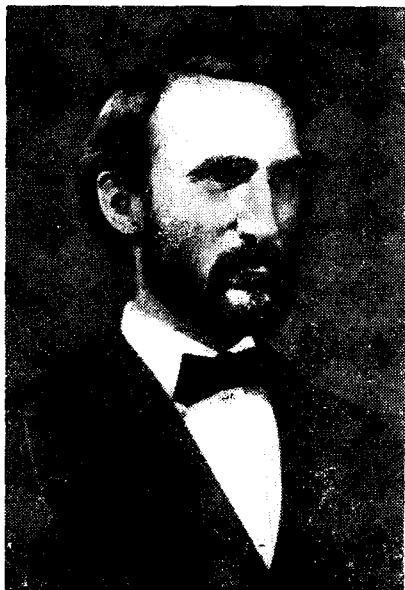
ПРАВИЛО ФАЗ

В трудах Коннектикутской Академии наук (США) был напечатан ряд термодинамических работ (1873—1878) Д. В. Гиббса¹, из которых книга «Равновесия в гетерогенных системах» представляла для физико-химиков наибольший интерес. Д. Гиббс открыл основные законы равновесия в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Он впервые ввел новые понятия, имеющие большое значение для изучения химических равновесий: фазы — физически и химически однородные тела, из которых получается неоднородная равновесная система; компоненты — независимые переменные составные части, при соединении которых образуются различные фазы данной системы. Характер равновесия между несколькими фазами данной системы был определен совершенно точно по соотношению между числом фаз и числом компонентов в системе. Соотношение между числом компонентов n и максимальным числом фаз m равновесных систем Д. Гиббс выразил в правиле фаз:

$$m + F = n + 2$$

Правило фаз Гиббса устанавливает закономерность, существующую в равновесиях между двумя (или более) веществами или целой системой веществ. Понятия о фазах и компонентах в связи с правилом фаз внесли единство и простоту при изучении сложных химических равновесий и послужили основой для классификации сложных явлений. Это позволило объединить в одну стройную систему все данные, полученные при изучении многочисленных гетерогенных систем. На основе учения о фазе возникла новая наука, изучающая не отдельные оторванные друг от друга химические индивиды, а их совокупность, их взаимоотношение и превращения. Учение о фазах позволило решить проблему о равновесии неоднородных систем, построенных из нескольких фаз в общем виде, исходя из более общих представлений, не выдвигая никаких гипотез о молекулярном

¹ Джозайя Виллард Гиббс (1839—1903) — американский физик-теоретик, родился и жил в Нью-Хейвене (штат Коннектикут), с 1871 г. профессор математики в Йельском университете, автор классических трудов по химической термодинамике и статистической механике.



Д. В. Гиббс.

строении веществ, слагающих систему.

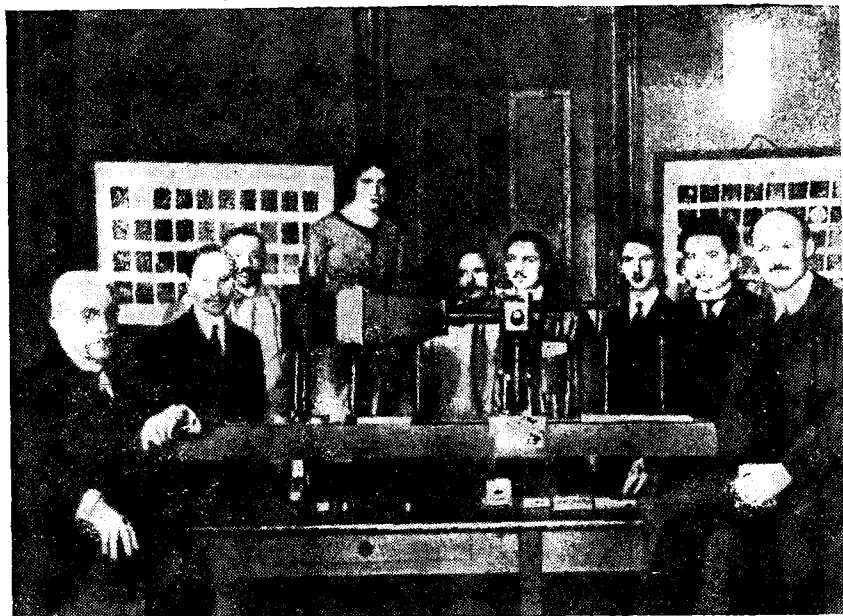
Следует отметить, что выводы Д. Гиббса были впоследствии получены независимо от него другими исследователями. Так, в 1884 г. вышла в свет работа Д. П. Коновалова «Об упругости пара растворов». В ней автор пришел к заключению об одинаковом составе жидких и газообразных фаз в максимумах и минимумах на диаграммах «состав — свойство». Я. Вант-Гофф писал о равновесиях конденсированных систем в переходных точках. Труды Д. Гиббса оставались долгое время неизвестными, их не применяли для изучения химических равновесий. В 1888 г. Б. Розебом¹ вместе со своими учениками показал на ряде работ плодотворность взглядов

Гиббса для изучения химических равновесий. Б. Розебом использовал впервые правило фаз для классификации гетерогенных равновесий.

В 1892 г. В. Оствальд перевел на немецкий язык работу Д. Гиббса «Равновесия в гетерогенных системах», а затем в 1899 г. А. Ле Шателье² перевел ее на французский язык. В результате этого появилось довольно много трудов, главным образом голландских ученых, продолжавших и развивавших учение Гиббса. А. Ле Шателье, изучая систему железо — углерод, высказал в 1897 г. мысль, что сплавы железа с углеродом представляют собой твердые растворы, из которых при понижении температуры могут выделяться чистые элементы или соединения. Он впервые показал, как правило фаз может быть применено в качестве руководящего начала в металлографических

¹ Гендрик Виллем Бакхейс Розебом (1854—1907) — нидерландский физико-химик, профессор университета в Амстердаме (1896), автор фундаментального труда «Гетерогенные равновесия с точки зрения учения о фазах» (1901—1918, т. 1—6).

² Анри Лун Ле Шателье (1850—1936) — французский физико-химик, профессор Парижской высшей горной школы (1877—1919). Здесь он выполнил большинство своих научных исследований. С 1907 г. профессор химии Парижского университета, член Парижской Академии наук. В 1913 г. был избран членом-корреспондентом, а в 1926 г. — почетным членом Академии наук СССР. В его лабораториях работало много русских ученых.



А. Ле Шателье (первый слева) со своими учениками.

исследованиях. Правило фаз открыло большие возможности исследования солевых равновесий, нахождения границ существования солей и способов их образования.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ПРИНЦИП ПОДВИЖНОГО РАВНОВЕСИЯ

К 70-м годам XIX в. экспериментально и теоретически была подготовлена почва для создания и обоснования принципа подвижного равновесия. Заслуга в этом принадлежит Д. Гиббсу, Я. Вант-Гоффу и А. Ле Шателье. «Великая проблема химического равновесия привлекла мое внимание, — писал Я. Вант-Гофф. — Равновесные химические процессы приобрели огромное значение для химии, во-первых, благодаря их общности, во-вторых, благодаря простоте применения к этим явлениям плодотворных и строгих принципов термодинамики. Тут, следовательно, является область, где данные физики, химии и математики могут дополнять друг друга, как нигде в другом месте»¹.

Химическое равновесие он рассматривал как «общее выражение завершения всякого химического превращения», тесно

¹ Вант-Гофф Я. Современная теория растворов. — Научное обозрение, 1896, № 19, с. 583—584.

связанное с самим ходом реакции. (Это состояние равновесия он изображал общепринятым теперь символом \rightleftharpoons .) Я. Вант-Гофф выделял три рода химических равновесий: гомогенные, гетерогенные и равновесия между конденсированными системами. Аналогия наблюдается и для физических явлений, что позволяет сделать следующий общий вывод: «Физические равновесия являются специальными случаями наиболее простых форм химического равновесия, причем оба случая относятся к той же науке — науке о равновесии».

В 1884 г. Я. Вант-Гофф в своей работе «Этюды по химической динамике» вывел термодинамическую формулу:

$$d \ln K/dT = q/RT^2$$

для константы равновесия K (q — тепловой эффект). Подставляя вместо K отношение констант скоростей прямой и обратной реакций $K = k_1/k_2$, он получил:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

«Согласно принципам термодинамики, две величины k_1 и k_2 (константы скорости прямой и обратной реакций. — Ю. С.) должны удовлетворять следующему соотношению:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

где q — тепловой эффект; T — абсолютная температура. Это уравнение, писал далее Я. Вант-Гофф, — не устанавливает искомого соотношения между значением температуры и значением K , но оно показывает, что это соотношение будет иметь следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B^1.$$

Данное уравнение принадлежит к одному из самых важных уравнений в физической химии, ибо оно дает ответ на вопрос, как сдвигается химическое равновесие с температурой. Из уравнения вытекало, что в случае экзотермических реакций повышение температуры уменьшает выходы образующихся веществ, а в случае эндотермических процессов выходы продуктов реакции увеличиваются с повышением температуры. Этот вывод имел принципиальное значение для правильного и экономически выгодного проведения различных технологических процессов.

Я. Вант-Гофф установил принцип подвижного равновесия, который вытекал из изучения перемещения равновесия, происходящего с изменением температуры, и теплового эффекта.

¹ Вант-Гофф Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 109.

Этот принцип формулируется следующим образом: «Каждое равновесие между двумя, различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, при образовании которой выделяется теплота»¹. Я. Вант-Гофф ясно представлял себе большое значение найденного им закона: «Эта формула, несмотря на краткость, излагает все, что нужно. Она прежде всего охватывает и химические, и физические равновесия; указывает затем результаты как понижения, так и повышения температуры. Она выражает, наконец, что если нет системы, образующейся с выделением теплоты, то изменение температуры не сместит равновесия»².

Я. Вант-Гофф на многих примерах показал, что принцип подвижного равновесия вполне оправдывается как для гетерогенных (физических и химических) равновесий, так и для равновесий в гомогенных системах. Этот закон являлся одним из краеугольных камней всего учения о химическом равновесии. В том же 1884 г. этот принцип был обобщен А. Ле Шателье, распространившим его не только на термические изменения, но и на всякие другие (давление, концентрация и т. д.). Принцип гласил: «Любая система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия, будучи подвергнута влиянию внешнего воздействия, которое стремится изменить либо температуру, либо конденсированность (давление, концентрацию, число молекул в единице объема) всей системы или некоторых ее частей, может подвергнуться только тем изменениям, которые, если бы они происходили сами по себе, вызвали бы изменение температуры или конденсированности, противоположное по знаку тому изменению, которое вызывается внешним воздействием»³. В этом принципе заключается один из величайших законов природы, который дает возможность правильно и уверенно разбираться как в научных вопросах, так и в сложных промышленных процессах.

Создание учения о химических равновесиях — одно из наиболее важных достижений физической химии XIX в. Это учение имело огромное значение для развития химии вообще и физической химии — в частности. «Прошло едва 35 лет, — писал Б. Розебом в 1900 г., — с тех пор как было обосновано учение о явлениях равновесия в химии почти одновременно Гульдбергом, Вааге и Сент-Клер Девилем, и, однако, переворот, произведенный в науке этими работами, так велик, что химик прошлого времени был бы уже чужеземцем в кругу современных идей.

¹ Вант-Гофф Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 141.

² Там же.

³ Цит. по кн.: Всеобщая история химии. М., 1981. с. 110.

Названные исследователи шли двояким путем: Гульдберг и Вааге положили в основание изучения явлений равновесия кинетические воззрения молекулярного учения; Сент-Клер Девиль пытался перенести основные законы физического равновесия на гораздо более сложные случаи равновесия химического и тем самым вынужден был прийти к применению в этом вопросе термодинамики. Исследования, соприкасающиеся с двумя указанными направлениями, и послужили основанием к созданию того фактического материала, из которого выросла современная физическая химия. Насколько жизнедеятельны основные идеи этого учения о равновесии, показывают позднейшие отпрыски его: теория слабых растворов, созданная на кинетически-молекулярном основании, и учение о фазах — на основании термодинамики»¹.

Принцип подвижного равновесия позволил определять направление реакций, дал возможность глубже понять природу различных веществ, связывая их свойства с теми процессами, при которых они образуются. На основе изучения химического равновесия впервые было обращено большое внимание на зависимость хода и результата реакций от влияния таких факторов, как химическая масса, природа растворителя, температура, давление, и других внешних условий. Выяснение этой зависимости открывало плодотворнейшее поле исследований по химической кинетике.

ГЛАВА XIX

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

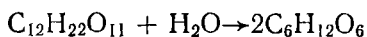
После выяснения состава вещества, зависимости свойств соединений от их состава, а затем и от структуры химия в силу своего закономерного хода развития пришла к необходимости изучения скорости и механизма химического превращения². Иными словами, требовалась разработка теории химических процессов. Нужно было научиться ими управлять, предвидеть их результаты и уметь находить новые эффективные пути получения и изучения продуктов реакций. Это вытекало из самой логики развития науки и диктовалось запросами промышленности. Говоря о значении исследований в этой области, Д. И. Менделеев в 1889 г. писал: «...в настоящее время наибольших плодов должно ждать от разработки сведений о диссоциации, влиянии масс, равновесиях и скоростях реакций»³.

¹ Розебом Б. Значение учения о фазах.— ЖРФХО, 1901, т. 33, вып. 6, отд. II, с. 91.

² Термин «химическая кинетика» впервые появился в нашей литературе в 1888 г. в книге Н. А. Меншуткина «Очерк развития химических воззрений».

³ Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 325.

То, что на течение химической реакции влияют концентрация вещества, температура и среда, было известно химикам еще в XVIII в. Следует, однако, отметить, что химические уравнения, с помощью которых химики изображали тот или иной процесс, не отражали течения реакции во времени. В 1850 г. появилась работа Л. Вильгельми «Закон действия кислот на тростниковый сахар», которая представляет собой удавшийся опыт применения количественного закона, по которому протекают химические процессы во времени. Л. Вильгельми впервые ввел понятие о скорости реакции как процессе изменения количества данного вещества в единицу времени. Он исследовал действие кислот на инверсию сахара и определил скорость, с которой тростниковый сахар, растворенный в воде, превращался в смесь декстрозы и левулозы:



Если обозначить количество инвертированного сахара в единицу времени dt через dZ , то отношение dZ к dt выразится формулой:

$$-\frac{dZ}{dt} = CZS,$$

где dZ/dt — изменение количества сахара dZ за время dt (скорость процесса), C — среднее количество сахара, которое подверглось инверсии в течение бесконечно малого промежутка времени dt под действием каждой имеющейся единицы концентрации катализирующей кислоты, Z и S — соответственно действующие количества сахара и катализирующей кислоты. В заключение своей работы Л. Вильгельми писал: «Я должен предоставить химикам, если таковые уделят моей работе некоторое внимание, решение вопроса, могут ли и в каких пределах могут найденные формулы найти применение к другим химическим процессам: во всяком случае, мне все же кажется, что к таковым принадлежат все процессы, наступление которых приписывается действию каталитической силы»¹.

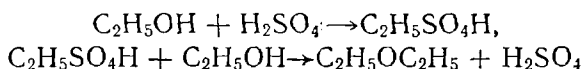
Этот труд появился до создания учения о химическом равновесии, поэтому остался совершенно незамеченным, хотя и был опубликован в довольно распространенных «Анналах физики» Поггендорфа. «Не было оно известно и позднейшим исследователям, разрабатывавшим одинаковые с ним задачи, по крайней мере, о нем ничего не упоминалось, и только... после того, как эта отрасль знания была настолько уже развита, что стали подумывать и об истории ее, всплыла на свет эта основная работа Вильгельми»². Формула, данная Л. Вильгельми,

¹ Вильгельми Л. Закон действия кислот на тростниковый сахар. Л., 1939, с. 24—25.

² Цит. по кн.: Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 199.

представляла собой общий основной закон скорости химических процессов простейшего типа во времени.

Утверждение в химии атомно-молекулярного учения, а в физике — кинетической теории газов сыграло решающую роль в развитии учения о химическом превращении как процессе взаимодействия атомов и молекул, находящихся в движении. В 1850—1852 гг. А. Вильямсон впервые использовал положения молекулярно-кинетической теории для объяснения динамического состояния химического равновесия. На примере изучения реакции этерификации спирта серной кислотой он показал, что сначала образуется этилсерная кислота, которая затем отдает свою этильную группу другой молекуле спирта:



Таким образом, данный процесс является двухступенчатым: он идет с образованием промежуточного продукта, взаимодействие которого со спиртом дает эфир; при этом регенерируется серная кислота.

В своем докладе «Соображения по динамике химии на примере теории этерификации» (1851) А. Вильямсон указывал, что «переход от статической к динамической точке зрения заключается в добавлении к измерениям пространства измерения времени. Много существует свидетельств тому, что «необходимо» время для химического действия, но этот общепризнанный факт не учитывается в объяснении явлений»¹. Понятие времени химической реакции связывалось с ее динамической моделью, т. е. со «степенью и видом движения» атомов.

В последующих работах Л. Пфаундлера (1867), А. Горстмана (1869), К. Гульдберга и П. Вааге (1879) эти представления А. Вильямсона получили дальнейшее развитие. Важно отметить, что ученые уже использовали понятие об энергетически активной молекуле для объяснения ее повышенной реакционной способности. Дальнейший успех химической кинетики во многом определился выбором такого объекта исследования, как органические реакции², которые протекают значительно медленнее, чем неорганические.

В 1862 г. М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиль установили зависимость между скоростью реакции и состоянием равновесия, используя представление о химическом равновесии как

¹ Цит. по ст.: Бенфи О. Т. Концепция времени в химии. — В кн.: Методологические проблемы современной химии. М., 1967, с. 183.

² Жидкофазные органические реакции, на основе которых возникла химическая кинетика, оказались в действительности сложным объектом для исследования и выявления кинетических закономерностей. Изучение газовых реакций (в конце XIX и начале XX в.) открыло новые возможности для выяснения механизма химических реакций.

о состоянии равенства скоростей прямой и обратной реакций. Они показали, что количество эфира, образованное в каждое мгновение, пропорционально произведению количеств веществ, способных вступить в реакцию. Математически это было выражено следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = K \left(1 - \frac{x}{l} \right)^2,$$

где dx/dt — скорость реакции; K — постоянная, которая зависит от природы кислоты, спирта и от температуры эксперимента; x — количество прореагировавших кислот или спирта; l — предел этерификации¹. Авторы подчеркнули, что для реакций образования и разложения эфиров характерна совершенно новая химическая механика, намного тоньше и в известном смысле более сложная, чем в обычных явлениях неорганической химии.

Повторив опыты М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиля, Н. А. Меншуткин начиная с 1877 г. значительно расширил круг исследуемых спиртов и кислот. Циклом работ Н. А. Меншуткина о влиянии изомерии спиртов и кислот на скорость образования сложных эфиров открылся новый этап в изучении зависимости реакционной способности органических соединений от их химического строения.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Первые структурно-кинетические закономерности были установлены М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жилем и заключались в том, что скорость реакции одноосновных органических кислот нормального строения со спиртом зависит от состава кислот. Чем выше их молекулярная масса (эквивалент), тем медленнее реагируют они со спиртом.

Развитие теории химического строения поставило на повестку дня изучение взаимосвязи реакционной способности соединения и его химического строения. Эту проблему исследовал Н. А. Меншуткин. Первая серия его работ относится к 1877—1884 гг., когда он доказал, что предел этерификации спиртов и кислот сильно зависит от их природы². Изучив влияние изомерии спиртов и кислот на скорость образования сложных эфиров, Н. А. Меншуткин показал, что скорость и предел этерификации для разных спиртов различны, а именно для тре-

¹ Аналогичную формулу вывели английские химики Ф. Гаркур и В. Эссон в 1866 г. Они показали, что скорость химической реакции прямо пропорциональна количеству превращающегося вещества.

² В 1876 г. американский химик К. Джексон установил, что изомер с заместителем в орто-положении реагирует с наименьшей скоростью. Это явление получило впоследствии название «орто-эффект».

тичных спиртов скорость этерификации меньше, чем для вторичных, и еще меньше, чем для первичных спиртов. Отсюда, зная скорость и предел этерификации, можно было сделать определенный вывод о строении спиртов (о принадлежности их к первичным, вторичным или третичным).

Установленные Н. А. Меншуткиным закономерности зависимости между строением органических соединений и их реакционной способностью значительно содействовали развитию органической химии и утверждению химической кинетики. Эти исследования высоко оценил А. М. Бутлеров. «Изучение этерификационных данных, — писал он, — является важным пособием для определения изомерии спиртов и кислот, т. е. дает возможность судить о строении этих веществ. Этому способу определения строения принадлежит отныне видное место в нашей науке»¹. Отмечая в «Основах химии» (1889) работы Н. А. Меншуткина, Д. И. Менделеев писал: «Изучение эфиризации доставило для химической механики драгоценнейшие и яснейшие данные, прямо подтверждающие два основных положения Бертолле: влияние массы и предел взаимодействия, т. е. равновесие между обратимыми реакциями»².

Я. Г. Вант-Гофф, тщательно проанализировав данные работ Н. А. Меншуткина, высказал некоторые критические замечания. Он отметил, что неудачно избран кинетический показатель реакционной способности органических соединений («начальные скорости»), который «изменяется с температурой и объемом и при этом неизвестно, каким именно образом»³.

Изучение скорости реакций в произвольно выбранный отрезок времени, как показали последующие исследования, не могут дать достаточно надежной и полной кинетической характеристики органических соединений. Критическое замечание не помешало Я. Вант-Гоффу отметить, что он «далек от того, чтобы недооценить работы Меншуткина», которые «представляют собой весьма большой интерес»⁴. В 1884 г. Я. Вант-Гофф предложил в качестве меры реакционной способности органических соединений новую кинетическую величину — постоянную скорости реакции. Эта величина, представляющая собой скорость превращения при одномолярных концентрациях реагирующих веществ, связана с температурой реакции и почти совсем не зависит от объема реакционной среды. В конце XIX в. постоянную скорости стали применять как количественный показатель реакционной способности органических соединений, как их важнейшую кинетическую характеристику. В свя-

¹ См.: Бутлеров А. М. Научная и педагогическая деятельность. М., 1961, с. 272.

² Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 320.

³ Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 36.

⁴ Там же.

зи с этим возникла задача определения постоянных скоростей уже изученных химических процессов и проверки найденных ранее закономерностей. Одним из первых, кто предпринял такую проверку, был Н. А. Меншуткин (1886). Он показал, что соединения циклического строения и с открытой цепью оказывают различное влияние на скорость органических реакций. Максимальная скорость реакции наблюдалась в том случае, когда соединение содержало открытую цепь углеродных атомов нормального строения, например:



Разветвление открытой цепи вызывало понижение скорости реакции. В ароматических и гетероциклических соединениях заместитель в орто-положении понижал скорость реакции, а в мета-положении повышал ее.

Кинетическим исследованиям Н. А. Меншуткин посвятил тридцать лет своей жизни, выполнив около сорока научных работ. Приступив в 1877 г. к систематическим исследованиям по существу в новой области, он своим примером убедил других химиков в плодотворности избранного им направления. Привлечение внимания ученых к вопросам химической кинетики не является, конечно, результатом научной деятельности одного Н. А. Меншуткина, но он был одним из зачинателей этих исследований, и в этом его большая историческая заслуга.

ИССЛЕДОВАНИЯ Я. ВАНТ-ГОФФА

Новый этап — этап становления химической кинетики как науки — начинается с классических работ Я. Вант-Гоффа. «Скорость реакции была моей главной целью, непосредственно и рядом с ней — химическое равновесие, — писал Я. Вант-Гофф. — Ведь равновесие, с одной стороны, основывается на равенстве скоростей двух противоположных реакций, с другой стороны, на связи с термодинамикой».

В 1877 г. в работе «Двойные разложения, ограниченные пределом» Я. Вант-Гофф математически обработал опытные данные М. Бертло и Л. Сен-Жиля по образованию сложных эфиров. Он показал, что если P молекул одного вещества реагирует с Q молекулами другого и объем реакционной системы V , то скорость реакции выражается уравнением $dc/dt = C(PQ/V)$, где C — постоянная величина, названная Я. Вант-Гоффом коэффициентом реакции (по существу постоянная скорости реакции). Работа Я. Вант-Гоффа, подтвердив результаты и выводы М. Бертло и Л. Сен-Жиля, возбудила интерес химиков к химической кинетике.

В 1884 г. появилась книга Я. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике». «Это одна из тех книг, которые, как

всех, отмечают главный путь развития человеческого знания... Это одна из наиболее программных, наиболее содержательных классических книг... наметившая путь развития химической кинетики»¹. В ней Я. Вант-Гофф дал классификацию реакций, введя понятия моно-, би-, три- и многомолекулярных реакций в зависимости от числа молекул, принимающих участие в реакции. «Ход химического превращения, — указывал Я. Вант-Гофф, — характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение». Принимая за постоянную скорости реакции K «количество, превращающееся за одну минуту при концентрации, равной единице»², Я. Вант-Гофф привел общую формулу скорости «нормальной» реакции:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^n,$$

где K — постоянная скорости реакции; c — концентрация реагентов (n — число реагентов); $-dc/dt$ — скорость реакции.

Причину отклонений механизма протекания некоторых химических процессов от моно- или бимолекулярного механизма Я. Вант-Гофф видел в различного рода «возмущающих действиях», имеющих «вторичное происхождение»: он считал, что «если превращение совершается в жидкости, то встречается только одна причина неправильности, заслуживающая специального рассмотрения, а именно влияние среды на скорость реакции. Несомненно, что если это влияние действительно имеет место, то данные, относящиеся к различным фазам какого-либо химического превращения, не будут сравнимы между собой, так как среда постепенно изменяется благодаря появлению продуктов реакции. Все изучение хода превращения будет иллюзорным, если не будет заранее исключено влияние этого возмущающего действия»³.

Представления Я. Вант-Гоффа о химической реакции как о простом моно- или бимолекулярном процессе на первой стадии развития химической кинетики сыграли большую роль. Ученый прекрасно понимал, что в химической кинетике, так же как и в других разделах физической химии, нужно прежде всего сформулировать наиболее простые законы, которые помогли бы уяснить главные черты явления или процесса и дали бы возможность количественно выразить определенные зависимости.

¹ Из предисловия Н. Н. Семенова к русскому переводу книги: Вант-Гофф Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 7—10.

² В этой работе автор впервые ввел термин «константа скорости реакции».

³ Вант-Гофф Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 57.

После выхода в свет «Этюдов» химическая кинетика превращается из *метода* исследования в *самостоятельный раздел* физической химии. Создание учения о скоростях химических реакций позволило выработать принципиально новый подход к изучению катализа и любых других химических превращений.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Физический смысл термодинамической зависимости скорости химической реакции от температуры впервые раскрыл С. Аррениус в 1889 г. Для объяснения неравномерного, ускоряющего возрастания скорости реакции инверсии тростникового сахара с повышением температуры С. Аррениус предположил, что при повышении температуры резко возрастает количество «активных», т. е. реагирующих, молекул.

Согласно С. Аррениусу, в химическую реакцию могут вступить лишь те атомы и молекулы, которые обладают достаточным запасом энергии для преодоления потенциального барьера, возникающего при сближении реагирующих частиц. Согласно закону Аррениуса, скорость химической реакции возрастает с повышением температуры T : $k = A e^{-E/RT}$, где k — константа скорости реакции, а E — так называемая энергия активации, т. е. высота потенциального барьера, который должны преодолеть вступающие во взаимодействие атомы или молекулы.

Так химическая кинетика обогатилась новым понятием, характеризующим меру реакционной способности системы, что открыло широкие возможности для дальнейшего развития химической кинетики.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НА ХОД ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В конце XIX и начале XX в. многие физико-химики занялись исследованием влияния среды на скорость химической реакции и роли промежуточных продуктов в процессе химической реакции.

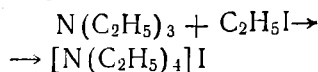
В 1884 г. Я. Вант-Гофф указывал, что «влияние среды на скорость превращения по мере совершения последнего является наиболее важным и наиболее реальным, даже если химические действия или какие-либо аналогичные другие действия представляются исключенными»¹. Возможно, что это высказывание Я. Вант-Гоффа как-то повлияло на постановку работ Н. А. Меншуткина по изучению влияния индифферент-

¹ Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 37.



Н. А. Меншуткин.

ных (неводных) растворителей на течение химического превращения. Он показал, что химические процессы нельзя отделить от среды, в которой они протекают. Так заменяя один растворитель другим, Н. А. Меншуткин установил, что скорость реакции образования и разложения эфиров, аминов, амидов кислот сильно изменяется. Особенно ярко это было показано на примере реакции образования иодистого тетраэтиламмония из иодистого этила и триэтиламина в бензиловом спирте и в гексане:



Оказалось, что скорость этой реакции в бензиловом спирте в 742 раза больше, чем в гексане.

«Для одной и той же реакции, — писал Н. А. Меншуткин в 1887 г., — как оказывается, скорость... может меняться, и в очень широких пределах, оттого, будет ли реакция ведена в том или другом индифферентном растворителе. Влияние среды, в которой совершается реакция, хотя бы эта среда и была, как принято называть, химически индифферентна, оказывается огромным»¹. В. Нернст высоко оценил работы Н. А. Меншуткина. По его словам, «очень интересный вопрос о зависимости скорости реакции, идущей в растворе, от природы растворителя, был впервые подробно изучен Н. Меншуткиным»².

Наряду с работами Н. А. Меншуткина, глубокий след в современной химической кинетике оставили труды таких отечественных химиков, как В. А. Кистяковский, А. Н. Бах, работы которых были посвящены главным образом детальному изучению механизма различных реакций. В 1894 г. В. А. Кистяковский³ провел изучение химических превращений в однородной среде при постоянной температуре.

Исходя из представлений Я. Вант-Гоффа о моно- и бимолекулярном механизме простых реакций и рассматривая ско-

¹ Меншуткин Н. А. О скоростях образования уксусных эфиров одноатомных спиртов. — ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 9, с. 642.

² Нернст В. Теоретическая химия. СПб., 1904, с. 470.

³ См.: Кистяковский В. А. Химическое превращение в однородной среде при постоянной температуре. СПб., 1896.

рость сложного химического процесса как сумму скоростей отдельных элементарных реакций, В. А. Кистяковский показал, что в большинстве случаев кинетическое уравнение сложного процесса представляет собой один из частных случаев общего уравнения:

$$dx/dt = A + Bx + Cx^2$$

В. А. Кистяковский впервые применительно к реакциям типа $A \rightleftharpoons B$ дал уравнение

$$dx/dt = k_1(a - x) - k_2x,$$

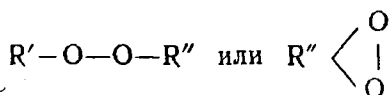
где a — начальная концентрация; k_1 и k_2 — постоянные скорости реакций $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$.

По словам В. Нернста, справедливость этого уравнения «была подтверждена В. А. Кистяковским на большом числе опытов, причем, что особенно важно, оказалось, что сумма $k_1 + k_2$ имеет одно и то же значение, исследуется ли образование сложного эфира или же его распадение»¹. Таким путем В. А. Кистяковский пришел к выводу закона о независимости каждой химической реакции в сложном химическом превращении. Этот закон служил ему основой для классификации различных химических процессов, состоящих из одновременно протекающих отдельных реакций или «противоположного» направления (случай этерификации), или «параллельного» (действие одного вещества на несколько веществ), или «последовательного» (действие одного вещества, последовательно заменяющего атомы другого вещества, например, хлорирование углеводов, последовательное образование первичных, вторичных и третичных аминов — реакция Гофмана и др.).

Важным шагом на пути выяснения механизма химических реакций явилось создание в 1897 г. русским ученым А. Н. Бахом и немецким химиком К. Энглером перекисной теории медленного окисления. Ее основные положения заключались в следующем:

«1. В процессах медленного сгорания молекула кислорода $O=O$ частично диссоциирует под влиянием свободной энергии окисляющего вещества и вступает в реакцию в виде группы $-O-O-$.

2. Все способные к окислению вещества, независимо от их химической природы, присоединяют к себе такие группы $-O-O-$, образуя первоначально перекиси



3. Образующиеся таким образом перекиси содержат половину присоединенного кислорода в слабосвязанном активном

¹ Нернст В. Теоретическая химия. СПб., 1904, с. 466.

состоянии и поэтому легко уступают его другим веществам, т. е. действуют как более или менее сильные окислители»¹. Промежуточное образование пероксидов при реакциях окисления — основа теории Баха. Его теория с успехом применялась в последующих работах, посвященных изучению кинетики и механизма различных процессов окисления (окисление углеводов, металлов и т. п.).

Таким образом, в результате работ Н. А. Меншуткина, А. Н. Баха и несколько позднее Н. А. Шилова, М. Боденштейна (изучение газовых реакций) на рубеже двух веков начало наблюдаться постепенное изменение направления развития химической кинетики. Законы Вант-Гоффа и Аррениуса оставались ее основой. То, что эти первые простые законы не отражали всей сложности явлений, несколько не умаляло их исторического значения. Ученым последующих поколений предстояло более детально изучить причины отклонений механизма сложных реакций от формальных законов.

ГЛАВА XX

УЧЕНИЕ О КАТАЛИЗЕ

Долгое время ученые видели причину реакций в действии химического сродства, которое может либо усилиться, либо уменьшиться под влиянием внешних агентов — теплоты и света. Но в химии уже были накоплены наблюдения, говорящие о существовании и довольно широком распространении особой категории превращений неорганических и органических веществ, весьма отличных от обычных реакций, обусловленных химическим сродством. Еще в 1666 г. Н. Лефевр и Н. Лемери проводили опыты по окислению сернистого газа оксидами азота. С начала 90-х годов XVIII в. подробным изучением этого процесса занялись Н. Клеман и Ш. Дезорм во Франции.

В конце XVIII в. значительно расширяется производство серной кислоты, которую получали при сжигании серы в присутствии селитры². Многие ученые в то время думали, что селитра необходима для окисления серы: она отдает весь свой кислород и превращает серу в SO_3 . Однако Н. Клеман и Ш. Дезорм показали, что если предположить, что весь кислород селитры идет на окисление сернистой кислоты в серную (т. е. SO_2 в SO_3), то оказывается, что кислорода далеко не достаточно, ибо количество кислорода, заключающееся в той порции селитры, которая употребляется при камерном процес-

¹ Бах А. Н. Химизм дыхательных процессов. — ЖРФХО, 1912, т. 44, вып. 2, отд. II, с. 62.

² В 1746—1766 гг. в Англии и Франции были созданы первые заводы для получения серной кислоты камерным способом. В России первый серно-кислотный завод был построен в 1805 г.

се, составляет всего лишь 0,1 количества кислорода, необходимого для превращения сернистой кислоты в серную.

Н. Клеман и Ш. Дезорм пришли к выводу, что ключ к разгадке камерного процесса заключается в тех красно-бурых оксидах азота, которые в большом количестве переходят в свинцовую камеру. Опытным путем они нашли, что при соприкосновении оксидов азота с сернистой кислотой непременно происходит превращение сернистой кислоты в серную. Низший оксид азота окисляется атмосферным кислородом и вновь передает часть своего кислорода сернистой кислоте. Процесс этот продолжается до тех пор, пока «вся сернистая кислота, или атмосферный кислород, или оба не истощатся». Н. Клеман и Ш. Дезорм обратили внимание на то, что количество оксида азота в процессе образования серной кислоты не изменяется. Они считали, что азотная кислота представляет собой ничто иное, как средство для полного окисления серы. Азотистый газ «берет» кислород атмосферного воздуха, чтобы передать его сернистой кислоте. Так впервые было дано объяснение каталитического камерного процесса получения серной кислоты с участием промежуточных реакций. Н. Клеман и Ш. Дезорм совершенно ясно высказали мысль, что данное ими объяснение камерного процесса не ограничивается одним этим частным случаем.

ОТКРЫТИЯ К. С. КИРХГОФА

В 1811 г. петербургский академик К. С. Кирхгоф¹ открыл реакцию превращения крахмала в глюкозу в присутствии разбавленных кислот, а несколько позднее (1814) изучил превращение крахмала в глюкозу под влиянием солода. К. С. Кирхгоф изучил действие на крахмал минеральных и органических кислот (серной, соляной, азотной, щавелевой) и нашел, что они, действуя на крахмал, уничтожают студенистое состояние, «а сам (крахмал) от действия оных при непрерывной теплоте превращается в виноградный сахар». Он изучал также влияние концентрации кислот и температуры на скорость гидролиза. «Во многих уже случаях, — писал К. С. Кирхгоф, — удавалось искусству посредством химии подражать действию природы и добывать такие произведения, кои она производит для человеческих нужд очень медленно или с великой бережливостью»². В августе 1811 г. он представил в Петербургскую Академию наук три образца сахара и сахарного сиропа, полученные им из картофельного крахмала. На заседании конференции Академии наук 14 августа 1811 г. К. Кирхгоф сообщил,

¹ Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764—1833) — русский химик, академик Петербургской Академии наук (1812).

² Кирхгоф К. С. О приготовлении сахара из крахмала. — Технологический журнал, 1812, т. 9, ч. 1, с. 4.

что из 100 фунтов овощей (картофеля) он получил 50 фунтов сиропа и 20 фунтов твердого сахара.

К. С. Кирхгоф установил, что наилучшие результаты гидролиза достигаются при действии на крахмал разбавленной серной кислоты. Он знал, что кислота, во всяком случае в основной своей массе, не вступает в реакцию с крахмалом, ее нейтрализуют после реакции определенным количеством мела. Пытаясь найти способы использовать не только картофельный крахмал для приготовления сахара, но и другие виды крахмала, например крахмал пшеничной муки, К. С. Кирхгоф пытался видоизменить свой способ с целью сделать его более пригодным для гидролиза. При этом он обнаружил, что в пшеничной муке содержится «клейковатое вещество», которое обладает важным и до того неизвестным свойством. Нагревание с ним крахмала при 40—60 °С в течение 8—10 ч без всякой минеральной кислоты приводило к гидролизу и образованию сахара. Так была открыта биокаталитическая реакция — ферментативное превращение крахмала в сахар. Вслед за этим К. С. Кирхгоф исследовал осахаривание крахмала в присутствии солода. Результаты этих опытов были им доложены 30 ноября 1814 г. на заседании Петербургской Академии наук.

Открытие процесса осахаривания крахмала при помощи кислот имело большое практическое и теоретическое значение. Вскоре после этих работ появились сообщения в научных журналах о необычных реакциях, вызванных присутствием различных дополнительных агентов. Так, в 1812 г. Ф. Фогель обнаружил, что реакция соединения кислорода с водородом может протекать при низких температурах в присутствии размельченного древесного угля. Это открытие впервые показало возможность ускорения окислительных реакций без повышения температуры. Затем Л. Тенар в 1818—1819 гг. наблюдал распад аммиака и пероксида водорода в присутствии различных металлов и их оксидов, которые сами не подвергались никакому изменению.

Э. Дэви в 1817—1820 гг. и И. В. Деберейнер в 1821—1823 гг. обнаружили своеобразное действие платиновой черни, заключающееся в том, что, оставаясь неизменной, она окисляет на холоде спирт в уксусную кислоту. Так был открыт новый способ окисления органических соединений кислородом воздуха при нормальной температуре. Вопросу о действии платины на гремучую смесь водорода с кислородом уделил также внимание М. Фарадей, изложив результаты своих интересных наблюдений в статье «О способности металлов и других твердых тел соединять газы» (1834).

В 1820—1835 гг. появилось много работ, посвященных изучению взаимодействия газов в присутствии металлов. Было обращено большое внимание на изучение реакции окисления сернистого ангидрида в серный в присутствии «контакта» (пла-

тины). Эта реакция легла в основу контактного способа получения серной кислоты (английский патент П. Филлипса, 1831).

ПЕРВЫЕ ОБОБЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

К 30-м годам XIX в. накопилось много сведений (они поступали из области как неорганической, так и органической и физиологической химии) о существовании химических реакций, которые протекают необычно. Особенно важной в этом отношении была работа Э. Митчерлиха 1834 г. Изучая реакцию образования эфира из спирта с помощью серной кислоты¹, он нашел, что этот процесс важен не только потому, что в ходе его получается эфир, но главным образом потому, что эфир является примером своеобразного химического образования в присутствии контакта. Им было убедительно показано, что образование эфира обязано не водоотнимающей функции серной кислоты, ибо добавление к спирту других водоотнимающих веществ не приводило к образованию эфира. Оказалось, что серная кислота не мешает отгоняться тому количеству воды, которое получается при реакции: следовательно, если серная кислота не может задерживать воду, то она не может и отгонять ее. Э. Митчерлих пришел к заключению, что в данном случае серная кислота вызывает химическое действие только своим присутствием, причем она совершенно не связывается в течение реакции. Ученый объединил в одну группу явлений большинство известных к тому времени каталитических реакций: образование и разложение эфиров, гидролиз крахмала кислотами, химические реакции на металлах, брожение сахаров, разложение с помощью серной кислоты спирта на этилен и воду.

«Разложения и соединения, которые происходят таким образом, встречаются очень часто; мы будем, — писал Э. Митчерлих, — называть их разложением и соединением через контакт... Прекрасным примером служит окисленная вода (перекись водорода): малейшие количества перекиси марганца, золота, серебра и других веществ разлагают это соединение на воду и кислород — газ, который выделяется, причем эти вещества не претерпевают ни малейшего изменения. Сюда же принадлежит распадение сахаристых веществ на алкоголь и углекислоту, окисление алкоголя при его превращении в уксусную кислоту, распадение мочевины и воды на угольную кислоту и аммиак. Сами по себе эти вещества не претерпевают никакого изменения, но после прибавления малых количеств фермента,

¹ Получение эфира при действии серной кислоты на алкоголь было известно уже в XVI в., однако роль серной кислоты в этом процессе была совершенно неясна. Большинство ученых склонялись к мнению, что серная кислота является просто водоотнимающим веществом.

который при этом является контактным веществом, при известной температуре это (т. е. превращение) происходит тотчас же. Превращение крахмала в крахмальный сахар при кипячении его с водой и серной кислотой совершенно подобно образованию эфира, но только обратно, при образовании сахара разлагается вода, и составные части последней с такими же составными частями крахмала соединяются в новое соединение...».

Э. Митчерлих первый объединил под названием «контактные явления» столь, казалось, разнородные процессы, как образование эфира из спирта при действии серной кислоты, разложение разнообразными веществами перекиси водорода и, наконец, превращение крахмала в сахар при действии на него подкисленной воды, причем совершенно четко определил, в чем заключается самое характерное свойство контактных веществ,— это именно то, что «контактные вещества при превращениях, ими вызываемых, сами при этом не подвергаются ни малейшему изменению»¹. Термин «контакт», предложенный Э. Митчерлихом, был не особенно удачным, на что обратил внимание Я. Берцелиус, который впервые обобщил эти явления.

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ Я. БЕРЦЕЛИУСА О КАТАЛИЗЕ

В 1835 г. в 15-м выпуске «Ежегодного обзора успехов химии и минералогии» Я. Берцелиус² написал одну «из тех гениальных сводок, в которых обыкновенно подводились под одну общую точку зрения разбросанные отдельные факты и вводились в науку новые понятия»³. Умелой рукой систематика Я. Берцелиус объединил своеобразные контактные действия платины с такими же своеобразными действиями ферментов и установил между ними аналогию.

В 1836 г. появилась статья Я. Берцелиуса под заголовком «Некоторые соображения о до сих пор еще не познанной силе, действующей при образовании органических соединений в живой природе»⁴. Прежде чем говорить о значении этой работы, проследим ход рассуждений ученого, приведший его к замечательному обобщению. Загадка странных процессов заключалась в том, что вещества, вызывающие химическое превращение, сами при этом в ходе реакции оставались неизменными. На примере превращения крахмала в сахар под влиянием разбавленной серной кислоты, открытого К. С. Кирхгофом в

¹ Цит. по кн.: Арбузов. А. Е. Избранные работы по истории химии. М., 1975, с. 13—14.

² См.: Berzelius J. — Jahresbericht, 1834/1836, Bd. 15, S. 237.

³ Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 211.

⁴ См.: Berzelius J. Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques. — Ann. chim. phys., 1836, t. 61, p. 146.

1811 г., Я. Берцелиус убедился, что в этом процессе не происходит «нейтрализации электрических отношений» участвующих компонентов реакции. Если в этих процессах не участвуют силы химического сродства, то, по мнению Я. Берцелиуса, вещество обладает «внутренне присущей ему силой», природу которой предстояло выяснить. Сказать о существовании неизвестной «новой силы» еще не значило объяснить загадочный круг явлений. Чтобы сразу снять недоумение, Я. Берцелиус поясняет: «Если я называю ее новой силой, то ни в коем случае у меня не является мысли объявить ее состояние независимым от электрохимических соотношений материи; **наоборот, я могу предположить, что она является одним из их проявлений.** Однако, до тех пор пока их взаимное соотношение остается для нас скрытым, наши исследования облегчаются, если мы эту силу будем рассматривать как таковую, также и наши рассуждения упростятся, если мы будем иметь для нее собственное имя. Поэтому я назову ее *«каталитической силой тел, а распадение при ее помощи — катализом»*¹.

Далее Я. Берцелиус поясняет причину действия «каталитически активных тел». «Каталитическая сила, кажется, собственно, заключается в том, что благодаря одному ее присутствию, а не благодаря ее сродству могут пробуждаться дремлющие при этой температуре сродства, а вследствие влияния последних элементы сложного тела перегруппировываются в другие соотношения»². Это общее положение предстояло конкретизировать. В качестве программы для будущих исследований ученый выдвигает такой вопрос, «могут ли неодинаковым образом катализированные тела вызвать у некоторого сложного тела различные каталитические продукты»³.

Другой вопрос заключался в выяснении специфического действия катализаторов. Я. Берцелиус сформулировал этот вопрос таким образом: «Действуют ли тела каталитической силы на очень большое число сложных тел или они, как это в настоящее время пока кажется, катализируют лишь некоторые тела, не действуя на другие?»⁴. Мы уже говорили, что с присущей ему проницательностью Я. Берцелиус подметил аналогию в действии катализаторов в процессах, совершающихся как в неорганической природе, так и в органическом мире.

Не без основания Я. Берцелиус искал в каталитических явлениях ключ для объяснения природы сложных биохимических процессов, происходящих в растениях и организмах животных. Вот почему он указывал на жизненно важную роль

¹ Митташ, Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934, с. 69.

² Там же.

³ Там же, с. 69—70.

⁴ Там же, с. 70.

катализа в органической природе. Я. Берцелиус считал, что каталитической силе предоставлена здесь значительно более широкая деятельность, чем в химических явлениях неорганического мира. Эта сила, по его словам, должна играть в природе роль, гораздо более важную, чем до сего времени смели думать.

Предугадывая огромное значение каталитических реакций для биологической химии, Я. Берцелиус писал: «Если мы обратимся теперь с этой идеей к химическим процессам в живой природе, то перед нами открывается совершенно новый источник света. Когда мы видим, как природа откладывает диастаз в глазках картофеля... то мы познаем тот способ, которым нерастворимый крахмал при помощи каталитической силы превращается в гумми и сахар... Отсюда, однако, еще не следует, что этот каталитический процесс должен быть единственным в жизни растений, наоборот, благодаря этому мы получаем обоснованный повод думать, что в живых растениях и животных происходят тысячи каталитических процессов между тканями и жидкостями, которые вызывают множество неодинаковых химических соединений». И далее: «Мы убедились на опыте, — подчеркивал Я. Берцелиус, — что превращение сахара в углекислоту и спирт, которое совершается при брожении под влиянием нерастворимого тела, известного под названием «фермент», не может быть объяснено действием, подобным двойному разложению между сахаром и ферментом. Но *при сравнении* (курсив мой. — Ю. С.) с известными в неорганической природе отношениями оно ни с одним из них не обнаруживает такого большого сходства, как с разложением перекиси водорода под влиянием платины, серебра и фибрина. Являлось весьма естественным предположить для фермента аналогичное действие»¹. Таковы были основные положения, высказанные Я. Берцелиусом. Мы можем с уверенностью сказать, что в 1835 г. открылась новая страница в учении о катализе.

Я. Берцелиус впервые глубоко заглянул в непознанное царство катализа и многое там увидел. Обобщение, сделанное Я. Берцелиусом, было равнозначно открытию. Не случайно оно привлекло к себе пристальное внимание многих ученых. Широкий интерес к учению Берцелиуса о катализе был вызван Ю. Либихом, который выступил с резкой критикой представлений Берцелиуса о катализе. Хотя спор шел больше о словах, чем о деле, он огорчал и отвлекал Я. Берцелиуса от работы, тем не менее положительную роль этот спор сыграл как «катализатор» развития учения о катализе. Ю. Либих был совершенно не прав, когда писал: «Принятие этой новой силы (ка-

¹ Митташ, Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934, с. 240.

талитической. — Ю. С.) невыгодно для развития науки, так как оно, по-видимому, примиряет человеческий дух и, таким образом, ставит предел дальнейшим исследованиям»¹. Напротив, обобщение Я. Берцелиуса не только не «ставило предел», а открывало перспективу для дальнейших исследований, в частности тех программных вопросов, которые выдвинул шведский ученый. Об этом, кстати, написал в своем письме от 30 мая 1837 г. к Ю. Либиху его друг Ф. Вёлер. Не без раздражения, но с достоинством Я. Берцелиус в 1839 г. показал несостоятельность упреков Либиха и предостерег от «видимости объяснения» каталитических явлений. Я. Берцелиус не только не отмахивался от этой полемики, но даже перенес ее на страницы своего учебника. В последнем, 5-м издании (1847) Я. Берцелиус писал: «Каталитическая сила, однако, встречается противников среди естествоиспытателей, в особенности в Либихе и его школе, которые утверждают, что принятие этой силы сводится к тому, чтобы объяснить одно неизвестное другим неизвестным. Но это совсем не так. Мы проследили эту силу всесторонне, от неорганической природы, от действия платины и перекиси марганца до органической природы, до действий диастаза, альбумина, дрожжей и других веществ подобного рода. Охотно можно допустить, что мы еще очень далеки, чтобы основательно знать эту силу и ее действия, но мы уже узнали, что она существует, мы познали вызванные при ее помощи разнообразные продукты, например: декстрин, виноградный сахар, масло горьких миндалей, горчичное масло, спирт и т. д.

Что такое сила, мы знаем лишь по ее действиям, и мы видели, что каталитическая сила не есть ни сила тяжести, ни сцепления, ни химическая сила соединения. Если даже она должна быть одним из проявлений электрической силы, что мы имеем повод предполагать, то все же она такого своеобразного характера и так отлична от обычного проявления электрической силы, что она, несомненно, заслуживает, чтобы она была названа своим особенным именем»².

Кажется странным, что Я. Берцелиус, который всю свою жизнь посвятил утверждению и распространению атомистической теории на все области химии, не попытался объяснить природу катализа с помощью атомистической концепции. Видимо, он не видел реального, доступного для эксперимента метода изучения каталитических явлений, основанного на атомно-молекулярных представлениях. Для великого мастера химического эксперимента было удивительно и непонятно, как «тела способны только одним своим присутствием, а не своим сродст-

¹ Митташ, Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934, с. 79.

² Там же, с. 81—82.

вом пробуждать дремлюющие сродства». Эта «бескорыстная» помощь катализатора как раз и вызывала самое большое недоумение.

ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА Ю. ЛИБИХА

В 1839 г. Ю. Либих высказал свою точку зрения на природу катализа. Он считал, что вещество, находясь в состоянии химического изменения, может передавать через соприкосновение то же самое состояние некоторым другим веществам. «При разложении перекиси водорода,— отмечал Ю. Либих,— в присутствии, например, окиси серебра движение элементов в первой передается элементам последней, вследствие чего окись серебра и распадается на серебро и кислород...»¹.

Каталитическое разложение химических соединений убедило ученого в том, что очень часто «одно трение, сотрясение, вообще механическое нарушение равновесия или недейтельности частиц приводит их в движение и заставляет принимать другое расположение, кристаллическую форму и даже образовать химическое соединение». Отсюда Ю. Либих сделал следующее заключение: если механическое движение достаточно для того, чтобы произвести изменение в состоянии вещества, то не может быть никакого сомнения, что оно, находясь в состоянии химического изменения, может передать химическое движение другим веществам, находящимся с ним в соприкосновении.

Согласно либиховской гипотезе молекулярных ударов, катализатор передает свои колебания реагирующему веществу. Ю. Либих видел общую причину катализа в повышении активности реагентов. Он различал химические соединения, неодинаковые по своей прочности. Устойчивые тела разлагаются под влиянием теплоты на соединения с активными телами, а неустойчивые постепенно разлагаются сами. Но постепенно идущее разложение делается внезапным при соприкосновении с тонкораспыленным углем, платиной и другими твердыми веществами, причем эти вещества не претерпевают при этом никакого изменения. Они играют роль носителей «усиленного движения составных частей», которые при соприкосновении передаются частицами реагентов.

Такое представление о катализе у Ю. Либиха возникло на основе действия дрожжей, о котором у него в это время шел спор с Л. Пастером, который рассматривал превращение сахара в спирт и углекислый газ под влиянием дрожжей как результат жизнедеятельности дрожжевых клеток, тогда как Ю. Либих это действие объяснял тем, что органические вещества, заключающиеся в дрожжах и находящиеся в состоянии разложения, передают сахару импульс к движению. В 1860 г. Л. Пастер

¹ Liebig J. — Pogg. Ann., 1839, Bd. 30, S. 250—287.

отмечал, что никогда не бывает спиртового брожения без того, чтобы одновременно (с ним) не было бы образования, развития и размножения дрожжей или уже продолжающейся жизни образовавшихся дрожжей. Эти представления находились в полной противоположности с мнением Ю. Либиха.

По мнению Ю. Либиха, дрожжи под воздействием кислорода воздуха разлагаются; при этом «атомы» дрожжей приходят в движение, которое передается атомам сахара. Это и обуславливает разложение сахара на спирт и углекислый газ до тех пор, пока рядом с ним произойдет распад самого фермента. Поэтому между количеством разложившегося сахара и количеством израсходованного фермента всегда должно быть известное соотношение. Ю. Либих впервые попытался объяснить катализ с единой точки зрения. Его теория оказала влияние на работы химиков, которые занимались изучением каталитических процессов и механизма химических превращений. Однако в XIX в. идеи Ю. Либиха не стали «рабочим инструментом» для исследования природы катализа, ибо реально существовавший тогда уровень теоретических знаний и экспериментальных возможностей не позволил подойти к решению вопроса о тонком механизме химического взаимодействия.

В конце 1841 г. появилась статья Э. Митчерлиха «О химических реакциях, производимых телами, подходящих только при их соприкосновении». В этой статье он подводил под одну точку зрения весь материал, относящийся к области каталитических явлений. На основании изученного материала ученый пришел к выводу, что некоторые вещества могут вызывать различные химические реакции одним лишь своим присутствием, что же касается самого механизма таких процессов, то он допускал, что роль катализаторов сводится к изменению взаимного положения атомов реагирующих веществ, в результате чего и становится возможной ранее не происходившая реакция.

В 1857 г. Х. Шенбайн¹ развил новую обобщающую теорию каталитических явлений и изложил ее в статье «Химические контактные действия». После работ Я. Берцеллуса в ней впервые рассматривались с привлечением экспериментального материала некоторые биологические процессы как результат каталитических актов, принципиально не отличающихся от химических реакций с участием аналогичных или даже идентичных «агентов». В 1863 г. Х. Шенбайн писал: «В настоящее время мне кажутся в высшей степени замечательными факты, что все так называемые ферментативно и каталитически действующие вещества обладают также способностью, наподобие платины, разлагать перекись водорода; эта общность различных действий

¹ Христиан Фридрих Шенбайн (1799—1868) — швейцарский химик, с 1835 г. профессор физики и химии в Базельском университете, в 1839 г. открыл озон.

должна вызвать догадку, что она зависит от одной и той же причины»¹. Ученый развил положение о том, что образование конечных продуктов реакции, как правило, предшествует возникновение промежуточного продукта или их серии. Реакция, как говорил Х. Шенбайн, представляет не «одноактную драму», а проходит через ряд ступеней. Это представление о химической реакции получило развитие в органической химии.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗАТОРА

Интерес к каталитическим явлениям и к природе катализатора значительно возрос в последней четверти XIX в. В 1885 г. Д. П. Коновалов опубликовал монографию «Роль контактных действий в явлениях диссоциации». В ней автор выступил как родоначальник теории активной поверхности в катализе и физико-химической теории катализатора. Сущность явления катализа в самом общем виде он усматривал в возникновении «условий, делающих возможным проявление запаса химической энергии», в переходе от менее устойчивых состояний к более устойчивым при данных условиях «под влиянием некоторого внешнего импульса». Д. П. Коновалов считал, что катализ есть ускорение, или развязывание, термодинамически возможного химического процесса. Им была высказана важная и вполне современная для нас мысль о связи катализа с адсорбцией; роль адсорбции он видит не только в сгущении газа на поверхности, но и в возможном образовании поверхностных соединений и в выделении энергии (теплота адсорбции), необходимой для активации адсорбированной молекулы. «Если разлагающее действие твердых тел на газ обуславливается тем же свойством их, которое обнаруживается сгущением газов на поверхности твердых тел, то такие действия должны с особой силой проявлять тела, молекулярные силы которых не пришли в состояние наиболее устойчивого равновесия и которые поэтому должны представлять некоторый запас свободной энергии»². Иными словами, если твердое тело при данных условиях (температуре) может быть в нескольких состояниях, то контактное действие между ними и газом обнаруживается с особой силой тогда, когда мы имеем дело с менее устойчивым состоянием.

Подытоживая теоретические соображения и результаты экспериментальных наблюдений, Д. П. Коновалов делает вывод, что «разлагающее действие твердого тела определяется как его натурой, так и его состоянием. Некоторые тела могут быть как в деятельном, так и в недейтельном состоянии. Раз-

¹ Цит. по кн.: Шамин А. Н. Биокатализ и биокатализаторы. М., 1971, с. 95.

² Коновалов Д. П. Роль контактных действий в явлениях диссоциации. СПб., 1885, с. 27.

лагающее действие твердого тела может зависеть также от формы его поверхности»¹.

Представления Д. П. Коновалова о катализе оказали влияние на Д. И. Менделеева, который считал, что на точках прикосновения веществ изменяется состояние внутреннего движения атомов в молекулах, что приводит их к химическим реакциям. В 1886 г. Д. И. Менделеев опубликовал статью «О влиянии прикосновения на ход химических превращений»², в которой развил важную идею об энергии активации.

РОЛЬ В. ОСТВАЛЬДА В РАЗВИТИИ УЧЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ

С 90-х годов XIX в. начинается цикл работ В. Оствальда по катализу. «Всюду мы наталкиваемся на катализ и имеем все основания весьма серьезно им заняться», — писал он С. Аррениусу в 1892 г.

Объясняя, почему именно с 90-х годов XIX в. на передний план физико-химических исследований выдвинулось изучение химической кинетики и катализа, В. Оствальд писал, что «для техники знание законов, управляющих скоростью химических реакций, является вопросом чрезвычайной важности, так как только при знании этих законов возможно овладеть применяемыми в каждом случае реакциями. Особенно это важно для медленно протекающих процессов, чтобы быть в состоянии их ускорить, так как для химической индустрии... время — деньги»³.

Отсутствие общей плодотворной концепции катализа до последней четверти XIX столетия, по мнению В. Оствальда, объяснялось тем, что в химию еще не вошло должным образом понятие времени и не были начаты систематические определения скорости химических превращений, отражающих наиболее существенную сторону каталитических процессов. Он писал: «Катализатором может служить любое вещество, которое изменяет скорость химической реакции, не появляясь в конечном продукте реакции... Катализ есть ускорение медленно протекающих реакций от присутствия посторонних веществ»⁴. Такое определение дал В. Оствальд в 1894 г. явлениям катализа. Он правильно отмечал, что застой в области исследований по катализу был преодолен вследствие «рациональной выработки понятия», благодаря пониманию того, «что при катализе дело заключается в вопросах химической кинетики». В. Оствальд считал необходимым перевести решения вопросов катализа на

¹ Коновалов Д. П. Роль контактных действий в явлениях диссоциации. СПб., 1885, с. 75.

² Менделеев Д. И. Соч., 1949, т. 15, с. 345—354.

³ Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 197—198.

⁴ Ostwald W. — Z. phys. Chem., 1894, Bd. 15, S. 706.

рельсы химической кинетики и с этих позиций рассматривать механизм и скорость каталитических реакций. Он ввел в качестве *меры* каталитического действия *скорость* превращения и тем самым превратил катализ в объект новых количественных исследований. В 1901 г. на съезде немецких естествоиспытателей в Гамбурге В. Оствальд сделал доклад о катализе, в котором наметил путь, по которому следует идти в эту «плодородную, но еще мало исследованную страну», открытую Я. Берцелиусом.

В 1888—1892 гг. Г. Тамман¹ в Дерпте выполнил серию работ, в которых использовал кинетические представления для анализа ферментативных процессов. Он пришел к следующему общему выводу: Действие, производимое некоторыми ферментами, в большинстве случаев не может быть вызвано другим ферментом»².

Этот вывод, подкрепленный данными о характере протекания некоторых ферментативных процессов, предвосхищает представления о специфичности ферментативного действия, которые были блестяще развиты Э. Фишером (1894) в его работах по ферментам. В 1897 г. Э. Бухнер³ путем выжимания под гидравлическим прессом получил из дрожжей сок (чистый ферментный комплекс), не содержащий живых клеток, но способный вызывать энергичное брожение. Это открытие, за которое Э. Бухнер в 1907 г. получил Нобелевскую премию, убедительно доказало справедливость представлений о ферментах как составных компонентах живых организмов, не зависящих от их жизнедеятельности. Работы Г. Таммана, Э. Бухнера, Э. Фишера имели важное значение для доказательства общности каталитических и биокаталитических реакций. Они прокладывали дорогу для исследований ферментов методами химии и способствовали созданию современной энзимологии.

Мы рассмотрели основные моменты развития представлений о катализе с XVIII до конца XIX в. В 90-х годах начался новый этап в развитии учения о катализе, связанный с объединением исследований по катализу с учением о скоростях и механизме химических реакций. К началу XX в. получило подтверждение представление об универсальности катализа, к этому времени было доказано, что ферментативные реакции являются разновидностью химических каталитических процессов. Данный вывод имел принципиальное значение для дальнейшего развития биологической химии.

¹ Густав Тамман (1861—1938) — физико-химик, уроженец Ямбурга (ныне Кингисепп Ленинградской обл.), окончил Дерптский университет (1882), с 1892—по 1903 г. профессор Дерптского университета. В 1903—1930 гг. профессор университета в Гёттингене.

² Тамман Г. Реакция бесформенных ферментов. — ЖРФХО, 1892, т. 24, вып. 9, с. 717.

³ Эдуард Бухнер (1860—1917) — немецкий химик-органик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий взгляд на эволюцию химии дает возможность выявить и осмыслить основные черты, характерные для развития химии с древнейших времен до конца XIX в. Что же следует считать главным в длительном процессе развития химии? Прежде всего то, что на фоне непрерывного расширения и углубления химических знаний усиливается роль теории в химических исследованиях.

Во второй половине XVIII в. и в первые десятилетия XIX в. в работах ученых преобладало изучение и описание свойств химических элементов и состава их соединений. Кислородная теория, порожденная этими исследованиями, сыграла важную роль в классификации знаний о химических элементах и их соединениях. Ее роль особенно сильно возросла с момента создания атомной теории Дальтона. В атомистике логика развития химии нашла то необходимое русло, которое только и смогло вместить в себя могучий поток химических исследований. Атомная теория стала основой не только «чистой» химии, но и химической технологии, ибо открытия, вызванные атомно-молекулярным учением (закон атомных теплосемкостей, установление атомных и молекулярных масс и т. п.), начали играть существенную роль в производственной практике.

Значение атомистической теории в формировании химического мышления ученых XIX в. заключалось в первую очередь в том, что она породила много проблем. Действительно ли атом так прост и неделим? Что происходит с атомами, вступающими в «сообщества» и образующими молекулярные структуры? Сохраняют ли атомы «свое лицо» в составе молекул и как взаимодействуют они друг с другом? Эти и другие вопросы необходимо было решить.

«Без атомистической теории, — писал Я. Берцелиус, — невозможно никакое представление об электрической полярности». В самом деле, без атомной теории нельзя было создать учение об ионах, а без понимания ионного состояния материи нельзя было разработать теорию электролитической диссоциации, а без нее — понять истинный смысл аналитических реакций, а затем понять роль иона как комплексообразователя

и т. д. Во всех этих случаях более сложный объект исследования порождал более сложную теорию.

Разработка проблем органической химии привела к созданию важных обобщений: учение о замещении, теория типов, учение о гомологии и валентности. Открытие изомерии выдвинуло важнейшую задачу — изучить зависимость физико-химических свойств соединений от их состава и строения, поскольку исследования изомерных соединений наглядно показали, что химические и физические свойства веществ зависят не только от природы атомов и их числа, но и от расположения атомов в молекулах.

К середине XIX в. на основе учения о химическом соединении и химических элементах, на базе атомно-молекулярной теории оказалось возможным создать теорию химического строения и открыть периодический закон химических элементов. В последовательности появления и развития химических теорий можно, следовательно, выявить закономерность, обусловленную природой изучаемого объекта и характером исследуемого физико-химического процесса.

Плодотворность атомно-молекулярной теории определялась и ее предсказательными возможностями. Дальтон, исходя из своей теории, предсказал закон кратных отношений, а затем открыл его экспериментально. С годами роль научного предвидения, опирающегося на теоретические обобщения, непрерывно возрастала. Получение А. М. Бутлеровым третичных спиртов, существование которых было предугадано теорией химического строения; предсказание свойств еще неизвестных химических элементов, сделанное Д. И. Менделеевым на основании открытого им периодического закона, — яркое тому свидетельство.

Итак, развитие атомно-молекулярного учения — основная черта в истории химии XIX в. Менее чем за сто лет атомно-молекулярное учение в процессе своего усложняющегося развития обогащает все естествознание фундаментальными законами (закон Авогадро, закон атомной теплоемкости, периодический закон и др.) и такими важными понятиями, как *атом*, *молекула*, *ион*, *радикал*, *изомерия*, *гомология*, *валентность*.

Успехи химии принесли с собой победу и торжество материалистического мировоззрения. Уже в первой четверти XIX в. атомно-молекулярное учение Дальтона — Авогадро торжествует явную победу над идеалистической натурфилософией. В середине столетия виталистические представления потеряли какое-либо значение в науке. В результате работ Вёлера, Бертло, Бутлерова по синтезу органических соединений сложилось твердое убеждение в том, что одна и та же материя, одна и та же энергия лежат в основе органического и неорганического мира. В 1860-е годы спектральный анализ подтверждает материалистическое учение о единстве состава Вселенной. Стремительное накопление научных знаний проходило в атмосфере

острых научных дискуссий между сторонниками различных гипотез и теорий. Научные споры служили активным катализатором для развития экспериментальной и теоретической химии.

Во второй половине XIX в. происходит постепенное превращение химии из описательной науки, изучающей химические элементы, состав и свойства их соединений, в науку, изучающую законы, причины и механизм превращения веществ. Стало возможным управлять химическим процессом, преобразовывая вещества, природные и синтетические, в полезные продукты. Если до конца XVIII в., по словам Ф. Энгельса, «естествознание было преимущественно *собирающей* наукой, наукой о законченных предметах», то в XIX в. «оно стало в сущности *упорядочивающей* наукой, наукой о процессах, о происхождении и развитии этих предметов и о связи, соединяющей эти процессы природы в одно великое целое»¹.

К концу XIX в. были получены и изучены десятки тысяч новых органических и неорганических веществ. Открыты фундаментальные законы и созданы обобщающие теории. Достижения химической науки внедрялись в промышленность. Появилась обширная химическая литература. Были построены и хорошо оборудованы химические лаборатории и физико-химические институты. Но, пожалуй, самым главным было то, что химия стояла на пороге новых великих свершений. Перед ней открывалась перспектива исследований в совершенно новых направлениях.

¹ Маркс К., Энгельс Ф. Соч, т. 21, с. 303.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

ЧАСТЬ I

СТАНОВЛЕНИЕ ХИМИИ КАК НАУКИ

Глава I. Химические знания в древности и в средние века	7
Возникновение химического искусства	—
Натурфилософские учения о первопричинах образования вещества	11
Атомистическая теория Демокрита—Эпикура	12
Учение Аристотеля	14
Алхимия	16
Иатрохимия	22
Возрождение атомистических представлений	24
Глава II. Химия как самостоятельная область научного знания . . .	26
Общая характеристика состояния науки в XVII в.	—
Роберт Бойль и его книга «Химик-скептик»	30
Глава III. Учение о флогистоне	38
Изучение причин изменения массы веществ при их обжиге	—
Опыты М. В. Ломоносова	44
Возникновение учения о флогистоне	45
Учение Штала	46
Отношение ученых к флогистонной теории	51
Глава IV. Развитие аналитической и пневматической химии	54
Аналитическая химия	55
Пневматическая (газовая) химия	61
Открытие «связанного воздуха» (углекислого газа)	64
Открытие «горючего воздуха» (водорода)	66
Открытие «огненного воздуха» (кислорода)	69
Открытие «мефитического воздуха» (азота)	72
Глава V. Кислородная теория	74
Исследования Антуана Лавуазье	76
Создание кислородной теории	84
Изучение состава воды	85
Утверждение кислородной теории	95
Глава VI. Открытие стехиометрических законов	102
Исследования И. Б. Рихтера	104
Закон постоянства состава химических соединений	106

ЧАСТЬ II

СОЗДАНИЕ И УТВЕРЖДЕНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Глава VII. Атомистическая теория Дальтона	110
Корпускулярная теория Бойля—Лемери	111
Атомистика Ньютона	—
Атомно-корпускулярное учение М. В. Ломоносова	112
Атомистические представления Р. Бошковича, Б. Хиггинса и В. Хиггинса	114
Создание атомистической теории	117
Закон кратных отношений	119
Утверждение атомистической теории Дальтона	126
Электрохимическая теория	132
Система химических знаков	137
Химическая номенклатура	139
Атомистическая теория Дальтона в трудах русских химиков первой половины XIX в.	—

Глава VIII. Молекулярная теория	141
Закон объемных отношений	143
Создание молекулярной теории Авогадро	146
Глава IX. Развитие аналитической и неорганической химии в первой половине XIX в.	150
Открытие новых химических элементов	152
Систематизация химических элементов	161
Глава X. Возникновение и развитие теоретических представлений в органической химии	165
Теория сложных радикалов	167
Открытие явления метатезиса	170
Теория многоосновных кислот	172
Изомерия	173
Учение о гомологии	174
Теория типов Жерара	176
Возникновение учения о валентности	179
Глава XI. Утверждение атомно-молекулярного учения	186
Роль Ш. Жерара и О. Лорана в обосновании атомно-молекулярного учения	191
Реформа атомно-молекулярного учения С. Канниццаро	194
Конгресс в Карлсруэ	196

ЧАСТЬ III СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ

Глава XII. Теория химического строения	199
Создание теории химического строения	201
Учение о взаимном влиянии атомов в молекуле	205
Непредельные соединения	207
Теория строения ароматических соединений	211
Глава XIII. Стереохимия	215
Утверждение стереохимии	226
Вальденовское обращение	231
Сtereoхимия азота	232
Глава XIV. Органический синтез	236
Органический синтез в 40-х и 50-х годах XIX века	239
Методы окисления, восстановления и алкилирования	242
Изомеризация циклов	248
Химия ацетиленов	250
Синтезы на основе металлоорганических соединений	252
Синтез углеводов	254

ЧАСТЬ IV ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Глава XV. Открытие и утверждение периодического закона	259
Исправление атомных масс элементов	266
Открытие элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым	267
Галлий	—
Скандий	269
Германий	—
Открытие инертных газов	271
Аргон	—
Гелий	273
Проблема редкоземельных элементов	277
Периодический закон и гипотеза Праута	280

часть V

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава XVI. Учение о растворах	292
Химическая теория растворов Д. И. Менделеева	293
Осмотическая теория Вант-Гоффа	295
Теория электролитической диссоциации Аррениуса	301
Борьба за признание теории электролитической диссоциации	309
Теория гидратации ионов	314
Неводные растворы	—
Глава XVII. Термохимия	316
Первоначальные термохимические исследования	317
Термохимические исследования Г. И. Гесса	319
Принцип максимальной работы	321
Критика принципа максимальной работы	322
Термодинамическая теория термохимических процессов	323
Глава XVIII. Химическое равновесие	326
Закон действующих масс	327
Молекулярно-кинетическая теория химического равновесия	332
Правило фаз	335
Химическая термодинамика. Принцип подвижного равновесия	337
Глава XIX. Химическая кинетика	340
Изучение структурно-кинетических закономерностей	343
Исследования Я. Вант-Гоффа	345
Зависимость скорости реакции от температуры	347
Изучение влияния среды и промежуточных продуктов на ход химической реакции	—
Глава XX. Учение о катализе	350
Открытия К. С. Кирхгофа	351
Первые обобщения в области каталитических явлений	353
Представления Я. Берцелиуса о катализе	354
Теория катализа Ю. Либиха	358
Возникновение физико-химической теории катализатора	360
Роль В. Оствальда в развитии учения о катализе	361
Заключение	363

Юрий Иванович Соловьев

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Редактор О. П. Федорович. Художник Е. Г. Клодж. Художественный редактор Л. Г. Бакушева. Технические редакторы Т. В. Самсонова, В. Ф. Коскина. Корректор А. А. Гусельникова

ИБ № 5978

Сдано в набор 29.10.81. Подписано к печати 18.06.82. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. типограф. № 2. Гарнит. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 23+форзац 0,25. Усл. кр.-отт. 23,25. Уч.-изд. л. 26,18+форзац 0,41. Тираж 39 000 экз. Цена 95 коп. Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41. Областная типография управления издательства, полиграфии и книжной торговли Ивановского облисполкома, 153628, г. Иваново, ул. Типографская, 6.