**ББК 24г С60**

ПРЕДИСЛОВИЕ

**С60**

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

Соловьев Ю. И.

История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. — 2-е изд., пере- раб. — 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 диалектико­материалистического 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.

4306011400—320, „

-134—82 ББК 24 г

103(03)—83 54(09)

© Издательство «Просвещение», 1976 г. © Издательство «Просвещение», 1983 г.

С

овременная 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 «побыть» Бойлем, Лавуазье, Дальтоном, Менделее­вым, Бутлеровым... «Побыть»... 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, освещая 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, юно- шу-школьника. Ему вовсе не покажется праздным такой, на­пример, вопрос: как были получены знания, которые в XX в.

**•Ленин** В. И. Поли. 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 сооб­разно 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:

1. Зарождение и развитие химического искусства (с древ­нейших времен до XVII в.).
2. Становление химии как науки (со второй половины
3. в. до конца XVIII в.).
4. Обоснование и развитие химической науки на основе кислородной теории и атомно-молекулярного учения (конец

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

**г См.: Менделеев Д. И. Предисловие к книге Э. Мейера «История химии от древнейших времен до насгоящи\* дней». СПб., 1899.**

1. в.— 1860-е годы).
2. 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 атомно­молекулярной 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 ру­тения) 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

П

ервая 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 гипо- тетических рассуждений о составе вещества к опытному изуче­нию отдельных химических элементов и их соединений.

В мастерской ремесленника, в лаборатории алхимика, в ап­теке фармацевта добывались крупицы 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 само- стоятельной 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 1

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 химии[[1]](#footnote-1) про­росли 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°С), 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 папирусах[[2]](#footnote-2), 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]](#footnote-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- 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-тех- нологами». 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 СиО, СоО, FeO, PbO) (III тысячелетие до и. 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. и. 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, свинец[[4]](#footnote-4). 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 изготовлять «азем» — светлый сплав серебра с золотом. Путем обжига медных и оловянных камней в Египте и Месо­потамии в III тысячелетии до н. э. и в Китае во II тысячелетии до н. э. получали бронзовые сплавы, из которых изготовляли

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 глёт (РЬО) начал использоваться в III тысячелетии до н. э., сурик (РЬ304) —в VIII в. до н. э. В первые столетия новой эры в Ри­ме из свинца изготовляли 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.: **Диле** 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 | ѳ | Sunday  Воскресенье |
| Серебро | Луна | ) | Monday  Понедельник |
| Железо | Марс | сГ | Tuesday  Вторник |
| Ртуть | Меркурий | я | Wednesday  Среда |
| Олово  ( | Юпитер | Ъ- | Thursday  Четверг |
| 1  1  Медь | Венера | 9 | 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 сереб­ра), 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, ярь- медянку, свинцовые белила, сурик, сурьму, реальгар, аурипиг- мент, 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, обус­ловливающую окраску, запах, горючесть, ядовитость и многие другие их качества[[5]](#footnote-5). 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 вещн 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 объектоц. Эмпедокл наделил свои материальные

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 кристаллов'.

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—гомеомерий[[6]](#footnote-6). 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 беспредельно, 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 разме­ров 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»[[7]](#footnote-7). 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-

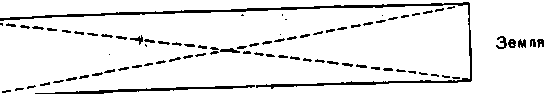
1 **Лукреций.** О природе вещей. М., 1947, т. 2, с. 143—144. **1** Материалисты Древней Греции. М., 1S55, с. 186.

мента. Породив атомы своею мыслью, творцы атомной теории сочли их затем объективно существующими. Но было бы не­правильно думать, что только абстракция породила это учение.

**Огонв**

**Сухое**

Влажное Вода Холодное



**Т еплоѳ**

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 увеличени-- ем 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, харак\* теризующими 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:

Воздух

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 слагается, причем [само] оно не делится [дальше]»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 получаются 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 — «мик- сис» — 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 й т. д.) заставило ученого отказаться от чис­то механистического представления древних атомистов, по ко­

торому 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 алхимия[[8]](#footnote-8) 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 ртути[[9]](#footnote-9) и ее соединений. Еще в XV в. до н. э. в Египте, Месопотамии, Китае ремесленники получали ртуть из киновари[[10]](#footnote-10). 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. и. в.).
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,

16

ческого значения (извлечение золота из руд)1, содействовало утверждению мысли о том, что ртуть, подобно всесильному «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 темно­серого цвета с металлическим блеском, содержащего примеси серебра и золота, — также порождали представления о транс­мутации металлов:

галенит—кшинец—^-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, Сирин)—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, раз­работал 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») получаются раз­личные металлы. В серно-ртутной теории происхождения ме­таллов серу и ртуть не рассматривали как химические элемен­ты, а считали, что «философская ртуть» обусловливает твер - Дость, блеск, плавкость, тягучесть, а «философская сера» — из­менчивость, горючесть.

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»[[11]](#footnote-11).

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.

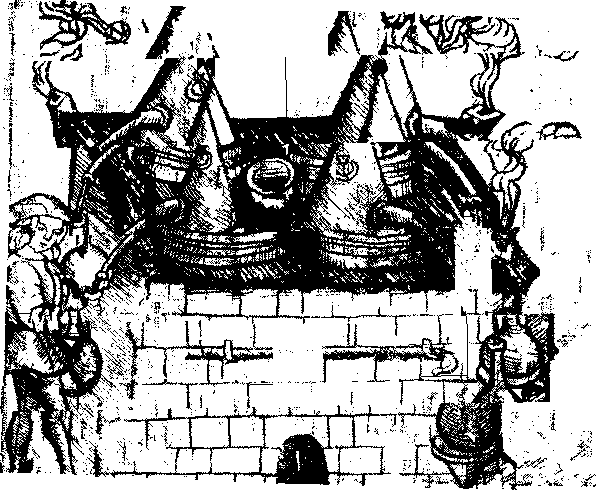
Европейская алхимия. Теоретические представления древне­греческих натурфилософов, с одной стороны, и эмпирическая разработка практических приемов в древних химических ремес­лах, с другой, казалось бы, подготовили реальную почву для возникновения научной химии. Между тем пятнадцать веков разделяют химию 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 непроизвольно 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

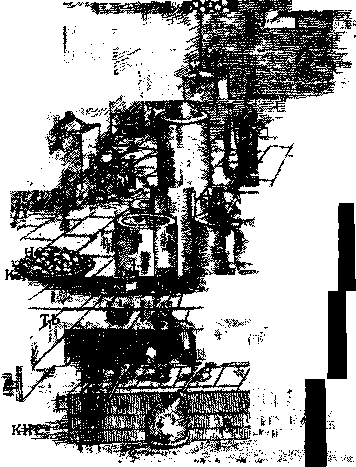
**Печь для дистилляции (первая половина XVII в.).**

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

, ^ тт ,,,, МІТЛ,Г„ \_ \_ \_ Т—•



**А ппарагура для получения ааотійо кислоты (вторая половина XVII в).**



**НИИ смииюренной «'ОЛИ** х **Г”**

железным купороса . 1

В 1270 г. Ф. Бэнав&турв

опиШгоирише царской  
водки действ " ием азотной <,кщ

лоты на р т ас вор нашатыря  
После этого было сделано важ -  
ное открытие — способность

царской водки растворять эо  
лото Оказалось что не подда-  
ющийся никаким изменениям

«царь» металлов подобно

благородным металлам та  
может растворяться. Нам сей-

» час трудно полностью осозна

все значение открытия мине- '

ральных кислот для развития

химии и минералогии. Ведь

только их применение позволи-

ло вывести из инертного о

ленного состояния многие ми-

нералы, руды и ввести их ком-  
поненты в химические реакции.

Именно с этого момента нед-

I



как

їли «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 І/галии 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—ХѴІ вв. в Европе существовали уже крупные промышленные предприятия для производства селитры, квасцов, железного и медного ку­пороса.**

медицинское средство. Его называл

ра 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).

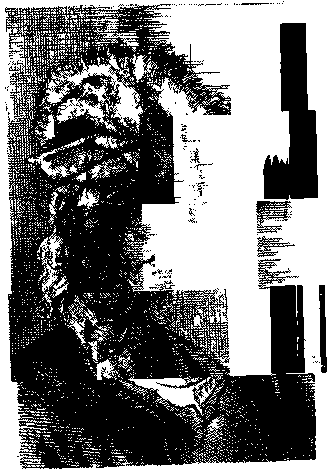
В 1648—1660 гг. И. Глауберу2 удалось выделить различные соли. Нагревая в перегонном кубе смесь хлорида натрия или селитры с серной кислотой, он получил концентрированные со­ляную и азотную кислоты. При этом образовалась также соль Na2SO4-10H2O (глауберова соль), которая нашла широкое применение в медицине. 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 мышьяка8

1. **Отто Тахений родился в Герфордв (Вестфалия). Работал врачом в**

**Венеции в 1644—1678 гг.**

1. **Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1670)—немецкий химик и врач. Большую часть жизни работал в Голландии.**
2. **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 . Бирингуччо[[12]](#footnote-12) <Л иротехния», 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. Палисси[[13]](#footnote-13) 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. Агрико- лы[[14]](#footnote-14). 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.

ИАТРОХИМИЯ

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

1. Ванноччо **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 ре цептурных справочниках IX —

XII вв. Старинные аптеки1, в которых изготовлялись лекар­ственные средства из расте­ний, — это зародыши современ­ных фармацевтических и хими­ческих лабораторий. Именно в аптеках начали предъявлять требования к чистоте препара- Парацельс.

та и точной дозировке.

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, пряности Ближнего Востока, но и служи­ли источником распространения таких болезней, как холера, чу­ма ,от которых гибла масса людей .Поэтому борьба с эпидемия - ми 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

движение[[15]](#footnote-15). 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. Зеннерту[[16]](#footnote-16). 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 ссылался на Д. Зеннерта в своей книге «Химик- скептик» (1661). В произведениях И. Юнгия[[17]](#footnote-17) 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 — affini- tas).

В начале XVII в. учение Эпикура об атомах получило ши­рокую известность, этому способствовали сочинения П. Гассен­ди[[18]](#footnote-18). В 1647 и 1658 гг. появились книги П. Гассенди «О жизни и

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

богом.

П. Гассенди обогащает.атомистическое учение новым пред­ставлением. Он вводит понятие о молекуле (concreticulae — сростки 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.

1. 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 а этом восстании»[[19]](#footnote-19).

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. Пб 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»[[20]](#footnote-20).

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 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. Либнха, 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 иска­зило 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»[[21]](#footnote-21).

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»[[22]](#footnote-22). 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».

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 (перипатетики[[23]](#footnote-23)). 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 Вее- ленной[[24]](#footnote-24). 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. Торричелли[[25]](#footnote-25). В 1644 г. он писал-. «Мы живем погруженные на дно моря элементарной атмосфе­ры. Опыт, без всякого сомнения, доказывает, что она обладает весом»[[26]](#footnote-26). Опыт, о котором здесь пишет Э. Торричелли, был про-\* делан им самим с трубками, наполненными ртутью[[27]](#footnote-27).

В 1647 г. французский ученый Б. Паскаль показал, что пу­стота торричеллиева «нё 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 наcoca (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 гр ичины 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 раз- ородных фактов одному общему принципу. Однако общая тен- енция механистического истолкования явлений природы при- бретала в работах ученых XVII в. различный характер в за- исимости от того, какие задачи они перед собой ставили и как х решали. Например, если речь шла об атомах и элементах, то онкретные представления об этих «корпускулах» и «началах» отнюдь не совпадали.

В 1633 г. Р. Декарт4 включил представление об атомах в развитую им космогоническую концепцию. Отвергая схоласти - ческие 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 задер­жать; кроме того, эти частицы не имеют определенной величи­ны, фигуры или расположения»2.

1. Рене **Декарт** (1696—1650)—французский философ, физик и ма- зтяк.
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»[[28]](#footnote-28).

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 дальнодействия, 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. Бойль[[29]](#footnote-29) был одним из создателей нау­ки нового времени с характерным для нее стремлением к по­становке большого количества экспериментов и коллективным исследованиям.

В 1660 г. Р. Бойль принял участие в организации Лондон­ского королевского общества.



Его девизом стали слова Гора­ция: «nullins 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 бессомненно до­казана истинность каждого положения»1.

Р. Бойль опубликовал де- Р. Бойль.

сять 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 н 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, ла­коничные 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»[[30]](#footnote-30).

«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»[[31]](#footnote-31).

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 насос[[32]](#footnote-32), 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)[[33]](#footnote-33).

Р. Бойлю также принадлежит разработка вакуумного ртут­ного монометра, применяющегося «для оценки степени от­качки».

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 ис­пользовал винный спирт в смеси со снегом для получения хо­лода, применял пламя спцрта 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 Пара- цельса не дают правильного объяснения экспериментапьным 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 фило- софов-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 на­звали «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.? -Л-а н **жевен-** Л ю с. М. В. Ломоносов и Р. Бойль,-— В кн.: Ломоносов. Л., 1977, т. 7, с. 33.

опыты, он основную часть книги посвящает обсуждению сле- Является ли

ЮЩИА tJUU

гі^Нтуре

щ

•н\*хи

іеских э

*у*

огонь «универсальным анализатором» всех тел?

«Тли продукты прокалйвания (кальцинации) наз вать элементами или началами?

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

4 Д. “ еиствительно 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» (прнменявшиясст ор- никамн Аристотеля и Парацельса) . Благодаря логике своих аргументов и точному изложению своих идей[[34]](#footnote-34) он подорвал до­верие к алхимическим представлениям.

Вот какое заглавие он дал книге: «Химик-скептик или хи­мика)) изические сомнения и парадоксы, касающиеся спагири-

ских нэфзл, о ычно называемых гнпостатическими (т. е. сущ­ность. -Ю С) . , каковые обычно принимают и защищают боль­шинство алхимиков, чему предпослана часть другого рассуж­дения на ту ж тему».

К

"Ш'Л іфзѵп

**■ИМ» і' fct T,Cr\*sk,idm - ., ,.**

ТОЧКу ЗрвНИЯ ПОВТОрИЛ Э. МеИ-

че

1

М О С !.х

ер-'

акие же имеются доказательства сущ ествования химиЧ ких 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 следовал, 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 (pnrna natural іа) «химиче­ские начала могут видоизменяться таким образом, что из одно­го начала могут быть получены другие»[[35]](#footnote-35). 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.

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

В «Истории химии»

М. Джуа также утверждается, что, согласно Р. бйлю, «Эле- ' «а»\* менты суть неразлагаемые

дальше составные части тел»[[36]](#footnote-36). 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 (бо-1 лее 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

Представления Р Бойля о іич^ских элементах Посл^ . . дУюи\*их вопросов.

Крупа в историко химичес

кой ли1

ИСФ PHYSICAL мнение ,что Роберту Бойлю

iM'i кг Р'Тасішв пРинадлежит понятие о хими- mU Цу <\* ческом элементе, которое проч\*-

но вошло 0 наУкУ- в конде " ХѴШ в. это понятие использо-

НГ P OS Г/’Т ■JCAJL вал в своих работах Лавуазье,

; ! ... J И С тех пор ОНО СТЭЛО КЛЭССИ"

тМѵф.Ошх-, • ческим. А. Ладенбург по этому

AlCUYtil STS поводу писал: «Лавуазье был ■ ■' А сторонником того определения

Ейашия «элемент», которое принадлежало Ьоилю и кого \* рого мы сейчас придерживаем"

Шм»га|к. тііжРчі S) Sfc ся. Для него элементом явля­ется каждое вещество, которое нельзя более разложить»1. Эту

JL

1. Язык научных трактатов Р. Бойля ясный, точный, определенный, рез­ко отличающийся от сочинений алхимиков и иатрохимиков.
2. Р. Бойль верил, что вода может превращаться в землю. Во времена Р. Бойля убедительным доказательством этого считался гот 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»[[37]](#footnote-37).

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. ААожно 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»[[38]](#footnote-38). 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 н каждом из тех тел, о которых говорят, что они неразложимы»[[39]](#footnote-39). Последнее предложение историками химии обычно опускается, видимо, потому, что оно противоречит уко­ренившемуся мнению, что Р. Бойль считал элементами нераз- лагаемые 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 получаются различные «начала». Действительно, деготь, уксусная кислота, спирт и ацетон спо­собны 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 «правдоподобнойтео­рии химер или фикций», т. е. четырех начал Аристотеля и трех начал алхимиков, к изучению реальных химических элементоа 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. Шталя к проблеме окисления-восстановления. Они жалова­лись на то, что неблагородные металлы при горячей обработке частично «сгорают», отчего проистекают большие убытки; при\* чина же этого явления им неизвестна»[[40]](#footnote-40).

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)—вниз[[41]](#footnote-41). Каждое тело, по мне-

1. Цит. по ст.: Ш т р у б е И. Роль теории флогистона Г. Э. Шталя 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 находящееся 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 собственною 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»[[42]](#footnote-42). 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»[[43]](#footnote-43).

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

Ж- Рей[[44]](#footnote-44), 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»[[45]](#footnote-45). 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»[[46]](#footnote-46). Увеличение массы металлов после прокаливания 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 пристает к ее мельчайшим части­цам подобно тому, как вода утяжеляет песок, который вы в нее бросаете и перемешиваете с ней...»[[47]](#footnote-47).

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»[[48]](#footnote-48).

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.

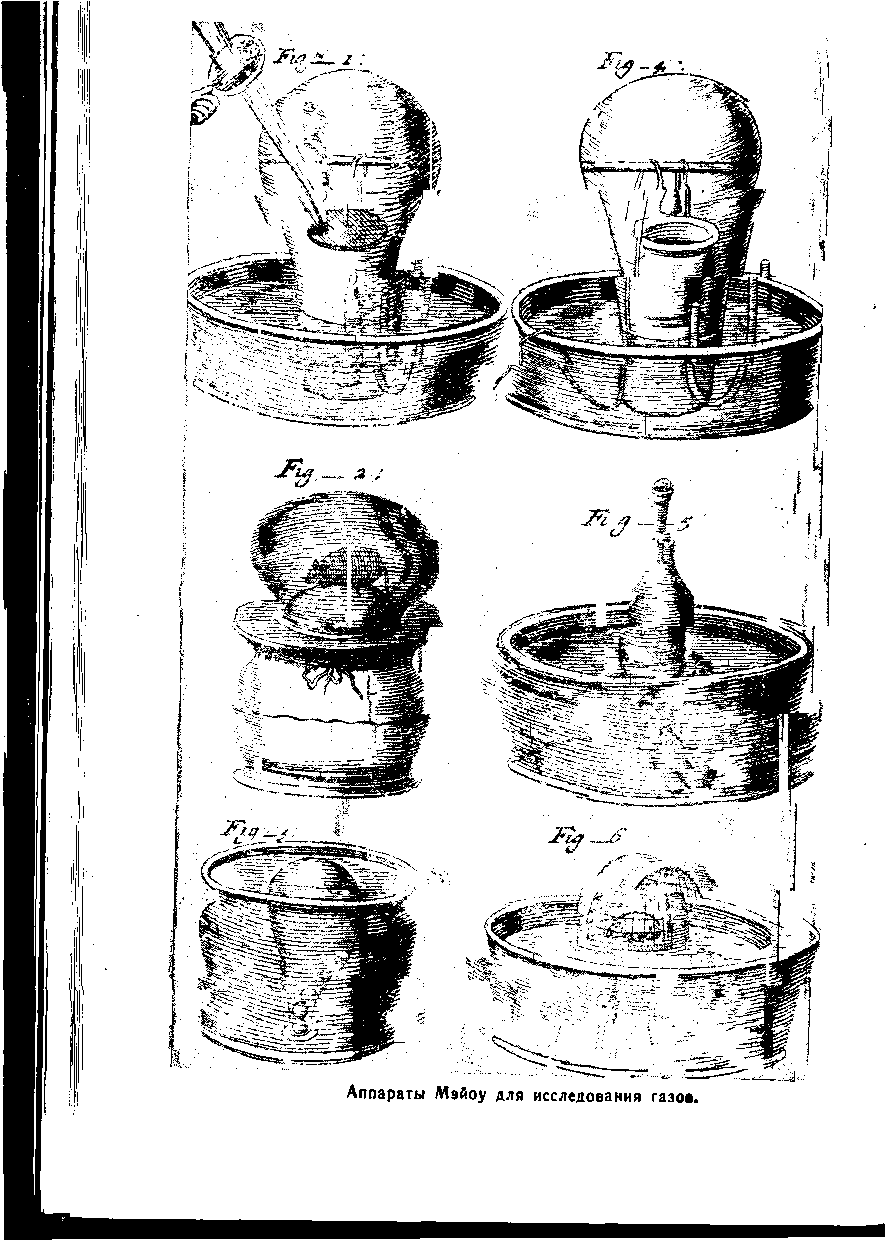
Наблюдения Д. Мэйоу, что при горении и дыхании расхо­дуется не весь воздух, а только часть, которая «есть главный источник жизни и дыхания», представляют большой историко­химический интерес. Это важный шаг на пути к кислородной теории горения А. Лавуазье3 и к его учению о сложном составе воздуха.

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.

«

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 о фазом 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 открытии." И исследования не устанавливали и не могли еще установить какой-либо связи с научными или практическими задачами, так как сами задачи еще неб ыли выдвинуты практикой.

П очти одновременно сД .М эиоу вопросом о причинахуве- линеяи массы металлов при кальцинации занялся .Р бмль. Результаты проведенного им исследования были опубликованы в 1673 г. в статье «Новые эксперименты, предназначенные для того, ч-бэ ы сделать огонь и пламя устойчивыми и весомыми». Р Бойльтдае подрѳбоиисание увеличения массы металлов при их обжиге в воздухе «8 унций олова при нагревании в от

крытом сосуде увеличивают свой вес на 1 грац» 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 корпускулы 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 у ллк<6івал дополнительные опыты, из которых он сделал вывод рто обжигаемый металл захватывае тогненные час ин - ки» при этом плотность оксида становится меньше плотности

металла. Следовательно, в отличие от традиционной точки зре-

43



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. Лемери[[49]](#footnote-49), например, считал, что по­ры свинца таковы, что проникшие корпускулы огня остаются в них связанными, и в результате масса металла увеличива­ется.

В 1732 г. Г. Бургаве[[50]](#footnote-50) описал свои опыты, поставленные для того, чтобы выяснить, имеет ли «вес» огненная материя. Он взвесил образцы железа и меди при коімнатной 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. Ломоносов[[51]](#footnote-51) 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»[[52]](#footnote-52). М В. Ломоносов отмечал, что «при процессе обжигания к телам присоединяется некоторая мате­рия, только не та, которая приписывается собственно огню...»3.

Современник М. В. Ломоносова — Я. А. Сегнер[[53]](#footnote-53) в 1754 г. также обсуждал эту проблему. Отметив, что увеличение массы свинца при кальцинации приписывали частичкам огня Я А Сер нер писал: «Однако более вероятно, что часть воздуха, без ко­торого нельзя производить эти операции, — это та, которая, 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 тет 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 за- плавленных накрепко стекля н- ных 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. Уіение о фюгистоне 3 как о мат е риальном горючем начале появилось в работах И. И. Бехера1-. «Подземная физика» (1669), «Минеральный алфавит» (1689) и др. Во второй работе И. И. Бехер кратко изложил основы свое­го учения о трех землях.

**'Partington** J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961,

**p.** 636.

1. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., 1957, т. 10, с. 392.
2. Термин «флогистон» (греч. флогистос — отглагольное прилагательное среди его ро да от флогйдзо —воспламеняю , 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 меркурия; я же буду принимать, что все, глав­ным образом смешанные, (тела) состоят из троякого 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 растений[[54]](#footnote-54), 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 солях[[55]](#footnote-55), 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»[[56]](#footnote-56).

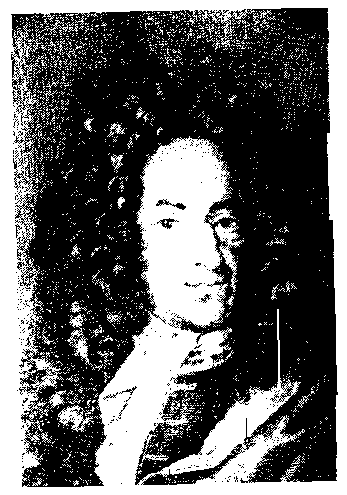
Согласно воззрениям И. И. Бехера, все тела животного, рас­тительного и минерального «царств» состоят из сочетания во ды с «землями» или же «земель» друг с другом. И. И. Бехер в своей системе сохранил (по крайней мере по названию) две аристотелевские стихии — воду и землю (отбросив воздух и огонь), причем, 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 разре­жается и разрушается в пламени»[[57]](#footnote-57).

УЧЕНИЕ ШТАЛЯ

При жизни И. И. Бехера его взгляды не получили признания. Впервые о них упоминает Г. Шталь[[58]](#footnote-58) в своих лекциях по хи-

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

***Г. Э. Шталь.***



Учение Бехера раньше все­го получило развитие в книге Г. Шталя «Основания зимо- техники, 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 флогисто­ном 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 вещестз и углей легчайшим образом пе­реходит в самые металлы и возрождает-их способность плавить­ся, коваться и амальгамироваться»1.

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. Шталя, 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 «извести» (к оксидам) присоединяется одна и та же «материя» — флогистон. В своих

1 **Stahl** G. Е. Opuscutum chymico-physi'co-medfcum. Halae Magdeburgl- cae, 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»[[59]](#footnote-59) (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 утверждении, она облизывает поверхность скор­лупы, оставляя ядро нетронутым, она довольствуется тем, что -из фигуры и движения частиц выводит самые общие и весьма абстрактные суждения о явленнях, но не интересуется тем, что такое смешанные и составные тела и агрегаты, какова их при­рода и чем они друг от друга отличаются»[[60]](#footnote-60).

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» (ргіпсіра), 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,

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

CHYMIA :

К \1 'С Ml,

*ЕКРіттж^ t n* \*, ЩшЩміл > -’'ні Ъ'шш ш’і ї , тчШ :

1 фп. t 11: і >, a.sme. 's !

ШШШйт’Стт;

( \* \*tt', \* и *і* b&iptt/

\* ь\*

1 %\Wi ' , -U ЧѴп<\_^ 4 г х ч кзт Ѵщугф

г.аИ ' ' л , діц) і~ і- <ѵ И і»с «да \* \* \* ^

ff : Л

у , - . I',«■»«• м

и ■■ t I

і>№ Свіім Ortkn tat Шцпт • fj

«Все существующие тела являются mixta (составными).

Они состоят из разнородных частей, различающихся фор­мой, величиной, расположени­ем и движением; таковы наша вода, земля, воздух, эфир..

■J '

I;.;- ”

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

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. Шталя, 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.

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»[[61]](#footnote-61).

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 настылей 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 от-, дельные мельчайшие частички вещества, которые затем осаж­даются. В XVIII в. многие последователи Г. Шталя (Дж. Блэк, J1. Б. Гитон де Морво и др.) верили в то, что флогистон не притягивается к центру Земли, но стремится вверх; этим обусловлено увеличение массы прн образовании металлических окалин и уменьшение массы при их восстановлении.

щг

J1. 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» свинца[[62]](#footnote-62). 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. Флогн- стики 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. Бюф- фон и Г. Ф. Руэль, было принято во Франции, где появилось несколько работ, излагавших взгляды Шталя. Так, в 1723 г Ж- Б. Сенак издал «Новый курс химии согласно принципам Ньютона и Шталя».

Одной из важных сторон деятельности последователей Г. Шталя 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. Луи 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 Макера переведен на русский язык К- Флоринским. См.: Господина Макера начальные основания умозрительной химии, ч. 1. СПб., 1774; Начальные основания деятельной химии, ч. 2, СПб., 1775.

ческой химии (1749, 1751). Изменяя терминологию Шталя, 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., изложит 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 теория флогистона наиболее ясна и наиболее «согласна» с химическими явлениями. Отличаясь от систем, порожденных воображением без согласования с природой и разрушаемых опытом, теория Шталя — надежнейший путево-, дитель 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. Шта­ля, 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 Шталя, но избе-

гал резко возражать против нее.

Ъ -'МАЕ N "t А

ЕМ 1 АД

Eft € Н



А і h О

**Ш ■**

тп ЧѴ - ?

і.'-:- *і* -г

І і ї,

і о г fOf.-iAVt;

t f it V Z.

Начиная с 1770 г. в различ­ных журналах стали появлять­ся статьи, авторы которых уже серьезно критиковали систему Шгаля. Возникали вопросы: почему древесный уголь, нагре­тый до белого каления в за - крытом 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?

**Титульный лист учебника Г. Бургаве «Элементы химии».**

То, что при простом контак­те кальцинированного металла с веществом, насыщенным флогистоном, не происходит восстановления окалины, было очевидно для всех флогисти- ков, 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 Шталя 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

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 Шталя 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»[[63]](#footnote-63),— 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 химики-пневматики, стоявшие на позициях учения о флогистоне, достигли больших успехов.

ГЛАВА IV

РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 1687 г. И. Ньютон[[64]](#footnote-64) открыл универсальный закон взаим­ного притяжения любых тел с силой F, обратно пропорциональ­ной квадрату расстояния г между ними и прямо пропорцио­нальной произведению их масс (т и Af):F—у , Где

1 г2 «'

у — 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

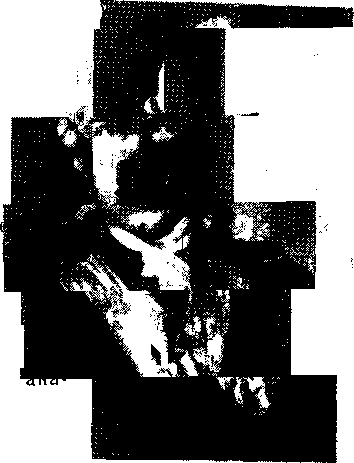
1 Цит. по кн.: **Крылов** А. Н. Собрание трудов. М.—Л., 1936, т. 7,

га

Т. Бергман1. Его исследования по количественному весовому анализу — яркий образец ра­бот химиков-аналитиков

вІІІ н Детально разрабо-

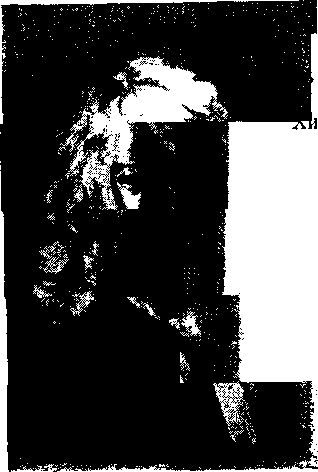
***Т. У. Бергман.***



специфические свойства аз- ^іичных вещестц на основе которых можно было отлк- одно соединение от дру-

XV

***И. Ньютон.***



тал технику этого анализа

(осаждение, взвешивание, про-

мывание и прокаливание осад-

по)дро но бписал порядок

ледования минералов и руд.

Б . ергман широко прим

паяльную трЕу ку в анал

мики XVIII в. принима- ли постоянство таких физиче­ских свойств индивидуальных веществ, как удельный вес, температуры кипения, замер­зания, теплоты растворения смешения. Химики-аналитики

.

1

XVIII в. своими трудами в зна- скои химии и минералоги]

ительнои мере“спосо ствовбли изучал сидикаты ыа> икр

переходу от качес твённои хи- реводил в раствор сплавлени

мии к количественной в, ов©й , в которой понятие о массе И принцип ее сохранения начина - ют играть все большую роль. Они провели трудную, кропот­ливую работу, связанную с разра бэткои методов разделе- н ия 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 о біаружения желе­за. По окрашиванию пламени он различал соли калия и нат­рия. А. С. Маргграф установил различие между «растительной» (КОН) и «минеральной» (Х'аОН) 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 Пегербургской Ака­демии наук (1776),**

ем с поташом В.1778г Т .Беи ман определил последова] ные этапы качественного лиза сложных смесей на основе применения групповых реакти­вов (сероводорода, раствори­мых суль фідов и др.), указал на возможност ь вьчтеснения металлов друг другом в ряду:

Zn, Fe, Pb, Си, 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 к ак гб солют- яая 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. Ше- еле2. 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 Упсальскип 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».**



присутствовавшее в при­родном объекте. В тече­ние своей короткой жиз­ни К. Шееле получил мно­го важнейших неоргани­ческих и органических в еществ: ф торид кремния, кремнефтористоводо р о д- ную и фтористоводород­ную киоі огы (1771), ок-' сид марганца(ІѴ), оксид бария, хлор (1774) .мышь­яковую кислоту, мышья­ковистый водород (1775), глицерин (1779), синиль­ную кислоту (1782), а также такие органические кислоты, как винная (1769), мочевая (1776), щавелевая (1776), молоч­ная (1780), лимонная (1784), яблочная (1785), галловая (1786). В 1775г.

К. В. Шееле. К. Шееле разработал спо­

соб 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 прокаливания 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»[[65]](#footnote-65). 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. Клапрота[[66]](#footnote-66). 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.

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

он подтвердил вывод Гопа (1794), что в минерале, найденном близ деревни Стронциан в Шотландии, содержится «стронциа- новая 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; « Ели г. Шапроту 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 аккурат- 5 ный, весьма усидчивый и почти исключительно занятый анали- 8ом 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 ре- к зультаты должны быть всегда такими же»2.

В конце XVIII в. в области аналитической химии с успехом работал Л. Воклен[[67]](#footnote-67). В 1797 г, он открыл новый химический элемент — хром[[68]](#footnote-68); 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. Ловиц[[69]](#footnote-69). Он предложил качественный кристалло­химический метод определения вещества с помощью микроско­па (1798). Т. Е Ловиц установил, что соляные налеты, полу­

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 ВаСІг нерастворим, SrCb очень мало растворим, а СаСІг хорошо растворим. Им был предложен метод раство­рения силикатов в щелочах[[70]](#footnote-70). В 1800 г. Т. Е. Ловиц указал на различие между карбонатом и гидрокарбонатом калия (К2СО3 л КНСОз), 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 анализа[[71]](#footnote-71), основы которого разработал Ф. Декруазиль[[72]](#footnote-72). В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкали- метром, который начали применять при кислотно-основном ти­тровании.

Качественный и количественный методы анализа позволили установить сходство между различными солями. Так было уста­новлено сходство гипса (CaS04) с другими сернокислыми со­лями, в частности с тяжелым шпатом (BaS04). Одно и тоже «основание» — натр — Дюамель де Монсо[[73]](#footnote-73) нашел в бурс (Na2B407), соде (ИагСОз), поваренной соли (NaCl), глауберо­вой соли (Na2S04) 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.

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 чу­жой 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** Н. М., **К1** і с k s t е і п Н. S. A Source Book In Chemistry, 1400—1900. New York, 1952, p. 43.

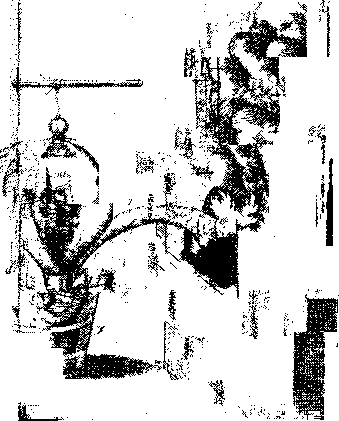
горения. Однако представления самого Р. Бойля о роли «ог­ненной материи» в процессах горения и окисления, а также теория флогистона, согласно которой воздух был лишь раство­рителем флогистона, уводили ученых в сторону от изучения состава воздуха. Поэтому работы ученых XVII в. оставили пол­ностью открытым 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 фунта[[74]](#footnote-74) 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»[[75]](#footnote-75). 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 (N0), и горючий газ, образующийся при сухой перегонке органических веществ (по-видимому, смесь водорода, метана и оксида углерода СО). 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 (N0), 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 нача­ле ЯѴ111 в. llo мере расшире ния применения кислот и ще­лочей при обработке руд,' ми­нералов и солей стало вырисо­вываться новое направление исследований, которое и при- ; вело к развитию химии газов.



Начался период интенсивного изучения «искусственных видов , воздуха». Долгое время естест- і; воиспытатели сомневались, мо­жет ли такой упругий флюид, как воздух, входить в состав веществ. Но оказалось, что при обработке минералов, солей и других веществ из них выдели- ^ ются газы, которые находи­лись в твердом теле в связан-. ном (фиксированном) состоя- нии. Для выяснения состава гД » воздуха большое значение име- ло создание методики работы с газами, изобретение аппара- Певматич «at я ванні" Ъилса. тов (пневматическая ванна,си­фоны). которые позволяли обеспечить отбор, изолирование и Герметизацию определенных объемов тех или иных газов.

В 1724 г. английский ботаник С. Гейле (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. Гейпса 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) иЭдиѵбурга (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 магнезии[[76]](#footnote-76) 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:

MgC03—>MgO + С02, MgO + H2S04^MgS04 + H20, MgS04+ K2CO3—\*-K2S04 + MgC03

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»[[77]](#footnote-77). 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) =из- весть (жженая магнезия) +«связанный воздух»:

MgCOa—\*MgO + C02

Дж. Блэк нашел, что при обжиге 120 гран[[78]](#footnote-78) 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.

Вывод о том, что уменьше­ние массы белой магнезии и из­вестняка (СаС03), 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-образ- ную трубку, наполненную из- Дж. Блэк.

вестковой 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.

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. Кавендиш[[79]](#footnote-79). 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. Ле- мери). В 1745 г. М. В. Ломоносов, например, отмечал, что «при растворении 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 флогистона

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

оксид + флогистон -f кислота = оксид+кислота + флогистон

1 : 4 ' Ї

металл соль горючий

воздух

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

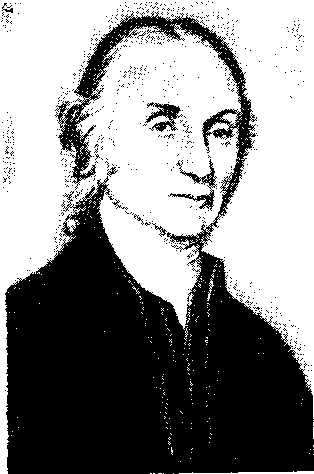
Изучив свойства «горючего воздуха», ученый установил,что от углекислого газа он отличается тем, что не растворяется в воде и щелочах. Г. Кавендиш наблюдал, что при взаимодейст­вии «горючего воздуха» и обычного воздуха образуется взрыв­чатая смесь. Он определил плотность газа двумя методами. В первом опыте взвешенный заранее мочевой пузырь 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 таког о 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, действуя раз­бавленной азотной кислотой на медь, получил (1772) «селитря­ный воздух» (оксид азота N0), 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):



***Дж. Пристли.***

2CH3C00H + 2KN02=

= 2СНзСООК+2НЖ)2, 2HN02 = H20 + N0 + N02

При термическом разложе­нии дымящей азотной кислоты получались N02 и 02:

4HN03 = 2H20 + 4N02 + 02

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 N20.

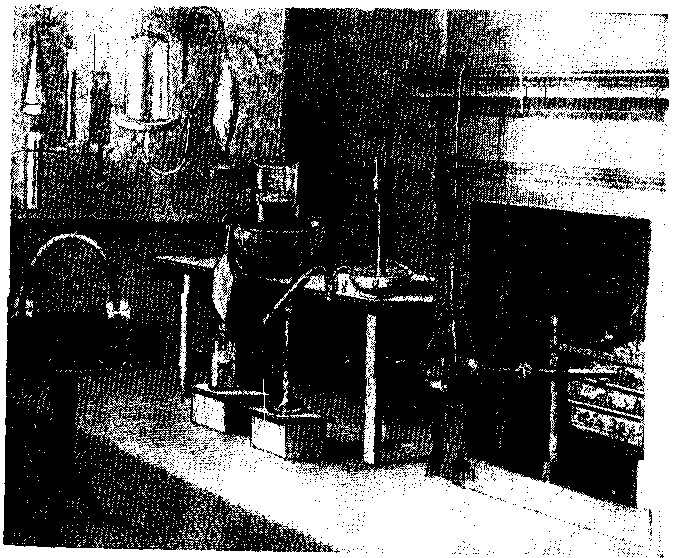
Какими способами и приборами пользовался «отец химии газообразных веществ», можно видеть из следующего. Покидая Лидс, Дж. Пристли по просьбе одного из знакомых оставил ему глиняное корыто, которое он применял как пневматичес­кую ванну в своих опытах по изучению состава воздуха 11 которое, иронически 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» (хлороводо- род НС1) и «летучий щелочной воздух» — бесцветный газ с удушливым резким запахом. Это был аммиак, который он по­лучил при нагревании хлорида аммония:

2NH4Cl + CaO = 2NH3 + CaCl2 + H2

«Золотая россыпь, открытая Пристли, была... ртутная ван­на,— писал В. Оствальд. — Один шаг вперед в технической сто­роне дела — замена воды ртугью — вот ключ к большинству открытий Пристли»[[80]](#footnote-80). Дж. Пристли наблюдал, что если через 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 (НС1 и NH3) образуется белый порошок без запаха (NH4CI). В 1775 г. Дж. Пристли получил оксид S02, а в. 1796 г. — СО, который принял за чистый флогистон,

ОТКРЫТИЕ «ОГНЕННОГО ВОЗДУХА» (КИСЛОРОДА)

В 1774 г. Дж. Пристли провел опыты с оксидом ртути (HgO) и суриком (РЬ304). 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 удов­летворения»[[81]](#footnote-81).

Почему это открытие вызвало у Дж. Пристли такое удив­ление? Убежденный 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 фло- гистикации была равна одной четверти или одной пятой фло- гистикации обычного воздуха. В 1775 г. он описал те свойства, которые отличают «новый воздух» от «другого газа» — оксида азота N20.

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»[[82]](#footnote-82).

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 извести металлов 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 Гейл- сом. Я также нашел, что вес не прибавился, не потерялся при кальцинации олова в закрытом стеклянном сосуде»[[83]](#footnote-83).

Одновременно с Дж. Пристли в области пневматическойхи- мии 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. Удивитель­ный огонь, этот продукт химии, показывает нам, что без возду­ха он не может производиться...»1. В 1774 г. К. Шееле, дейст­вуя на черную магнезию (пиролюзит, Мп02) 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** К. Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. Up- sala 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 появление воды в результате этой реакции

(2Н2+02=2Н20.— **Ю.** С.), потому что проводил реакцию в открытом со- суде.

1. **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 «ме- фитический 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 срод­ства... 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»[[84]](#footnote-84),

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 Шталя), 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.: **Partlntgon** J. R. The Discovery of Oxygen. — J. Chem. Educ., 1962, v. 39, p. 125.

вершились открытием «флогистированного воздуха»'. 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 «мефитическим[[85]](#footnote-85) воздухом». Уче­ный не опубликовал этой работы. Но в том же 1772 г. стало известно исследование Д. Резерфорда[[86]](#footnote-86) «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»[[87]](#footnote-87) 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, 02—20,93 %, Ы2—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 М02). 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

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 N02, который с едким кали дает смесь нитрата и нитрита калия), он получил после поглощения избытка кислорода незначительный остаток, равный около 1/І20 взятого воздуха. Однако он не придал особого значения этому наблюдению[[88]](#footnote-88).

Только через ПО лет Д. Рэлей установил разность плотно­стей атмосферного азота и азота, полученного химическим пу­тем. Исследования В. Рамзая и Д. Рэлея привели к открытию аргона и других инертных газов в той самой V120 части «фло- гистированного 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 эффектной 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. Рамзан 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»[[89]](#footnote-89). Сотрудниками «Энцикло­педии» были Ф. Вольтер, LLI. Монтескье, Г. Мабли, К. Гельве­ций, П. Гольбах[[90]](#footnote-90). «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»[[91]](#footnote-91).

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

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»[[92]](#footnote-92).

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 (ЫагСОз), необходимую для производства стекла и мыла. Эта задача была решена французским химиком-тех- нологом и инженером Николя Лебланом (1742—1806). В 1787— 1789 гг. он разработал промышленный способ получения соды из поваренной соли. При действии серной кислоты на поварен- -ную 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»[[93]](#footnote-93).

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.: С т а р о с е л ьс к а **я-Н** и к и т и н а О. А. Очерки по истории науки и техники периода французской буржуазной революции. М., 1946.
2. Цит. по кн.: Р а с к и и Н. М. Н. Леблаи. М. — Л., 1937, с. 125.

стонного учения Г. Шталя1. Он следовал за своиу учителем Г. Ф. Руэлем2, который весьма скептически относился к из­лишним увлечениям умозри-' тельными теориями и старался строить свои выводы, основы­ваясь лишь на фактах, наблю­даемых непосредственно на опыте.

***А. Л. Лавуазье.***



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 затрачиваюна сон, столько, же отнимаю от бодрствования, и т. д. Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на пра­вила движения»[[94]](#footnote-94).

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.

V 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»[[95]](#footnote-95).

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-

' **Ломоносов** М. В. Поли. 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 мненйе, 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 непревращае- мости 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

является щелочь и небольшое количество мельчайших частиц кремнезема. Зная материалы, из которых изготовляется 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 пред­ставление 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»[[96]](#footnote-96). 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 превращения х. А нализ 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.

нами обусловливалась 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, зем­листыми 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 наблю­даете я при горений 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»[[97]](#footnote-97).

Мы уже отмечали, что ученые XVII в. Ж. Рей, Р. Гук, Д. Мэйоу 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 металлы[[98]](#footnote-98).

Казалось, напрашивался вывод о том, что в увеличении массы при обжигании основную роль играет «воздух». Для про­верки наблюдаемы х явлений М. В . Л омоносов 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- польда, 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, X. Вольф[[99]](#footnote-99). 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 не­

сколько 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 ’/б 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 6/б части воздуха не были способны поддерживать ни горение, ни дыхание. После этого А. Лавуазье приступил к обратному опыту. Он нагрел оксид HgO и выделил Ѵв часть воздуха, смешал ее с 5/е «удушающе­го» газа и получил смесь, которая ничем не отличалась от первоначально взятого воздуха.

Проведенные опыты показали, что 5/е части воздуха, кото­рым мы дышим, представляют собой удушающее вещество, не способное поддерживать дыхание животных, воспламенение и горение тел, что только Уб часть атмосферного воздуха при­годна для дыхания, что в процессе образования оксида ртутн 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 чв 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 фло гистической ф орме 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 oxygene (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»[[100]](#footnote-100),

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». Горящие 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 oxygene, 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» (СОг). А. Лавуазье нашел, что этот газ 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 °/о С и 72 °/о 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 зна - чения.

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 получена 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 7б часть атмосферного воздуха превращаются в чистую воду[[101]](#footnote-101).

Затем Г. Кавендиш исследовал взрывы смесей «горючега воздуха» (водорода) и «дефлогистированного воздуха» (кисло­рода). Эти опыты позволили ему сделать вывод, что почти весь «горючий» и весь «дефлогистированныи 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 Маркс К. Капитал, 1949, т. 2, с. 13—14.**

машины Джемс Уатт[[102]](#footnote-102). В письме к Дж. Блэку от 21 апреля 1783 г. он сообщал: «Когда совершенно сухой горючий воз­дух[[103]](#footnote-103) и совершенно сухой дефлогистированный воздух сжига-. ются 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»[[104]](#footnote-104).

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 о 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. Е d е I s t е і n S. М. 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. про­вели 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 Fe304) 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 % Ни 88,9 % О).

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 воздухов, 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» (hydrogene — рождающий воду).

Итак, в 1785 г. было окончательно установлено, что два •газообразных вещества при взаимодействии образуют жид­кость'; 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 Шталя — 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 беа 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»[[105]](#footnote-105).

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 могуг 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 » азота.

В 1787 г. вышла книга «Система химической номенклатуры», разработанная Гитоном де Морво, Лавуазье, Бертолле и Фур- круа. 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. Ассенфранцем[[106]](#footnote-106) и П. О. Аде[[107]](#footnote-107). 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 кислородно» 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

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»[[108]](#footnote-108).

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»[[109]](#footnote-109). 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 ки­слот[[110]](#footnote-110): азотистой, азотной, соляной, мышьяковой, сернистой, сер­ной, плавиковой, вольфрамовой, фосфористой, фосфорной, бу­ровой, 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 солеродных оснований. В заключение

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

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

3 А. Лавуазье и его последователи называли кислотами ангидриды кис автор останавливается на свойствах металлов. А. Лавуазье опроверг вековую иллюзию о сложности металлов. Он первый определил металлы кац 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 начад представление о последнем пределе, достигает мом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли ни­каким способом разложить, являются для нас элементами»[[111]](#footnote-111). 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.

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 лосредством химического анализа, и что при современном со­стоянии наших знаний оно не может быть разделено далее»[[112]](#footnote-112). 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...»[[113]](#footnote-113).

Т **абли** **ца** 3. Таблица простых веществ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| г | V Новое | Соответствующее стврое название |
| І Вещества | название |
| Простые вещества, ко­ | Свет | Свет |
| торые принадлежат к | Теплород | Теплота; начало теплоты; |
| трем царствам природы |  | огненная жидкость; огонь; |
| и которые можно рас­ |  | материя огня и теплоты |
| сматривать в качестве | Кислород | Дефлогистированный воз­ |
| элементов тел |  | дух; жизненный воздух; осно­вание жизненного воздуха |
|  | Азот | Флогистированный газ; |
|  |  | вредное испарение; основание вредного испарения; мефити- ческий воздух |
|  | Водород | Горючий воздух. |
| Простые вещества не­ | Сера | Сера |
| металлические, окисляе­мые и кислотообразую­ | Фосфор  Углерод | Фосфор Чистый уголь |
| щие | Муриевый ра­дикал (хлор) |  |
|  | Плавиковый | — |
|  | радикал (фтор) |  |
|  | Буровый ра­ | — |
|  | дикал (бор) |  |
| Простые вещества ме­ | Сурьма | Сурьма |
| таллические, окисляе­ | Серебро | Серебро |
| мые и кислотообразую­ | Мышьяк | Мышьяк |
| щие | Висмут | Висмут |
|  | Кобальт | Кобальт |
|  | Медь | Медь |
|  | Олово | Олово |
|  | Железо | Железо |
|  | Марганец | Марганец |
|  | Ртуть | Ртуть |
|  | Молибден | Молибден |
|  | Никель | Никель |
|  | Золото | Золото |
|  | Платина | Платина |
|  | Свинец | Свинец |
|  | Вольфрам | Вольфрам |
|  | Цинк | Цинк |
| Простые вещества | Известь | Известковая земля |
| землистые, солеобразую­ | Магнезия | Магнезия; основание эпсом­ |
| щие\* |  | ской соли |
|  | Барит | Тяжелая земля; барот |
|  | Глинозем | Глина; квасцовая земля; ос­нование квасцов |
|  | Кремнезем | Кремниевая земля; стеклую­щаяся земля, д-аклцЛ ■Йтекло  і еОИТЭВЯ .  .'11 ТІОІ—-ТООі |
|  | \*< |

.qr. н онЗ .Ж ,(іі эплштяэЗ .П, .>1 л 38Т1 3 \* анакнтэлэт 8 OK98£HOqn отЄ .НЭНБЯТ RH

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 аппаратуры[[114]](#footnote-114).

Только через несколько десятилетий химики вычеркнули свет и теплород 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 кислот[[115]](#footnote-115):

Углекислота Азотная кислота Фосфорная кислота (С02) (N205) (Р2О5)

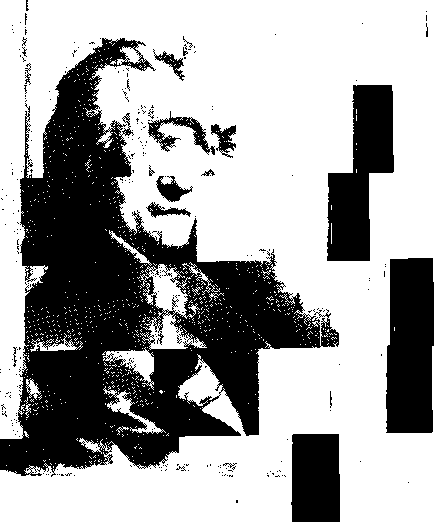
С 28(27,3) N 20,5(26,5) Р 39,4(44,0)

О 72(72,7) О 79,5(73,8) О 60,6(56,0)

Основания состоят из металла и кислорода. Соли получа­ются 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. Бертолле[[116]](#footnote-116) 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 хлора[[117]](#footnote-117). Со времен А. Лавуазье считали, что хюляная (мурие- вая) кислота содержит кйсло- род, а хлор — это окисленная соляная кислота (оксимурие- вая кислота).

***К. Л. Бертолле,***



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 утвержде-j нию английского химика. В 1814 г. Ж- Гей-Люссак в своем большом исследовании, поапн щенном иоду, открытом^

Б. Куртуа в 1811 г., установил сходство между хлором и ио­дом, между хлористым водородом и йодистым 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 влиянге элемента водорода определяет кислотные свойства вещества.

**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 I млн. франков.

1 Гемфри **Дэви** (1778—І829)—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» (N20). 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).

серьезной оценке его работ, на­стал период победного шествия учения Лавуазье[[118]](#footnote-118).



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. Фуркруа[[119]](#footnote-119). 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. Кирван[[120]](#footnote-120) 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. Хиггинса[[121]](#footnote-121) «Сравнительное обозрение флогистической и антифлогистиче- ской теории с выводам^», 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 (Fe304), получил газ, который, так же, как и водород, горел синим пламенем (без остатка) и восстанавливал оксиды до металлов. Дж. Пристли не придал 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. Круйкшан- ка. Он доказывал, что тяжелый «горючий воздух», считавшийся водородом, был в действительности оксидом углерода (СО), в котором кислорода содержалось меньше, чем в «связанном воз­духе» (С02). В том же году появилась статья Ш. Б. Дезорма и Н. Клемана, в которой они сообщали, что получили тяжелый «горючий воздух» (СО), пропуская углекислый газ (002) 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. Шее-

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

**97**

7 Заказ 8291ле) 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 «Тraite elementaire 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...»[[122]](#footnote-122).

В Германии, на родине системы Шталя, 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, X. 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»[[123]](#footnote-123). В 1792 г. С. Ф. Гермбштедт[[124]](#footnote-124) 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 Лає-уазье в его систе­ме законов, заимствованных из чистого опыта, я решился в

1. **Берцелиус** Я. Теория горения. — Финский вестник. СПб., 1845, т. 3, **£ 26.**
2. **Partington** J. R. A History of Chemistry. London, v. 3, 1962.
3. Сигизмунд Фридрих **Гермбштедт** (1760—1833)—немецкий химик, е 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. Севергин[[125]](#footnote-125), 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»[[126]](#footnote-126).

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. Жакена[[127]](#footnote-127), сделанный студентами медицинского факультета Московского университета Иваном Вонсовичем .и Николаем Дьяковым (М., 1795). В 1799 г. вэ

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 совер- шенном убеждении о большой вероятности и явственности сей новой, так называемой антифлогистической, или, справедливее, лавуазьеровской, теории принял я намерение учинить приклад оной к пробирному искусству»[[128]](#footnote-128). В 1801 г. академик Я. Д. За­харов[[129]](#footnote-129) перевел книгу X. 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 Сталя 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...»[[130]](#footnote-130).

**too**

101

А. И. Шерер пропагандировал идеи Лавуазье в своем «Руко­водстве к преподаванию химии» (1808). Живо интересовался новым объяснением явлений горения В. В. Петров[[131]](#footnote-131). 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) Проиі^ ведения, если бы оные могли происходить при сих действиях в безвоздушном месте, оказались бы тяжелее самих материалов, для опыта употребленных»[[132]](#footnote-132). 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 нахо­дится 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, по и в результате разработки новой техники физико-химического эксперимента, использования повой 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 реакции. 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 включит 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 ог 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, приз- ванных внести ясность в нерешенные проблемы.

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

**ГЛАВА VI**

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. Жоффруа[[133]](#footnote-133) 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»[[134]](#footnote-134). О характере сродства различных веществ Э. Жоффруа судил по следующим сопоставлениям:

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

'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 рас­чёте точного количества вещества, необходимого для насыще­ния определенного количества кислоты (или щелочи). При этом исходили из виннокаменной щелочи (поташ К2СО3), 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 К2СО3) 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)[[135]](#footnote-135) 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 драхму[[136]](#footnote-136) 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.

ИССЛЕДОВАНИЯ И. Б. РИХТЕРА

В 1792—1793 гг. И. Б. Рихтер[[137]](#footnote-137) издал трехтомный труд под общим заглавием «Начальные основания стехиометрии, или ис­кусства измерения химических элементов», в котором изложил свое учение о стехиометрии[[138]](#footnote-138). 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: ОК + О'К1 = 0’К + ОК1. 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»[[139]](#footnote-139).

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»[[140]](#footnote-140).

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 антифлогисти- ческой. Поэтому изложение ученого не удовлетворяло сторон­ников 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 | Соляная | 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 вго- ррго столбца, числа первого показывают, сколько каждого из веществ в этом столбце будет необходимо для его нейтрализа­ции»1. 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-ноио- му всю аналитическую химию, и в частности расчеты состава солей... Мне казалось совершенно ясным, что установленный им закон природы должен быть правильным»2.

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 Ober die Theorie der chemischen Propoctionen. 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. Пруст[[141]](#footnote-141) 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 СиО. «Эти совершенно неизменные пропорции,— писал Ж- Пруст,— характеризуют собой истинные соединения, как природные, так и искусственные»[[142]](#footnote-142).

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 ф нзико-хими- ческого 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

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 статики» 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 (Си20) содержится 86,2% Си и 13,8% О, а в оксиде меди (СиО) 80% Си и 20% О; в закиси олова (SnO) 87% Sn и 13% О, а в окиси олова (Sn02) 78,4% Sn и 21,6% О. 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% О. Бее 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 говорящими[[143]](#footnote-143).

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 цолушария 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, обусловливающие 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»[[144]](#footnote-144). Поэтому идеи К. Бертолле отступили временно на второй плач. 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.

ЧАСТЬ II

СОЗДАНИЕ И УТВЕРЖДЕНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

К-1 овый период развития химии связан с созданием и утвер- \* ■ ждением 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.

Уже в XVII в. корпускулярные представления получили раз­витие, захватив различные области физики и химии. В тот пе­риод атомистические объяснения сводились преимущественна к тому, чтобы дать правдоподобную и наглядную картину хи­мических явлений посредством образов, заимствованных и\* 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 острие кислоты. 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»[[145]](#footnote-145).

Атомы, как утверждал И. Ньютон, сцепляются не крючками или шероховатыми поверхностями, а особого рода притяжением, простирающимся «на столь малые расстояния, которые до сих вор ускользают от наблюдения, и, может быть, электрическое притяжение распространяется на такие малые расстояния и без возбуждения трением»[[146]](#footnote-146).

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 отталкивания[[147]](#footnote-147). 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. Бургаве 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. Бургаве пользовалась в XVIII з. во многих странах большой известностью. Она многократно переиздавалась как на языке подлинника (латинском), гак 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.

! Там ж е, 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, че^ 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 удается 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»[[148]](#footnote-148).

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 «начала» 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»[[149]](#footnote-149). Именно поэтому основное внимание М. В. Ломоносова было направлено на разработку целостной атомистической теории, приложимой ко всем химическим и фи­зическим явлениям[[150]](#footnote-150). Ему принадлежит заслуга обоснования механической теории теплоты.

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

Мысль, что теплота естьдвижениемалых 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. Бошковича[[151]](#footnote-151) 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 отталки- вательная 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 отталкива- тельными 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

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 антифлоги- стиков. 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» (сро­сток 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 обозначаю 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 флоги- стированного 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

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 азога равны по массе.

Во второй половине XVIII в. во Франции философы-материа­листы, в частности П. А. Гольбах, интересовались атомистиче­ской гипотезой[[152]](#footnote-152). Кристаллографические исследования Р. І аіои[[153]](#footnote-153) 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 Га юн (1743—1822)—французский кристаллограф н 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 ис-, следования 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 наилѵчшим 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.)...»[[154]](#footnote-154).

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,

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 ато

м:

|  |  |
| --- | --- |
| 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 A. JI. 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 (80 % азота и 20 °/о водорода): 80:20 = 4. Атомную массу углерода он вычислил из данных анализа угле­кислого газа (72 % углерода), полученных А. Лавуазье, прй- чем была использована ранее установленная масса кислорода, а угольной кислоте он приписывал формулу С02, оксиду угле­рода СО; 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 S02.

19 сентября 1803 г. Д. Дальтон выясняет правильный состав оксидов азота: N20, NO, N02.

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»'.

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 ОТНОШЕНИИ

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 СО и С02, 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»[[155]](#footnote-155),

В течение августа и сентяб' ря 1804 г. Д. Дальтон исследо­вал состав болотного газа (ме- гана),іаойородного газа |ілена) открытого е ще в 1794.г Дтятэілена он устано­вит, формулу СН ,а дл! .1 мета­на — СН2 Эти данные подтвер ж та ни, что количественные со­отношения элементов , обра - зующих несколько соединений , выражаются отношением- це - лых чисел.

***Д. Дальтон.***



Всентя фе 18(5 г. Д. Даль­тон разработал «втор ую 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. Томсон[[156]](#footnote-156) 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,

даст нам очень простой метод определения этой плотности

(атомов тел) с высокой .точностью»1.

Представляется важным подчеркнуть что таблицы относи- льных 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 фі лософни>) в которой автор писал- «Одна из важ­нейших задач данной работы — показать важность и преиму­щество установления относительных весов первичных частиц

простых и сложных тел»[[157]](#footnote-157).

. Д. Дальтон сформулировал следующие общие правила, ко-

I торыми 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.

1. Если наблюдаются два соединения, то их следует при­знать двойным и тройным»[[158]](#footnote-158).

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»[[159]](#footnote-159).

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** Т. A -System of Chemistry **of Inorganic** Bodies, ed. 3, v. 3.

Edinburgh, 1807, p. 424.

1. **Дальтон** Д. Сборник избранных работ по атомистике Л., 1940, с. 91.

**•Там же.**

**4 Там же, с. 92.**

**• Т а м ж е, с. 93.**

жение подтверждалось законбм 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 1310 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»[[160]](#footnote-160).

Д. Дальтон не сомневался в том, что все те химики, кото­рые примут его теорию, найдут в ней исключительно полезные указания при проведеним 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»[[161]](#footnote-161).

Атомистическая теория Дальтона уже вскоре после появле­ния в печати нашла признание как в Англии, так и в других странах.

**1 D а 1 ton J. A New System ot Chemical Philosophy, v. 2, 1810, p. 236.**

**8 Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 98. 8 Та м же, с. 158.**

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»[[162]](#footnote-162). 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 относитель- но 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

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. Волластона[[163]](#footnote-163) «О кислых и основных солях», в которой автор изложил результаты своих исследований состава бикарбоната и карбоната калия. Ch установ ид что количества угольной кислоты (С02) 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»[[164]](#footnote-164). 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)»3.

Закон простых кратных отношений открыл широкий путь

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»[[165]](#footnote-165).

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»[[166]](#footnote-166).

«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»[[167]](#footnote-167).

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 химиков[[168]](#footnote-168).

Он писал: «Я не хотел бы, чтобы мои данные искажались в угоду атомной теории, и добивался, чтобы практическое удоб­ство было моим единственным руководящим принципом»[[169]](#footnote-169). По­этому в расчетах химических эквивалентов В, Волластон при­нимал эквивалент кислорода равным 10 и считал, что у каждо­го 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 І\. Бертолле писал: «В этом сочинении находится элегантное изложение гениальной гипотезы 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.**

1. **Цит. по кн.: Канниццаро С Исторический обзор применения ато­мистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соеди­нений.— Унив. изв. (Киев), 1873, № 1,с. 17.**
2. **См.: Кант И. Метафизические начала естествознания. Соч. в 6-ти то­мах, М., 1966, т. 6, с. 6.**
3. **Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М., 1961, с. 46.**
4. **Berzelius J. Versuch fiber die Theorie der chefnischen Proportioned Dresden, 1820.**

ного электрохимика конца XVIII и начала XIX в. И. Риттера[[170]](#footnote-170), 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 притязающая на новизну корпускуляр­ная теория»[[171]](#footnote-171). «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»[[172]](#footnote-172). Не оказало ли это предостережение Г. Гегеля свое отрицательное влияние на не­мецких химиков?

В Германии долгое время оставались в силе антиатомлсти- ческие 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. Берцелиус[[173]](#footnote-173) считал теорию Дальтона величайшим шагом вперед, который когда-либо химия сделала в своем совершен­ствовании. Но, по мнению Я- Берцелиуса, Д. Дальтона можно

справедливо упрекнуть в том, что он мало уделял внимания опы­ту в разрешении спорных вопросов. Поэтому у некоторых ученых иногда создавалось впечаѴление, 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 подхо­дил 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 f

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

мени, которое подвело прочную экспериментальную базу под атомистическую теорию Даль­тона.

Я. Берцелиус определил атомные массы 45 элементов, проанализировал и рассчитал процентный состав 2000 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 произ­вольной основе нельзя определить атомный состав соединений и атомную массу элементов.

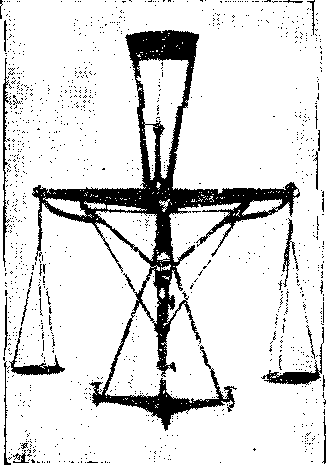
«До тех пор, — писал Я. Берцелиус, — пока мы не будем в состоянии определить вес каждого тела при температуре, при которой оно становится летучим, газообразным, по сравнению с равным объемом, например, кислорода, до тех пор у нас будет отсутствовать прямой способ для суждения об этом. Мы должны поэтому ограничиваться косвенными исследованиями»[[174]](#footnote-174).

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 Ме20, Ме203, Ме205, отрицалась им. Оксиды всех энергичных «оснований» имеют формулу R02 (К02, Na02 и т. д.), для оксидов алюминия, хрома и железа он принимал формулу R03. Постулат об одном типе оксидов RO„ привел к тому, что в системе 1818 г. атомные массы металлов имели удвоенные зна-

**1 Berzelius J. Versuch fiber die Theorie der chemischen Proportionen. Dresden, 1820, S. 120.**

чения, а для щелочных метал­лов— учетверенные.



**Весы Берцелиуса.**



***Я. Берцелиус.***

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 ROn, что надо признать окислительный ряд типа R2On. Признание форму­лы НгОп сыграло важную роль в усовершенствовании системы атомных масс элементов.

При определении атомных масс Я. Берцелиус использовал за единицу сравнения кисло­род (0 = 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 (0 = 16).

В 1819 г. П. Л. Дюлонг1 и А. Т. Пти[[175]](#footnote-175) 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 про­

стых тел имеют совершенно одну и ту же теплоемкость»[[176]](#footnote-176).

**Таблица 5. Атомные теплоемкости по Дюлонгу и Пти**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Эле­  мент | Атомная  теплоем­  кость | Отноше­ние ве­са ато­мов | Произведе­ние веса атома и со­ответствую­щей атомной теплоемкости | Эле­  мент | Атомная  теплоем­  кость | Отноше­ние веса атомов | Произведе­ние веса атома и со­ответствую­щей атомной теплоемкости |
| Ві | 0,0288 | 13,30 | 0,3830 | Те | 0,0912 | 4,03 | 0,3675 |
| Pb | 0,0293 | 12,95 | 0,3794 | Си | 0,0949 | 3,957 | 0,3755 |
| Аи | 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 | Со | 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 теплоемкости (С) на атомную массу (А):

А • С~6,4.

На основе закона атомных теплоемкостей ГІ. Дюлонг и

А. Пти определили правильно формулы FeO, Fe203 для окси­дов железа, Cu20, СиО 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. Митчерлихом[[177]](#footnote-177).

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 Сг203, а не СгОз, как принимал Я. Бер­целиус. Следовательно, формулы оксидов алюминия, марганца, железа, изоморфные с оксидом хрома, надо писать не А103, МпОз, Fe03, а А1203, Мл203, Fe203.

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 но 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 немыслим 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 Fe02, Fe03, СиО и Cu02 Я. Берцелиус принял фор­мулы FeO, Fe203, Cu20, CuO, CaO, BaO, A1203, Mn203, Cr203 и др. Однако атомные массы щелочных металлов были уста­новлены неточно, так как для их оксидов Я. Берцелиус прини­мал такой состав: NaO, КО 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 ошибок[[178]](#footnote-178). Из 54 элементов, известных к концу жизни шведского химика, непра­вильными оказались атомные массы серебра, бора, бериллия, кремния[[179]](#footnote-179), ванадия, циркония, урана, церия, иттрия и тория;

**Таблица** 6. **Сводная** таблица атомных **масс**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Символы химичес­кого эле­мента | Атомная масса | | | | | |
| по Даль­тону (18Г) | по Берце­лиусу (1818) | по Аво­гадро (1821) | по Берце­лиусу (1826) | по Дюма (1823) | современные  значения |
| о | 7 | 16 | іб,і | 16,026 | 16 | 15,99 |
| СІ |  | 35,41 | 33,74 | 35,470 | 35,4 | 35,453 |
| I | \_\_\_ |  |  | 126,206 | 125,3 | 126,91 |
| F1 |  |  | 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 |
| В |  | 11,1 | 14,7 | 21,793 | 10,88 | 10,811 |
| С | 5,4 | 12,05 | 12,08 | 12,250 | 6,02 | 12,011 |
| н | 1 | 0,99 |  | 1 | 1 | 1 |
| Se |  | 79,34 |  | 79,263 | 79,35 | 78,95 |
| As | 42 | 150,52 | 75 | 75,329 | 7.5,26 | 74,921 |
| Mo |  | 95,5 | — | 95,920 | 95,6 | 95,95 |
| Те |  | 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 |
| Mi |  | 128,3 | —. | 59,245 | 64,15 | 58,71 |
| iN 1  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 | 54,933 |
| AI |  | 54,7 | 36 | 27,431 | 27,45 | 26,9815 |
| Mo\* |  | 50,7 | 94 | 25,378 | 25,35 | 24,312 |
| Ca | - | 81,9 | 82 | 41,030 | 40,9 | 40,08 |
| N3 |  | 93,1 | 90 | 46,620 | 46,5 | 22,98 |
| Aff | 100 | 432,5 | 216 | 216,611 | 216,25 | 107,868 |
| Bi | 68 | 284,4 |  | 213,203 | 212,8 | 209,00 |
| К |  |  | 78 | 73,52 | — | 39,102 |
| Ba | - |  | 274 | 137,3 | — | 137,34 |
| Sr | — | — | 175 | 88,7 | — | 67,62 |

многие из них были неправлены лишь в результате открытия периодического закона.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ**

Кислородная система А. Лавуазье позволила создать пер­вую научную классификацию соединений; атомистическая тео рия Дальтона раскрыла природу химических элементов и и> соединений. Попытки химиков XVII и XVIII вв. ответить Н£ 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»[[180]](#footnote-180).

В 1807 г. Г. Дэви получил металлические калий и натрий электролизом едких щелочей, считавшихся до этого неразло­жимыми веществами[[181]](#footnote-181). 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).

Поэтому он представлял формулу сульфата калия K.QS03 как соединение электроположительной частицы КО с электроотри­цательной S03. Это правило он распространил на все химиче­ские. соединения.

**Соль**

**Кислота Основание**

**Радикал + Кислород Металл + Кислород**

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:

О, S, N, Cl, F, Р, Se, As, Mo, Cr, W, В, С, Sb, ТІ, Th, Ті, 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.

**Титульный лист «Учебника химии» Я. Берцелиуса.**

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

Н (кислород—, водород+ ), вторая молекула около нее

располагается по полярно-электрическим законам Ч- +, 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-

**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 исследовании по электрохимии фотскимии, 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:

Na Cl

+ - -

он н

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 — Е, водород +£)... Предположение об электрических состояниях элементарных ча­стиц тел (±), 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»[[182]](#footnote-182).

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 сродства[[183]](#footnote-183). 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.: Фарадеи 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:

О кислород (Oxygen), ѳ водород (Hydrogen).

ф азот (Azote), углерод (Carbon)

сера (Sulphur),

либо начальные буквы1 английских названий элементов, тоже взятые в круг, например:

® железо (Iron), медь (Copper),

© олово (Tin)

Каждый химический знак выражал массу одного атома элемен­та. Для обозначения соединений, состоящих из двух, трех и бо­лее атомов, их символы помещались рядом, например:

Вода ©О Оксид углерода С)®

'Аммиак 00 Спирт и т. л[[184]](#footnote-184)

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 штомов и соединений В 1813 г Я Берцеіиу с 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,

Sn — stannum, С — carbonicum, Co — cobaltum, Cu — cuprum, О — oxygen і urn 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 (Си и О), оксид меди — из одного атома меди и двух атомов кислорода (Си и 20), сер­ная кислота — из одного атома серы и трех атомов кислорода (S и 30) 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: С (carbonicum) —углерод, Са (calcium) — кальций, Си (cuprum) — медь, Со (cobaltum)—кобальт.

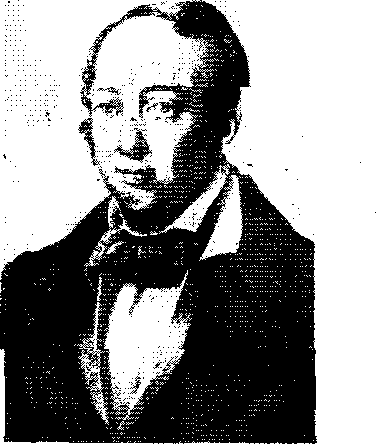
Число атомов в соединении указывалось цифрами. Цифра, помещенная слева от знака, соответствует числу всех атомов, стоящих от нее справа до следующего знака или до конца фор­мулы 2А1203. Цифра справа сверху, например NH3 (в виде алгеб­раического показателя степени), «перемножает» атомную массу элемента, стоящего перед ней слева[[185]](#footnote-185).

Для изображения кислорода в соединениях Я. Берцелиус предпочитал пользоваться точками над символами. Например, углекислому газу С02 соответствовал символ С (число точек над символом равно числу атомов кислорода), оксиду каль­ция— Са, сульфату кальция — CaS (CaO+SO3), азотной кис­лоте— N, серной кислоте — S и т. д. В 1827 г. Я. Берцелиус вводит для сдвоенных атомов элементов перечеркнутые знаки. Я. Берцелиус писал не 2Н 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 химики 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 (Р), muria- ticum (Cl), Fluoricum (F), bo- racicum (В) и carbonicum (C).

Металлы Я - Берцелиус распре­делил в порядке их возрастаю­щей электроотрицательности: arsenicum (As), molybdaenum (Mo), chromium (Cr), wolfra- mium (W),tellurium (Те),osmi­um (Os), tantalum (Ta),silici- um (Si), titanium (TTi), zircoi- num (Zr), stibium (Sb), bismutum (Bi), stannum (Sn), iridium (IrJ, 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), beryl- licum (Be), aluminium (Al), magnesium (Mg), calcarium (Ca), strontium (Sr), barytium (Ba), natrium (Na), kalium (K).

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 (Са) 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-

Г лги.^.'.^.я щая химия для учащих и уча­

ОСНОВАНІЙ

xmw

щихся». В 1827 г, вышло в свет руководство А, Иовского[[186]](#footnote-186) «Химические уравнения с опи­санием различных способов [ определять количественное со- ! держание химических ве­ществ» написанное с позиций атомного учения Дальтона .

*#®тъ сцшт ■*

**\*Д'«оА«г‘Ѵ**

Одновременно с А. Иовскйм Г. В. Озанн[[187]](#footnote-187) в Дерпте в 1827 г. издал книгу по теоретической химии ? интересную тем, что в

1. ней применены уравнения для выражения химических реак­ций и для решения стехиомет­рических задач.

fe Илу\*Д.,

В 1831 г в Іѣтер (урге Г II Гесс[[188]](#footnote-188) опубликовал учеб С ник химии «Основания чистой ,{, химии» , в котором быта из.то - жена а томистическая теория Титульный лист учебника Г. И. Гесса. Дальтона. «Атомистическая

теория это язык, которым иск­лючительно химик ныне говорить должен»[[189]](#footnote-189), — 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 так[[190]](#footnote-190):

+ Са —СаёГ^ЯИ[[191]](#footnote-191),

КК3+ нс+иг= C2N4H8Oz

/Ножно встретить такую запись- Действу/от

По/тучаєтся

Fe и **И\*,**

**Fe О + Н,**

jrf и Fe *\* H,0+f£-

Учебник Г. И. Гесса выдержал семь .изданий (последнее 7-е издание вышло в 1849 г.) и до выхода в свет учебника © сновы химии» Д. И. Менделеева был принят в России в ка­честве основного руководства по химии.

**ГЛА BA VIII**

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

Успехи химии газов во второй половине XVIII в. и изобре­тение в 1777 с эвдиоѵетра для измерения объема взаимодей­ствующих газов созда-и предпосыш для йстрого развития количественного (объемного) анализа вещее тв, вступающих в реакции в газообразном и парообразном состояні ш. У становле­ние газовых законо в 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. Мопж определил, что на образование воды идет соответствен­но 145 объемов водорода и 74 объема кислорода. Результаты этих опытов, проводимых в 1783 г., были опубликованы в 1786г. 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)». Ио 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

**Цит. по ст.; С г os land М. P. The origins of Gay-Lussac’s law of**

rnmhinincr ѵпімтрц nf л ~~ c тй| і\*? м і \_ i

последовательно соединиться с аммиаком. 100 частей муриево- го 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»[[192]](#footnote-192).

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 М02. Он нашел также, что при реакции образования аммиака (N2+3H2 = 2NH3) 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 десятилетне XIX в. во Франции вокруг атомистической теории Д альтона. 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»[[193]](#footnote-193).

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»[[194]](#footnote-194). Но именно это положение — о равном числе атомов, содержа­щихся в одинаковых объемах газов (при постоянных темпера­туре и давлении), и отвергал Д. Дальтон, который еще в 1808г. утверждал, что частицы различных «упругих флюидов» неоди­наковы по размерам,' 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 molecule, а английские ученые atom. Например, А. Фуркруа и К. Бертол­ле для обозначения неделимых атомов применяли термин «molecules constituantes» (составляющие молекулы) и «parties elementaires» (элементарные частицы), а для сложной частицы химического соединения — «molecules integrantes» и «parties integrantes» (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 Дльтон 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 объе - мах; 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 ссылался на некоторые очень

1. **Дальтон Дж. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940,** с. **62.**
2. **Т а м ж е, 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. Авогадро[[195]](#footnote-195) 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:

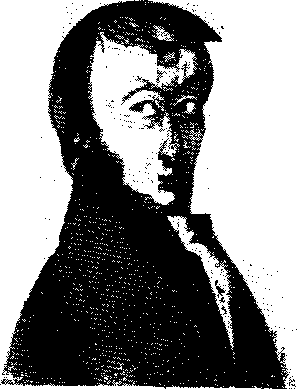
1. Как сложные, так и простые вещества образованы «ин­тегральными молекулами» (molecules mtegrantes), которые состоят из двух или большего числа различных атомов (mole­cules elementaires).
2. «Существуют весьма простые отношения между объема­ми газообразных веществ и числом простых или сложных мо­лекул, 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»[[196]](#footnote-196).

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. Ампер[[197]](#footnote-197) наделили частицы теплород-

ными ободочками, обладающи- ми силами отталкиващія. 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 А. Авогадро.

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 вещчств 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 разйеры которых получались из соотношения плотностей газов.

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 С02 и оксида углерода СО, этилена С2Н4 (по Дальтону, СН), метана СН4 (по Дальтону, СН2), сернистого углерода CS2, фосгена СОС12, пероксида водорода Н202 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 В203 (по Берцелиу­су, В02), кремнезема Si02 (по Берцелиусу, Si03), оксидов фос­фора и мышьяка Р205, As205 (по Берцелиусу, Р03, РО5), окси­дов азота N20, N202i N203i N204j N205j для соединений хлора с кислородом С120, С1203, С1205, С1207.

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 (О, N, Н), а не молекул (02, N2, Н2). Отсюда вывод: в равных объемах различных сложных газообразных веществ может быть различное число молекул, т. е. молекулярные объемы сложных веществ могут быть разными[[198]](#footnote-198).

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 Н2) с од­ним объемом кислорода (одним простым атомом кислоро­да О)[[199]](#footnote-199):

~Н~ 1Г + "0 = Н20

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» (molecules constituantes) в отличие от «интегральных (состав­ных) молекул» (molecules integrantes). 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.

Смешение 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 Д-ал ьто на . Не удач ный 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, экспе^ риментально 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, объясни» 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 вернутся к теории А. Авогадро ц его закон приобретет большое практическое значение как в органической, так и в физической химии.

**ГЛАВА IX**

**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 открытом 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. Фрезениус[[200]](#footnote-200) открыл первую в мире учебную и исследовательскую лабораторию по аналити­ческой химии. Он автор классических учебников по качествен­ному и количественному анализу[[201]](#footnote-201).

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 минералов, руд и неорганических веществ. Не было такого эле­мента, который он обстоятельно бы не изучил. Нм были вы­полнены многочисленнее 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 сплав пения их с гидросуль­фатом калия, разработаны методы разделения платиновых ме­таллов и т. п. Я. Берцелиус предложил пробу на мышьяк, но­сящую его имя’.

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 помещал 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**2**O**3 **нагревать в стеклянной трубочке с углем или цианидом калия, то AS**2**O**3 **легко восстанавливается до металлического мышьяка, кото­рый осаждается в холодной части трубки в виде темного зеркального кольца.**

**1 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.**

яий 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 JI. 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:

А1 (ОН)3 + 6 NaF = AlF3-3 NaF+3 NaOH,

три 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. Хизинге- ром[[202]](#footnote-202) в 1803 г.

Историю открытия этого элемента Я. Берцелиус описывает в своей автобиографии. «Мы хотели установить, не объясняет­ся ли высокий удельный вес минерала[[203]](#footnote-203) присутствием в нем «иттриевой земли»[[204]](#footnote-204), особенно после того, как В. Хизингер об­наружил, 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 «ит- триевой 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 (Сегіа) 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 МеО, причем для высшего оксида церия была дана формула МЄ2О3.

В дальнейшем было показано, что в соединениях церий про­являет две степени окисления Се203 и Се02.

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 K2SO4 долгое время было основано деление элементов семейства на три группы: цериевую, тербиевую и ит- триевую.

Будучи блестящим минералогом, Я. Берцелиус описал и от­крыл около десяти редкоземельных минералов. Часть из них (ксенотим, ортит, фергюсонит, эшенит, игтроцерит) 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.**

1. **Карл Густав Мозандер (1797—1858) — шведский химик, ученик и ассистент (1824—1831) Берцелиуса, с 1832 г. профессор Медико-хнрур- гической школы в Стокгольме.**

ляется ли Сегіа 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 I февраля 1839 г., — что то, что мы с Хизингером назвали церием, было смесью двух оксидов, ни один из которых не обладает свойствами смеси». Анализ «не­что нового» привел к открытию нового химического элемента. «Мозандер, — писал Берцелиус Вёлеру 12 февраля 1840 г.,— принимает мое предложение назвать элемент лантаном (Іап- tan)», что по-гречески означает «скрытый».

Дальнейшее изучение лантановой «земли» привело К. Мо- зандера 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 дидима 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 Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грипсхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробован­ный с помощью паяльной трубки, издавал слабый редечный 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 аеЛцЧщ (Луна), так как теллур на­зван[[205]](#footnote-205) 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 Se02, а также мно­гочисленным солям селенистой кислоты. Селеновая кислота Я. Берцелиусу была неизвестна. Ее получил в 1827 г. И. Мит- черлих.

Торий

В 1828 г. в минерале (ThSi04), найденном в Норвегии, не­далеко от Бревига, Я. Берцелиус открыл оксид неизвестного металла, названный, по имени древнескандинавского бога То­ра, ториевой «землей». Он подробно исследовал химию торие- вой «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.»[[206]](#footnote-206).

Ввиду того, что электролизом кремний получить не удалось, Я. Берцелиус пытался выделить его, восстанавливая кремнезем измельченным углем в присутствии железа. Эта смесь плави­

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:

K2SiF6+4K = 6KF+Si

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 БіСЦ над чистым алюминием и получил октаэдры 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. Сефстрем[[207]](#footnote-207) 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 по­вторился, посетитель ушел. Богиня полюбопытствовала 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.

**Т итан**

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 Ti5(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:

K2[ZrF6] +4 Na-^Zr+2KF+4 NaF 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 тантали то в занялся Я. Берцели­ус. Он усовершенствовал метод анализа танталовых минера­лов— впервые использовал в качестве плавня KHS04 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. .

**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 Массачузется) 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 гке 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»[[208]](#footnote-208). 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 раз- работаны методы разделения ниобия и тантала и выяснены физико-химические свойства обоих элементов.

**Металлы платиновой группы**

Исследование платиновых металлов[[209]](#footnote-209) 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 Ьксиды и сульфиды платиновых ме­таллов. В частности, он впервые определил состав Os04h позу- чил диоксид Os02, 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 — рутения[[210]](#footnote-210). 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. j

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 сходствуют 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, чго г. Бер­целиус работал с иридием, содержащим в себе примесь руте­ния, тогда еще неизвестного»[[211]](#footnote-211).

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.

*W5*

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 Озанна[[212]](#footnote-212) 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 заседании[[213]](#footnote-213).

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. Фриц- ше и Г. Гесс дали блестящий отзыв о работе К. К. Клауса.

Высоко оценивая выдающийся труд Клауса, академики пи­сали, что честь открытия рутения «бесспорно принадлежит

Клаусу». Они отмечали, что сочинение Клауса «знакомит нас еще со множеством других результатов, имеющих свою цену как в теоретическом, так и й 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 химии нового простого тела»1.

Алюминий

Алюминий впервые был получен в марте 1825 г. датским физиком Г. X. Эрстедом. Через раскаленную смесь глинозема (А1203) 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 па олово. Так впервые был разработан способ получения «серебра из глины».

Под влиянием работ Г. X. 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 АІСІз. 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 г/см[[214]](#footnote-214) (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 (Na3AlCl6), впоследствии замененный на криолит (Ха3А1Рб), 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. Дёберейнер[[215]](#footnote-215) 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, Ленсен9 со­поставил атомные массы 20 триад. (Например, Rh—Ru—Pd, Gs—Pt—Ir, Mn—Fe—Co, Cr—Ni—Cu, La—Cl—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. Одлинг[[216]](#footnote-216) 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 элементов[[217]](#footnote-217). Примером этому могут служить таблицы элементов, составленные Дж. Р. Ньюлэндсом[[218]](#footnote-218) и Л. Мейером[[219]](#footnote-219).

1 марта 1866 г. Дж. Ньюлэндс выступил на заседании Лон­донского химического общества с докладом «Закон октав и

**Таблица элементов по Ньюлэндсу (1866)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| H 1 1 | FI 8' 19 | Cl 15  35,5 | Со и N122 5»,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 | К 16  39 | Cu 23  63,5 | Rb 30 .  85 | Ag 37 108 | Cs 44 133 | Os 51  199 |
| Q 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 і 200 |
| В 4 11 | A1 11  27,5 | T1 18  50 | Y 25  64 | СеиЬа 33 92 92 | U 40  120 | Та 46 138 | Tl 53 :  203 |
| С 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 | DiH Mo34  96 95 | Sb 41 122 | Nb 48 195 | B! 55 210 |
| О 7 16 | S 14  32 | Fe 21 56 | Se 28 79,5 | Рои Ru 35 104 104 | Те 43 129 | Au 49 196 | Th 56 238 |

•і

причины численных соотношений среди атомных веёов». На основе атомных масс системы Канниццаро 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: Со и Ni, Ro и Ru, Pt и Іг, Се и La.

«Если элементу —говорил Ньюлэндс —расположить в по­рядке их эквивалентов’, 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 уеловно назвать «Законом октав»[[220]](#footnote-220).

1. **Атомные массы Нькйэндс называл эквивалентами.**
2. **Цит. по ст.: Т а у I о г W. Н. I. A. R. Newlands: A pioneer in atomic nrmbers .—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»[[221]](#footnote-221).

**Таблица Л. Мейера (1864)**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Валентность  Разность  Разность | 4  С’ І 2,0 16,5 Si 28,5 | 3  N 14,04 16,96 Р 31,0 | 2  о’іб,'оо  16,07 S 32,0 | 1  F 19,0  16,46 Cl 35,46 | 1  Li 7,03 16,02 Na 23,5 16,08 К 39,13 | 2  (Be 9,3) (14,7) Mg 24,0 16,0  С a 40,0 |
| Разность | 89,1 г- —44,5о | 44,0 | 46,7 | 44,51 | 46,3 | 47,6 |
|  | і | As 75,0 | Se 78,8 | Br 79,97 | Rb 85,4 | Sr 87,6 |
| Разность | 44,5о  2 | 45,6 | 49,5 | 46,8 | 47,6 | 49,5 |
| Разность | Sn 117,6 89,4 —44,7 | Sb 120,6  ^43,7  2 | Те 128,3 • • • • | J 126,8 | Cs 133,0 35,5 |  |
|  | РЬ 207,0 | Bi 208,0 | .... | .... | (T1 204,0?) | Ba 137,1 |
| Валентность  Разность  Разность | 4  Мп 55,1 Fe 56,0 49,2 48,3  Ru 104,3 92,8 -у46,0  Pt 197,1 | 4  Ni 58,7  45,6 Rli 104,3 92,8 —46,4 2  Ir 197,1 | 4  Co 58,7 47,3  Pd 106,0 93  2\*6.5  Os 199,С | 2  Zn 65,0  46,9  Cd 111,9 ^„.,5 Hg 200,2 | 1  Cu 63,5  44,4 .  Ag 107,94  88,2 , -£-44,1  Au 196,7 |  |

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»[[222]](#footnote-222).

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. **Ч у г а е в 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 уксу-. са — продукта скисания вина — уксусную кислоту, а из вина — «дух вина» — «spiritus ѵіпі». Эфир был известен с XVI в. Васи­лий Валентин в 1625 г. описал его как продукт, образовавший­ся при перегонке купоросного масла (H2S04) 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)[[223]](#footnote-223).

В XVII в. удалось выделить две органические кислоты: бен­зойную из росного ладана н 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. Руэль[[224]](#footnote-224) 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. Либиха[[225]](#footnote-225) 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 (4Н + 4С + 40), винной (4Н+4С + +50), янтарной (4Н+4С+30), уксусной (6Н + 4С + 30), гач- ловой (6Н + 6С + 30) и т. д. Им установлен также состав тро­стникового сахара С+НгіОц (С+НггОц) и молочного СНзО (С12Н22О11), картофельного крахмала С7Н,з06 (СбНюОб)[[226]](#footnote-226).

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 С0**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 воззрепце, 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-. СН + О или С + 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.

В 1832 г. Ю- Либих[[227]](#footnote-227) и Ф- Вёлер[[228]](#footnote-228) 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 СнНщОг ос­тается неизменным[[229]](#footnote-229).



Работа 10. 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 «псе теории химиков настоящего времени, все их исследования основыва­ются 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 уннверснстете химическую лабо­раторию и ввел практические занятия для студентов и самостоятельные исследования для практикантов. В 1830 г. 10. 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 гремучей кислоте, что имело большое значение для уче­ния об изомерии. Получил мочевину 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 иттрии. 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**, і кис­лорода** 8**; поэтому С**14**Н**10**О**2**— это С**7**Н**5**0.**

которые принадлежат к одному и тому же радикалу»1. Почти все химики того времени при­няли з той или иной степени участие в разработке теории сложных радикалов и усиленно ее пропагандировали.



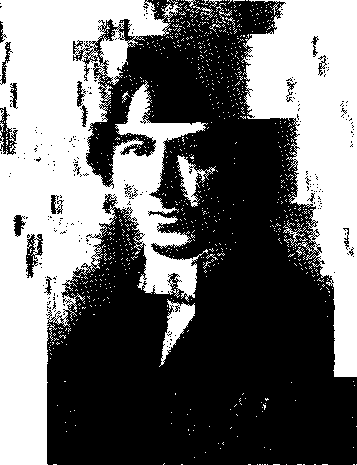
В 1837 г. появилась обоб­щающая программная статья Ю. Либнха и Ж- Дюма «О со­временном состоянии органиче­ской химии», в которой они за­являли, что вместе со своими учениками будут заниматься изучением радикалов, так как, по их мнению, «циан, амид, бензоил, радикалы аммиака, жиров, алкоголя и его произ­водных образуют истинные эле­менты органической природы, тогда как простейшие состав­ные части — углерод, водород, кислород и азот — обнаружи­ваются лишь при разрушении органической материи»2.

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 C4H10 (1.834); Ж- Дюма и Э. Пелиго указали на существование радикала метилена С2Н2 (1835). В 1839 г, О. Каур показал, что открытый им амиловый спирт содержит радикал амил.

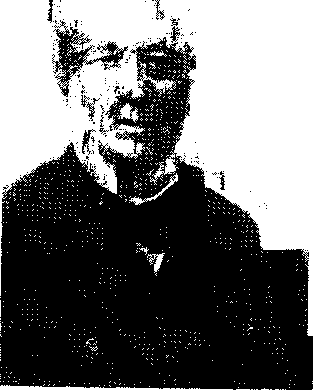
В 1837—1842 гг. Р. Бунзен3 при исследовании органических соединений мышьяка открыл принципиально новый органиче-

ІГ

***Ж. Б. Дюма.***



***Р. В. Бунзен.***



I

1. **От греч. цета^г|фі£ — замена, обмен.**
2. **Цит. но 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,**

ский радикал — какодил (СНз) 4A.S2j содержащий мышь­як Казалось бы , эти 0а оты должны были ещ еб ольше уп­рочить терию сложных ради­калов О днако сложные ради­калы не бы пи пдлечны в сво­бодном состоян ии.Н еб ез ос­нования О Лоран1 в 1839 г- от мечал, что никто не видел этил , радикалы стеариновой ,марта - „ риновой и уксусной к ислот и сотни других по So ных радик^ лов По этому поводу Я Еф- целиус пи сал: П ричина, 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 (СгН60) получил хлораль C2H3G3O. 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 сульфопронзводные наф­талина (1832—1840), из каменноугольной смолы выделил антрацен** (183Я **совместно с Ж. Дюма), хрпзен и пиреи (1837). Открыл фталевую кислоту**
2. **, установил состав пикриновой кислоты. Автор книги «Метод химии» (1854).**
3. **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**.**
4. **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»**
5. **.**

чсских еоединениях и пред- рі дожил назвать это металеп- ; сиёй .

Мк явление изоморфизма

**І**в неорганической химии, так и явление металепсии в органи- ческби химии не только не впи- сывашагс электрохимическую | систему Берцелиуса , но нахо- Ц дило сь в гл$ оком противоре­чии с"неи.

О ткрытие Ж. Дюма не было

**1** 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. 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 I исчезает, и хлором, который вступает. Я не считаю себя ответ­

ственным за преувеличенное распространение, которое О. Лоран сообщил моей теории»2, — тан 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 замеще- ! ния лишь незначительное изменение в своих физических свой­

ствах. 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.

■

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 реакциями[[230]](#footnote-230). Ученый писал: «Кислотами называются определенные водородные соединения, водород ко­торых может быть замещен металлами. Нейтральные соли — это соединения[[231]](#footnote-231), в которых водород заменен эквивалентом ка­кого-нибудь металла»[[232]](#footnote-232).

Затем Ш. Жерар[[233]](#footnote-233) 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.

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 обусловливает их одинако­вые свойства. >

Анализируя результаты исследований Ю. Либихш солеи 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 виннокамен­ная, 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 бчть равпц 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 расположенн ых 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. Ober die Zusammensetzung der Weinsaure.—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 обус­ловливает 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 (С2Н2)[[234]](#footnote-234). Так впервые была определена гомологическая разность для одного класса соединений. Сравнив точки кипения этих спир­тов, Я. Шиль установил, что с прибавлением группы С2Н2 точка кипения возрастает на 18°С, а именно «точка кипения для гидроокиси метила 60°, для гидроокиси этила 78,5°, для гидро­окиси амила 132° = 78° +ЗХ180»[[235]](#footnote-235). 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 СН2[[236]](#footnote-236). Я называю их гомологически­ми телами»[[237]](#footnote-237).

Установление гомологических рядов помогло Ш. Жерару разработать классификацию органических веществ по естест­венным семействам.

**Таблица 7. Гомологический ряд кислот**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | Число СН2- |
| Кислота | Формула^ | Молекулярная масса | групп |
| Муравьиная | СНгОз | • 46 | 0 |
| Уксусная | С2Н402 | 60(46+14) | 1 |
| Пропионовая | СаНб02 | 74(46 + 2-14) - | 2 |
| Масляная | с4нао2 | 88(46 + 3-14) | 3 |
| Валериановая | С5Н,о02 | 102(46+4-14) | 4 |
| Капроновая | с6нІ2о2 | 116(46+5-14) | 5 |

**Таблица** 8**. Гомологический ряд спиртов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Спирт | Формула | Молекулярная масса | Число  CHj-rpynn |
| Метиловый  Этиловый  Пропиловый  Бутиловый  Амиловый  Гексиловый | сн4о  с2н6о  с4н3о  С4Н,оО  С5Н120  с6н|4о | 32  46(32+14)  60(32+2-14)  74(32+3-14)  88(32+4-14)  102(32+5-14) | 0  1  2  3  4  \ [[238]](#footnote-238) : |

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 п атомами углеро­да, будет равно:

п (4—2) +2=2п+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.**

ТЕОРИЯ ТИПОВ ЖЕРАРА

***Ш. Жерар.***



Систематизация и класси­фикация органических соеди­нений привели LLL Жерара к унитарной системе и теории , типов

В основу систематики орга- нических соединений Ш. Же- ft рар положил в первую очередь аналогии в реакциях и проис­хождении органических и не­которых неорганических соеди­нений , принятых в качестве ти- . г.ов.

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 соедине­ния определенного числа атомов. Унитарное учение признавало совокупное влияние всех атомов на свойства вещества, отрицая существование в соединении противоположно заряженных ча­стиц.

Байтным 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. — /О. С.), подобные тем, к которым принад­лежат муравьиная и стеариновая кислоты; этими типами явля­ются вода Н20, водород Н2, хлористый водород НС1, аммиак NH32. Обменивая свой водород на определенные группы, эти типы дают начало кислотам, спиртам, эфирам, органическим хлоридам, кетонам, щелочам»3.

**'Александр Вильям Вильямсон (1824—**1904) **— английский химик, профессор химии Лондонского университетского колледжа.**

1. **Все азотсодержащие соединения А. Вюрц отнес к типу аммиака, а кислородсодержащие — к типу воды (А. Вильямсон).**
2. **Цит. по кн.: Фа ер штейн М.** Г. **Шарль Жерар.** М., 1968, **с.** 112.

Обменивая типический водород на остатки (радикалы),

Ш. Жерар получал от типа «Н2» углеводороды, металлооргани­ческие соединения, альдегиды, кетоны и др.: от типа «Н20» заме­щением водорода этилом и ацетилом — следующие соединения:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Н ' |  | С2н5 1 | С2Н5 ’ |  | с2н5 I |
|  | о | О |  | О | 0 |
| н |  | н ) | 2С5Н |  | Me ) |
| Вода |  | Этиловый  спирт | Простой  (этиловый)  эфир | | Алкоголят  (этилат) |
| QH3O \  Н і |  | QH3o 1 с ы 5 } | QTfeO М е | 1° | QH3C)  с у © |
| Уксусная  кислота |  | Уксусно- этиловый эф ир | Соль  уксусной  кислоты | | Ангидрид  уксусной  кислоты |

О

Из этих примеров видно, что теория химических типов рас- матривала радикал не как некоторую автономную группу, уществующую 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:

н

с2н5

Вслед за У. Одлингом (1855) А. Кекуле предложил тип болотного газа, т. е. метана (СТЦ), и в 1857—1858 гг. ввел раз­личие между главными и побочными типами. К главным он от­носил типы водорода, воды и аммиака:

НН, ОН2, NH3,

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.)»[[239]](#footnote-239). «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 самым прос­тым и самым точным способом отношения, которые связыва­ют тела между собой и их превращения»[[240]](#footnote-240). Это привело Ш. Же­рара к ошибочному заключению, что вообще нельзя выразить действительное расположение атомов в молекуле[[241]](#footnote-241).

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 — важней­шая 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»[[242]](#footnote-242). 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».

Ш. Жерар утверждал, что реакции разложения и образова- ия 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 'I. 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 сознавал, что он вместе с О. Лораном подготовил почву для будущей общей теории, что он дал только новый метод исследования.

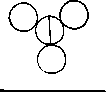
В 1853 г. Ш. Жерар писал: «Я, конечно, понимаю, что на­ука, кроме своего метода, требует своей теории... и сегодня, мне кажется, пришло время строить (эту теорию,— Ю. С.), ибо почва уже достаточно подготовлена последними работами Ма- лагути, Вильямсона, Гофмана, Шанселя, Каура, Вюрца, Франк- ланда и 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 эле- ентов.

Д. Дальтон считал, что одина ковые атомы не могут соеди­няться друг с другом. Поэтому, например, в молекуле С02 обя­зателен такой порядок атомов: Q^(^) ’ Т- е- йентРальный

атом удерживает около себя одинаковые, но разобщенные атомы кислорода. Точно так же расположены атомы в молекуле N03:



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 за­няться «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. Внхельхауз 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

Атомы кислорода в.

(Ю

молекулы углекислого газа:

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»[[243]](#footnote-243).

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.: Чу га ев Л. А. Валентность.— Новые идеи в химии, 1913, № 3, с. 5.**

8 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 илл 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 нечетиова- лентных атомов (Н, С1, В, N и др.) равняется четному числу». Например, во всех углеводородах сумма атомов водорода, а в соединениях, содержащих азот и водород (ІКНЛ), сумма атомоа 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 LLL 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 ХЕК 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-

Р'"9

н

**Р"'0 I \_ //**

Нз f°3

\*

°2 (SO,)" J°2

Оз

Fe'

Фосфорная Метафосфорная Серный

кислота кислота ангидрид

Оксид

железа

**Неорганический**

**тип**

s s

о о о

Sn І О

**As**

As

**As**

**As**

**оксид какодила**

**этилолово**

**иодмеркурэтил**

Hg

**I**

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 N03, NH3, NI3, РОз, РНз, РСІз, Sb03, SbCl3, As03, AsH3, AsCl3 и др., а с отношением 1 :5 — NOs, NH40, NH4I, PO5, PH4I 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»[[244]](#footnote-244).

На примере металлоорганических соединений (этилолово, цинкалкилы и др.) Э. Франкланд показал, что они представля­ют собой производные неорганических веществ, получающиеся путем замещения эквивалентов2 кислорода радикалами углево­дородов, например:

**Металлоорганическое**

**соединение**

**c2Hs**

C2H3

**c2H3**

**с2н3**

о

**какодил**

**Sn** (С4Н5) **С4Н5**

Hg

СбН5°МОз\*

Нз {

Лимонная кислота

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\*. Н', К', О", CF, Ві'". 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:^д<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 (1), например: Н, С1, Вг,** К (см.1);
2. двухосновные, или двухатомные (II), например: О, S;
3. трехосновные, или трехатомные (III), например; N, Р, As»2.

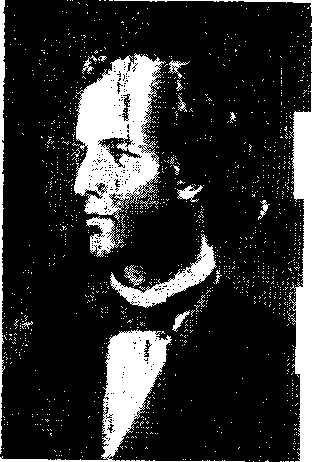
Формула угольного ангидрида (С02), правильная формула метана СН4, установленная Ш. Жераром, и других подобных соединений (ССІ4, CS2) позволили А. Кекуле и Г. Кольбе3 в 1857 г. установить четырехвалентность углерода.

/

В 1851 —1855 гг., т. е. почти одновременно с Э. Франклан- дом, У. Одлинг, используя кратные типы Вильямсона, в част­ности трехкратный тип воды о3, предложил изображать формулы солей, кислот и оксидов металлов по-другому:

1. **Объединение в одну группу таких разнохарактерных одноатомных эле­ментов, как Н, К, СІ, Вг, 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 равномерна по всем частям его шарообразной поверхности» (А. Вернер).**
2. **Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 131. s Герман Кольбе (1818—1884)—немецкий химик, профессор Мар­бургского (1851—1865) и Лейпцигского (с 1865 г. до конца жизни) универ­ситетов.**

В 1858 г. в статье «О кон­ституции и превращениях хи­мических соединений и о хими­ческой природе углерода»



А .Кекуле , развивая свои взгля - ды, подробно обосновал четы- рехвалентность углерода. Он показал, что «сумма химиче­ских единиц элементов, свя­занных с атомом углерода, рав­на 4. Это приводит к выводу о том, что углерод четырехато- мен (или четырехосновен)»■

В утверждении положения очетырехвалентности углерода А Кекуле исходил из состава простейших соединений, содер­жащих только один атом угле­рода. Возникал вопрос: како­ва же валентность углерода и более сложных соединениях, т. е. таких, в которых содер- А. Ф. Кекуле. жится два и более атомов уг­

лерода?

После того как Ш. Жерар ввел тип водорода и в химиче­ской литературе стали пользоваться признанием жераровские типические формулы углеводородов:

СНз 1 СНз 1 С2Н5 1

СНз I С2Н5 / С2Н5 I.

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.

Идея о способности атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цецочек сыграла выдающуюся роль в развитии органической химии. Цепеобразное сочетание атомов углерода объясняло возможность существования многочислен­ных органическихоединений А Кекуле объяснил смысл об - щей формулы гомологического ряда насыщенных углеводоро­дов (СпН2п+2). согласно которой п атомов углерода связыва­ют 2п + 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 о пределенное число атомов другого элемента.М еханизм б ра- зования химической связц согласно Л Кекул^ происходит за счет взаимного потребления или насыщения единиц сродства, число которых постоянно для каждого элемента.

Одновременно с А Кекуле в 1858.г А Купер[[245]](#footnote-245) выступил со статьей «О новой химической теории» ц котообр 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 (С02).

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, люби- мейшим 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 тед сколько еще предстоит открыть из того, что неизвестно сейчас»[[246]](#footnote-246).

В начале XIX в. кикто не мог представить, что углерод об­ладает исключительным свойством образовывать множество соединений с водородом, кислородом, азотом, фосфором и дру­гими элементами.

**1 Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 26.**

1

Выяснилось, что химическая связь С—Р лежит в основе хи­мии фосфорорганических соединений, связь С—Si — кремний- органических соединений, связь С—Me (металл) — металлоор­ганических соединений, пептидная связь — HN — СО — 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 сродства, 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». Исследо­ватели хотя и пользовались одинаковыми терминами, но при этом говорили на разных языках, ибо они вкладывали в эти тер­мины различный смысл. (Дцни 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 НО, Н20, Н2Ог, 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 дтя дальней­шего развития атомно-молекулярного учения заключалось в том,что ученые пока не знали ,чему отдать предпочтение’.атом - ным 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» Н = 1, 0 = 8 и формулы НО, так и принятием «атомных весов» Н = 1, 0=16 и формулы Н20. Какое предположение ка­залось химикам того времени проще и убедительнее? Очевидно, первое, ибо око вытекало непосредственно из результатов ана­лиза, отвечало наиболее простой химической формуле й не тре­бовало никаких дополнительных гипотетических предпосылок. 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: Н2С12, Н2Вг2, КгСЬ, Na2Cl2 и тем самым ввел в решение этого вопроса двусмысленность. Было неясно, например, что понимать под атомами водорода и хлора: Н или Н2, С1 или С12. Я. Берцелиус утверждал, что атомы Н2, Cl2, N2, ft, As2, Ка, Na2, Ag2 входят нераздельными в состав соедине ния . Закон атомных темплоемкостей и изоморфизм оставля­ли открытым вопрос, находится ли в NaCl два элементарных атома (Na и С1), или четыре (Na2Cl2), или еще больше. Для решения вопроса, как правильно изображать, например, фор­мулу азотной кислоты: N2H'206 или HNO3, 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. Гмелин[[247]](#footnote-247) 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 | |
| 0-100 | Н=І | 0-100 | Н=1 |
| Водород | Н | 6,25 | 1 | 12,50 | 1 |
| Кислород | О | 100 | 16 | 100 | 8 |
| Сера | S | 200 | 32 | 200 | 16 |
| Углерод | с | 75 | 12 | 75 | 6 |
| Кремний | Si | 175 | 28 | 175 | 14 |
| Хлор | Cl | 221,875 | 35,5 | 443,73 | 35 |
| Азот | N | 87,5 | и | 175 | 14 |
| Фосфор | Р | 193,75 | 31 | 387,5 | 31 |
| Мышьяк | As | 468,75 | 75 | 937,50 | 75 |
| Кальций | Са | 250 | 40 | 250 | 20 |
| Барнй | Ва | 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 | Си | 396,25 | 63,5 | 396,25 | 31,7 |
| Ртуть | Hg | 1250 | 200 | 1250 | 100 |
| Калий | К | 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. Канниццаро, «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. Гме- лина, 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 Нг (или чер- ты 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»[[248]](#footnote-248).

В 1840—1850 гг. в определении атомной массы наблюда­лось два направления. В, основе первого лежали физические 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 масс[[249]](#footnote-249). Дуалистическая система давала такие химические формулы, которым соответствовали различ­ные молекулярные объемы. Так, соляную кислоту записывали как Н2С12, а сероводород — H2S; 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 га- зо- 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 «четырехобъемные» формулы химических соединений. «Двухобъем­ные» выражали молекулярную массу вещества (X), определенную в паро-или газообразном состоянии по отношению к плотности водорода Л1х=2 £)ц. (Молекула водорода состоит из двух атомов.) «Четырехобьемные» выража­ли молекулярную массу того же вещества (X), найденную по формуле Л1х=4 Оц. (Молекула водорода состоит из четырех атомов.) Четырехобъем- пвіе 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. Го- дэна. 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 доказанц что эти половинки молекул могут еще даль­ше делиться, мы их будем считать атомами; следовательно, газы водород, хлор и хлористоводород являются по крайней мере двухатомными»[[250]](#footnote-250). Работа М. Годэна не обратила на^ебя 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 двойног разложение.

**РОЛЬ Ш. ЖЕРАРА И О. ЛОРАНА В ОБОСНОВАНИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ**

После А. Авогадро, М. Годэна, ПІ. 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 писал[[251]](#footnote-251): «Водород, хлор, азот, металлы имеют двойные молекулы. Если отнимают половину одной из

этих молекул, надо ее обяза­тельно заменить полумолеку- лой другого тела этой же груп­пы... Вот что происходит меж­ду хлором и водородом:



С1С1 + НН = С1Н + С1Н

1 **об- 1** 00**. I об.** 1 **об.**

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»,

О. Лоран. потому что часто их смешива­

ют 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 атомов»[[252]](#footnote-252).

С 1842 г. Ш. Жерар развивал идеи, аналогичные идеям А. Авогадро (иногда закон Авогадро называют далее 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 С4НбО,з-АдО. 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 С4Н804.

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 Ag20. Ш. Жерар, приняв правильный состав оксида сереб­ра Ag20 и уменьшив вдвое молекулярную массу уксусной ки­слоты, получил истинную формулу ее: С2Н402. Он впервые яс­но показал, что в единицах, принятых для сравнения в органи­ческой химии (Н = 2, 0 = 200) и неорганической (Н = 1, 0 = = 100), существует глубокое противоречие. Отсюда органиче­ским соединениям отвечают четырехобъемные формулы, а не­органическим — двухобъемные.

В статье «Соображения об эквивалентах простых щ слож­ных тел» (1843) Ш. Жерар предложил уменьшить вдвое обще­принятые тогда формулы большинства органических (напри­мер, для этилового спирта С2Н60 вместо С4Ні202, для уксусной кислоты С2Н402 вместо С4Н804) 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 Н20, С02, НС1, NH3) вели к точным уравнениям химических реакций и к установлению точных атомных масс элементов. Ш. Жерар принял правиль­ные атомные массы для О (16), Н(1), С (12), N (14), S (32), но для многих металлов (кроме К, 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.

**РЕФОРМА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ С. КАННИЦЦАРО**

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. Канниццаро[[253]](#footnote-253),— что введенные им формулы металличе­ских соединений... противоречат как правилу равенства объ­емов частиц в газообразном состоянии, так и законам изомор­физма и теплоемкостей... Сделаем же, сказал я, для жераров- ских 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»[[254]](#footnote-254).

С. Канниццаро 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. Канниццаро 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 Лі/£>=2 для оп­ределения молекулярной массы М 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»[[255]](#footnote-255). Она содействовала утверждению молекулярной теории Авогадро. С. Канниццаро независимо от Д. И. Менделеева 'в 1858 г. предложил формулу М = 2Эц.

Д. И. Менделеев, защищая универсальность закона Аво­гадро, объяснял аномалыіые плотности пара многих ве­ществ, например NH4C1, РСІ5,



H2SO4, их термической диссо­циацией.

Еще в 1839 и 1846 гг. А,Ви­но 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 NH4CI, РСІ5, С. Канниццаро.

H2S04 он допускал, что могут

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 NH3 и НС1, 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 химиц 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 и стории химии (1843—1847). В 1871 —1874 гг. издал книгу «Развитие химии в новое время». В 1847 г. вместе с Ю. Либихом основал журнал «Jahiesberichie 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.[[256]](#footnote-256).

5 апреля 1860 г. инициативный комитет (К. Вельцин[[257]](#footnote-257), А. Кекуле, Ш. Вюрц[[258]](#footnote-258)) составил письмо-обращение «организо­вать съезд авторитетных химиков... Предметом конгресса будет обсуждение некоторых вопросов, особенно важных с точки зре­ния прогресса науки»[[259]](#footnote-259). 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. Воскресенскому[[260]](#footnote-260), опубликованном 2 нояб­ря 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 бьКто 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. Канниццаро 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:

К = 39 Rb = 85 Cs = 133

Са =40 Sr = 87 Ва = 137

А если сравнивать эквиваленты, бывшие до тех пор в ходу:

К = 39 RTj = 85 Cs= 133

Са = 20 Sr = 43,5 Ва = 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 нападок 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

Д

о 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 III. 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.

А. Кекуле в первом томе своего учебника органической хи­мии (1859—1861) вслед за Ш. Жераром писал: «Удивитель­ным образом многие химики 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»[[261]](#footnote-261).

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»[[262]](#footnote-262). 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». «Дер­зкая» 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»[[263]](#footnote-263), 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. —10. 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»[[264]](#footnote-264). 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.

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:

**Г..О...ОН ..о. ..он**

L ...IF- -ТС.-02

С.**.. Н2 с... Н3**

С... Н3

А. Купер, исходя из валентных представлений, впервые смог распределить межатомные связи в довольно сложных органи­ческих соединениях, например:

**...О... ОН** ... **О.**.. ОН

. .н

о.. .ОН С... Н2

с

... Н2

;...№ с.-..н2

...о. ..он ...о. ..он

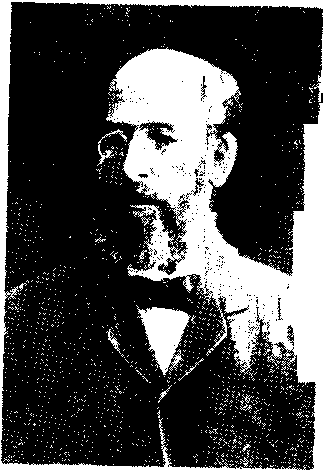
Эгиленгликоль Глицерин -

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) К.еку- ле — Купера не вытекал вывод о последовательности, или о «ПППЯТТКР». межатомных связен 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.***



**JL**

ных масс. Установление поня­тия о молекуле А. М. Бутле­ров[[265]](#footnote-265) считал самым существен­ным успехом хяцт создав шѵь необходимые. устовпя воз­никновения теории химическо­го строения.

В 1859—1861 гг. в химиче­ской лаборатории Казанского университета А. М. Бутлеров выполнил ряд первоклассных экспериментальных исследова­ний . Он о трь івает полимер формальдегида — «диоксиме тилен? из которого получает ігексаметплентетрамин»— уро­тропин (1859) В. 1861 г из ди - оксиметилсна А. М. Бутлеров получает «метнленитан» —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 частицы[[266]](#footnote-266) определя­ется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением...[[267]](#footnote-267). Каждый химический атом[[268]](#footnote-268), входя­щий в состав тела, принимает участие в образовании этого по­следнего и действует здесь определенным количеством принад-

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? О снов- ной конструктивный вывод, который вытекал из теории, за­ключался в новом понятии о химическом строении органических соединений как о порядке и распределении связи атомов в мо­лекуле Ѳ ОТ порядок МОЖНО установить путем изучения ХИХгЧ ческого поведения вещества .Иными словами .исследовать реак­ции его образование реакции окисления и др.; осуществить синтез, который либо подтверждал, либо опровергал предпо­лагаемую формулу строения того или иного соединения2.

«Заключения о химическом строении веществ до всей веро­ятности, можно всего лучше будет основывать на изучении

Р

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

I

строения4. Эта книга, по словам В. В. Марковникова, «состави­ла тогда эпоху в развитии теоретических представлении', поло­женных в основу современной химии, и открывала обширный горизонт для совершенно новых исследований»[[269]](#footnote-269). Книга А. М. Бутлерова произвела сильное впечатление.

В 1865 г. Ф. Ф. Бейлынтейн 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 соединении.**
3. **Бутлеров А. М. О химическом строении веществ. Соч. М., 1953,** I, **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 подтем или другим названием большинством химиков-теоретиков и прежде всего нужно строгое и полное проведение его»[[270]](#footnote-270).

Надежность и «рабочие» качества теории химического строения проявились уже вскоре после ее создания, когда тео< рия успешно была применена для решения таких проблем, кая изомерия, полимеризация, строение непредельных соединений.

В 1864 г. А. М. Бутлеров получил третичный бутиловый спирт,

**СНз**

I

**СНз—С—ОН,**

I

**СН**3

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:

СНз

I

**СНз—С—Н СНз—С = СН**2

I I

СНз СН3

Изобутан Изобугнлен

По словам А. М. Бутлерова, это был «...первый случай, в кото­ром изомерия предельных углеводородов (бутан и изобутан.—

1. С.) объяснена полностью определенным различием в хими­ческом строении молекул... который заранее был предвиден теорией»[[271]](#footnote-271). Другие работы выполнены были учениками А. М. Бут­лерова. Особенно важны в этом отношении работы В. В. Мар- ковникова[[272]](#footnote-272).

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»[[273]](#footnote-273).

А. М. Бутлеров и его ученики выполнили многочисленные работы, посвященные изучению явления изомерии в различных классах органических соединений. За исключением некоторых случаев, о которых речь пойдет дальше, предвидения и выводы теории химического строения убедительно подтверждались экс­периментальными данными.'

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. — /О. С.), связывающих другие единицы, и необходимо даже прибавить, что различие, быть может, условливается этим влиянием»2. В статье «О различ­ных объяснениях некоторых случаев изомерии» (1864) он раз­вил мысль о взаимном влиянии атомов, входящих в состав дайной 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 теория 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-

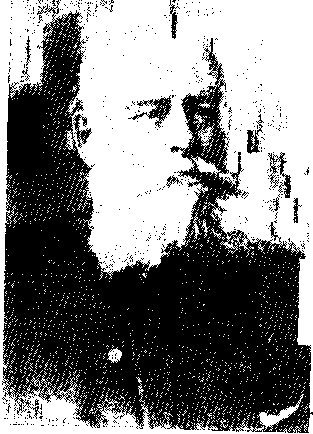
**1 Цит. по кн.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 49,**

**3 Бутлеров А.** М. Соч. **1953, т. I,** с. **75.**

1. **Т а м ж е, с. 113.**
2. **Марковников В. В. Избранные труды. М., 1955,** с. 202;

ницей сродства. Этим обуслов­лено взаимное влияние атомов, связанных друг с другом непо- і средственнЭ. днако характер единиц сродства зависит так­же от того, с какими элемен­тами соединены атомці обра зующие данную свцзь и от хи ^ического строения молекулы 1 1 в целом В этом проявтяется взаимное влияние атомов , не f связанных непосредственно ! друг с другом

***В. В. Марковников.***



Ушние 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 Б утлерова.

В 1869 г. В. В. Марковни- ков 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»[[274]](#footnote-274). Это правило име­ло значение для изучения порядка замещения в углеводородах, в галогенопроизводных и кислородсодержащих соединениях.

В 1869 г. А. Н. Попов[[275]](#footnote-275), сформулировал правило окисления

кетонов: «Во всех тех случаях, когда алкогольные радикалы

кетона различны по составу, то при распадении таких кетонов

группа СО всегда остается соединенною с более простым пер­вичным радикалом»[[276]](#footnote-276).

По устойчивости и окислительному действию (согласно «правилу Попова») радикалы располагаются в следующий ряд:

С6Н5 и R3C>CH3>RCH2>R2CH>C6H5CH2,

где R — СцН2п\_(\_|.

В 187 б. .AM а$цёв 1: сфмулировал п равило« При ус ловиях соседства с паем (атомом) углерода, связанным с иодом нескольких различно гидрогенизированных углеродов будет наиболее способен терять свой водород наименее гидро- генизированный»2 (правило Зайцева).

В 1875 г. Ф . М . Флавицкий3 на основе изучения олефинов. галогенопроизводиых и спиртов пришел к выводу, что «метил представляет в жирных соединениях наиболее прочную форму соединения ѵглерода 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 галогенопроизБодных возрастает при переходе от первичных соединений к третичным, и с этой точки зрения 6 ъясннл, почему присоединение вды ,галогеноводород - ных кислот и хлорноватистой кислоты к непредельным соедине­ниям происходит по правилу Марковникова[[277]](#footnote-277).

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

В 18?.0в статье « Ю имнческом строении некоторых не­предельных углеводородовй М. Б. утлеров пааг 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 Л. М. Бутлерова, с 1870 г. про­фессор Казанского университета. Автор «Курса органической химии» (Казань, вып. 1— IJJ, 1889—1892).**
2. **Зайцев А. М. К вопросу о порядке присоединения и выделения эле­ментов йодистого 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 я.изни работал в Казанском университете. Автор «Курса неорганической хи­мки» (Казань, 1890—1891, 3-є изд., 1907).**
4. **См.: Каблуков И. А. Глицерины, или трехатомные спирты, и их производные. М., І 887, с. 145—146.**
5. **Бутлеров А. М. Соч. 1953, т. 1, с. 244.**

**Этилен Ацетилен**

В 1862 г. Э. ЭрленмеЙер[[278]](#footnote-278), 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 низшей 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 —С = С— или тройных —С = С— связей между углеродными атомами.

Экспериментальное подтверждение гипотеза кратных связей получила в работах А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова[[279]](#footnote-279).

Разрабатывая химию непредельных соединений, А М Бут­леров экспериментально показал, что этилен имеет симметрич­ное строение СН2 = СН2. Это убедительно доказывалось изуче­нием превращения этилена через этиленхлоргидрин или хлори­стый этилен в этиленгликоль, окисляющийся в щавелевую кис­лоту:

СН2ОН **+ HOCI I**

СН2 / V СНзСІч\* СН2—ОН соон

СН2 N —»- СН2С\/ СН2—ОН СООН

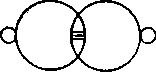
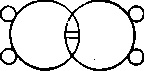
**+ Clj**

СН2С1

**Изучение превращения пропилена в пропиленгликоль, а за­тем в молочную' кислоту позволило установить правильную ормулу пропилена** СН3—СН = СН2:

|  |  |
| --- | --- |
| СНз СНз  і і | СНз  1 |
| 1 • 1  сн —\*- снон — | 1  ■+■ снон |
| 1! 1 | 1 |
| сн2 СН2ОН | соон |

**' мидт дал графическое изображение углеводородов с кратными связями:**



В. В. Марковников, изучая реакции присоединения галоге­новодородных кислот к несимметричным непредельным соеди­нениям, сформулировал в 1869 г. закономерность, известную ;ак правило Марковникова: галоген присоединяется к наиме- ее гидрогенизированиому атому углерода. Затем он показал, то при образовании непредельных углеводородов из спиртов ли галогенопроизводных элементы воды (водород и гидрок- ил) 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 СпН2п 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. =СН2 в С02 или сначала в НСООН;
2. —СН= в —СООН, в карбоксил;
3. >С= в >СО, в карбонил, в виде кетона»1.

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. Фаворский[[280]](#footnote-280) про­вел детальное изучение изомерных превращений ацетиленовых углеводородов. 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 удваиваться[[281]](#footnote-281). 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 >С = С<, где пунктирная линия изображает

I I

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:

X—СН = СН—СН = СН—X,

**! і**

і »

**присоединять галогены (Вг2, С12) к крайним атомам углерода (1 и 4):**

X—СНВг—СН = СН—СНВг—X

Парциальная валентность атомов углерода (1 и 4) обусловли­вает их способность присоединять атомы брома. Применив 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-корреспонден- том, а в 1929 г. — действительным членом Академии наук СССР.**
2. **См,- Фаворский А Е Избранные труды М—Л, 196Q с 632—633. 3 Фридрих Карл Иоганн Тиле (1865—1918)—немецкий химик-органик,**

**с 1893 г., профессор Мюнхенского, а с 1902 г.—Страсбургского универси­тета.**

н ' с нс^ ^сн (І її нсц^сн

І

н

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

“ВЯЗЯМИ.

**ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

16 июня 1825 г. М. Фарадей сообщил Лондонскому научно- у обществу об открытом им новом углеводороде. Он назвал го двууглеродистым водородом и дал ему формулу С2Н.

В 40—60-х годах XIX в. было выполнено много нсследова- ий, связанных с бензолом. В 1833 г. Э. Митчерлих получил итробензол. В 1834 г. Ф. Рунге обнаружил анилин в камен- оугольной смоле и в 1845 г. выделил из нее бензол1. Весьма одробно была также изучена бензойная кислота С6НйСООН и ее производные.

Эксперименты, связанные с исследованием бензола и его многочисленных производных, значительно опередили теорию строения ароматических соединений[[282]](#footnote-282), 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 отлича­тся от всех веществ, родственных этилу»3.

При сопоставлении эмпирических формул этилена, пропи- ена, бутилена и амилена с формулами бензола, толуола, кси- ола и нафталина А. Кекуле пришел к выводу, что имеется ри класса угперодсодержащих соединений, которые отличают- я друг от друга положением атомов углерода:

1. Этилен Пропилен Бутилен Амилен

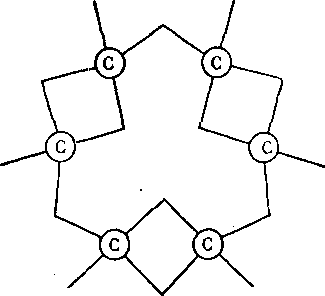
С2Н4 С3Н5 С4Н8 С5Н10

1. Бензол Толуол Ксилол

С6Нб С7Н8 С8Ню

1. Нафталин С10Н3

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, пробл ему 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 Сб 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 Сольдо 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:

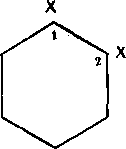
Все эти формулы, однако, имели свои недостатки. Поэтому проблема строения бензольного кольца в конце XIX и начале XX а оставалась для теории строения ароматических соединений

І

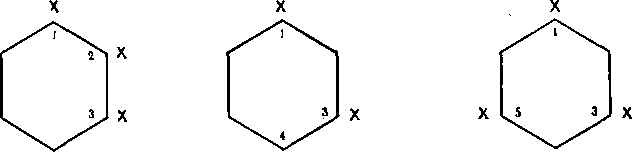
іентральной[[283]](#footnote-283).

Изучение гидрирования бензола (А. Байер, 1880—1890), тер- юхимические измерения теплот гидрирования (Ф. Штоман, 890—1893) показали, что в бензоле проявляется качественно собый характер углерод-углеродных связей. Серия работ была [освящена определению «химического места» заместителя в іензоле. С этой целью изучали реакции галоидировання то- іуола (Ф. Бейльштейн, 1867). Помимо теоретического значе- ' ния, эта работа представляла большой практический интерес. [Исследования Бейльштейна[[284]](#footnote-284) выявили различие в химическом 'характере между водородными атомами бензольного ядра и водородн ьми атомами вступивших в ядро радикалов

В 1874 г. ученик А. Кекуле — В. Кернер предложил правило определения относительного расположения заместителей:



1,2-производное с тождественными заместителями (X) при вступлении третьего заместителя может дать только два три- -замещенных производных (1, 2, 3 и 1 , 2, 4):



X

X X



X

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 лроизводиое (1,2,4). В 1866 г. Э. Эрленмейер предложил для нафталина СцфД 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 непредельности 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 теории[[285]](#footnote-285),

Утверждается принцип, что химическое строение молекулы обусловливает 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- Био[[286]](#footnote-286) посвященные изучению оптической активности органических веществ. Он

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»[[287]](#footnote-287). 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 со­стоянии[[288]](#footnote-288). 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. J1. Пастер[[289]](#footnote-289) открыл две кристаллические, зеркально противоположные d- и /-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 паравин- ной 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»[[290]](#footnote-290). 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 рас­щеплением рацематов1, разработанные Л. Пастером. Он ис­пользовал в своих опытах двойную соль виноградной кислоты С4Н4і\а(ЫН4)0б+4Н20. 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 геми- эдрическая площадка обращена вправо (d), а у других — влево (/). При наложении эти кристаллические формы не совпадают, а относятся между собой как предмет к своему зеркальному изображению.

Л. Пастер рассортировал по одному всё кристаллы, вып ав- шие 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 Penicillum 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 гасешісшп—соединения правого (d) и левого (Л антиподов:**

**СООН СООН**

I

I

н—С—ОН но—с—н

I v I

**НО-О—Н н—С—он**

I I

**СООН СООН**

**d-форма /-форма**

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[[291]](#footnote-291).

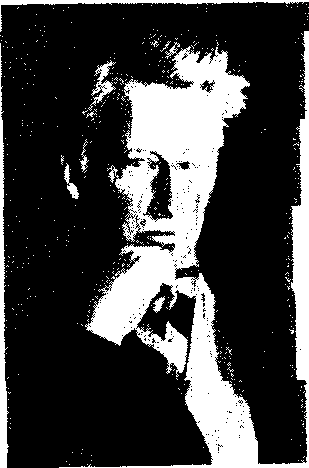
В 1869 г. И. Вислиценус[[292]](#footnote-292) установил, что существуют две молочные кислоты одного и того же состава С3Н603. Одна мо­лочная кислота была обнаружена в кислом молоке (молочная кислота брожения), другая образуется в живой мышце при ее работе (мясомолочная кислота, открытая Ю. Либихом в 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»[[293]](#footnote-293).

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 истолко­вать 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-Гофф[[294]](#footnote-294).

В конце августа 1874 г. в библиотеке Утрехтского университета

Я. Вант-Гофф, просматривая химические журналы, познако­мился со статьей И. Вислице- нуса «О строении молочных кислот», опубликованной в 1873 г. Фраза из статьи И.Вис- лиценуса: «Факты вынуждают нас объяснить различие изоме­рии молекул с одинаковой структурной формулой раз­личным положением их ато­мов в пространстве» — привле­кла особое внимание молодого ученого. По-вндимому, 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.



я Г. Вінт- Рз фф

Так в уме Вант-Гоффа сплави­лось 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.

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 поспал А. Байеру т, Гтпорйипг д м Цѵтлеповѵ в Петеобѵнг, 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 бьпа 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.**

СООН I—Н

Н-

но-

**но-**

**н-**

**-он**

**соон**

лин, А. Кекуле в Бонн, Э. Франкланду в Лондон, И. Вислице- нусу в Вюрцбург, А. III. 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(RiR2R3R4b 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 СООН-СНОН-СНОН-СООН 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»[[295]](#footnote-295).

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

—н **соон**

**З-Винная кислота**

соон I—он

**/-Винная кислота**

плодотворность своей гипотезы. Оптически активный амиловый спирт может иметь лишь одну формулу:

Г'Н\*

СН. СН2ОН

Ь2М5

Для лимонкой кислоты, не вращающей плоскость поляриза­ции, из двух формул:

С.Н.ОН.СООН СН2.СООН

СН.СООН или С.ОН.СООН СН2.СООН СН2.СООН

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 дисснмметрии как причине оптической активности оказала прямое влияние на Ж- Ле Бе­ля, работа которого была призвана в первую очередь раскрыть природу молекулярной дисснмметрии 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 МА\*, замещением А на три раз­личных атома или радикала, его молекула будет диссимметрич- на 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 ассимметрии и, следовательно, они оптически активны. Я. Вант-Гофф же утверждал, что четыре атома или радикала,

связанные с системой \ С = С<^. находятся в одной плоскости,

образуя симметричную, оптически недеятельную молекулу. Вос­торжествовала точка зрения Я. Вант Гоффа-, соединения с од­ной 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 Цит по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соеди­нений. М., 1966, с. 42—43.**

деление такого положения при помощи изомерии есть незави­симый принцип», — указывал Я- Вант-Гофф. На примере сосг диненіш алленового типа

R. Из

\с=с=с/

R2 R4



он показал, что вещества обладают асимметричным строением и должны поэтому иметь правую и левую формы даже ири 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-Гоффа[[296]](#footnote-296). Между тем за 12 лет до Я- Вант-Гоффа, в 1862 г., он высказал мысль о возможности те­траэдрического строения атома углерода[[297]](#footnote-297). Поразительно и то, что А. Кекуле, который в 1867 г. использовал модель углеро­да, в которой четыре единицы сродства расположены в направ­лении гексаэдрческих осей, оканчивающихся в плоскостях тетра­эдра[[298]](#footnote-298), 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 отвлеченной. В самом деле, известной абстракцией были уже структурные формулы. Сте­реохимия же породила пространственную модель молекулы.

Я. Вант-Гофф сам признавал, что его теория — это «шаг в

область гипотез». •

Важно отметить еще одно вущественное 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 С6Н5-СН \СНд, 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 иримеси 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 (Чу га ев 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»[[299]](#footnote-299). 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»[[300]](#footnote-300).

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 стереохнмпческих представ­лений в химии: «В недавно напечатанной статье я указал па 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. Побежденная 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 кокотку 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,**

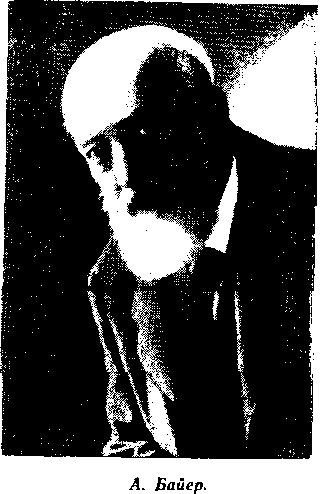
**с. 81.**

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 умол­чал 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. Некоему доктору Вант-Гоффу, занимающему долж­ность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более прият­ным сесть 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 высо\* чайшие проблемы химии, которые, пожалуй, никогда и не бу« дут 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»[[301]](#footnote-301).

Глава кафедры химии Лейпцигского университета был на« столько 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»[[302]](#footnote-302). 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 (можетбыть, 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 знамением времени, а лишь служит для познания отдельного лица»[[303]](#footnote-303). 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 п 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 недея­тельны. 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 кониин на его активные компоненты, из которых й-кониин оказался идентичным с естественным алкалоидом.

Экспериментальные исследова ния, подтвердив гипотезу Я- Вант-Гоффа, упрочили тетраэдрическую модель углеродно-

**1 Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь н творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, е. 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 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.

1. Его четыре валентности равноценны между собою.
2. Эти четыре валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют углам правильного тетраэдра, вписанного в шар.
3. Атомы или группы, присоединенные с помощью этих че­тырех валентностей, не могут сами по себе... обмениваться друг с другом местами. Доказательство: имеются два а, Ь, с, d-тетра- замещенных производных метана...
4. Углеродные атомы могут соединяться друг с другом I, 2 или 3 валентностями.
5. Эти соединения образуют либо открытые, либо цикло­подобные замкнутые цепи...
6. Четыре валентности углеродного атома действуют в направлениях, которые связывают центр шара с углами тетра­эдра и которые образуют друг с другом угол 109°28/.

Это направление притяжения... может испытывать отклоне­ние, которое влечет за собой напряжение... возрастающее вместе с величиной отклонения»[[304]](#footnote-304).

**Малеиновая кислота**

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. Фиттиг, Р. Аншютц и др.) на протяжении многих лет безуспешно пы­тались выяснить взаимоотношение этих кислот, имеющих об­щую формулу СООН. НС = СН. СООН. 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 ^ис-изомер, а фумаровая — транс- изомер:

**^ Цит. по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соеди­нений. М., 19А6, с. 102.**

**Фумаровая кислота**

нссоон нссоон

II II

нссоон нооссн

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- Го ффа 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 при­менил 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. Заксе[[305]](#footnote-305), О. Аска- на, Н. Д. Зелинского стереохимические представления были распространены на этиленовые, ацетиленовые, а затем и на большую группу алициклических соединений.

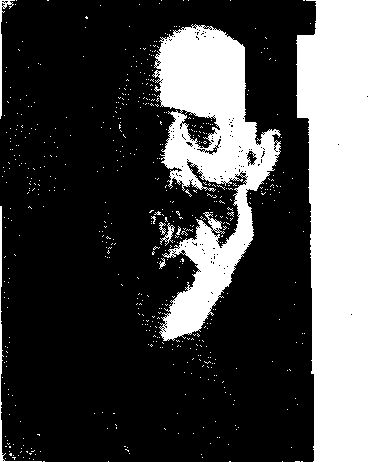
В начале 90-х годов XIX в. Э. Фишер[[306]](#footnote-306) использовал стерео- химичеекую теорию для объяснения изомерии сахаров и их производных. Он разработал методы синтеза оптически дея­тельных сахаров и приемы превращения одних изомеров в дру­гие. Теория асимметрического атома углерода позволила 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. Бре- дига 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 циклогексани 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-кор- респондентом 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.—



ІО. С.) имя автора приобрело исключительную славу, осно­ванную на поражающем числе значительных и проложивших новые пути в науке работ, н моя рекомендация его книги

I

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 время»1. 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 э. Фишер.

^ здесь новые и оригинальные % взгляды. Предисловие И. Вислиценуса указывает на полное из- I менение положения стереохимии. Ее автор занимает первое ме- I сто в современной науке. Что касается самой идеи, он с полным І правом показал, что она не только полностью оправдала себя I как научная гипотеза, но и в то же время дополнила структур­ную теорию. Исследование возбудило интерес и дало повод к , значительному научному продвижению науки»2.

**ВАЛЬДЕНОВСКОЕ ОБРАЩЕНИЕ**

В 1896 г. П. И. Вальден[[307]](#footnote-307) сообщил, что ему удалось осуще- J ствить непосредственное превращение оптически активного со­

единения в его оптический антипод, минуя рацемическую фор­му. Обращение конфигурации оптически активного центра про­исходило в процессе следующих реакций замещения. Из /-яб­лочной кислоты действием пятихлористого фосфора П. И. Валь- ден выделил хлорянтарную кислоту с правым вращением; за­мещая в ней хлор гидроксилом (при помощи солей серебра), он получил правовращающую яблочную кислоту, т. е. опти­ческий антипод исходного соединения. При действии на d-яб­лочную кислоту пятихлористым фосфором получилась хлорян- тарная кислота с левым вращением, т. е. оптический антипод правой хлорянтарной кислоты. /-Хлорянтарная 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:

**t- Хлорянтарная кислота ч- (РС15)ч— d- Яблочная кислота**

I t

**(Ag20) (Ag20)**

I t

**l- Яблочная кислота—►(PCI5)—>- d- Хлорянтарная кислота**

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 стереохимиче- ской 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-Бал- лот, 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 (NH4C1) 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.

X

R\ /R r/ \ R

«Для наших стереохимических представлений, — писал он, — важно, что радикал, имеющий строение

R /R N

**r/ Nr**

можно в пространственно-химическом отношении трактовать совершенно так же, как и соединения углерода типа

**r/ N**

**R\c/R R**

Rn

Будет вполне правдоподобным утверждать, что радикал

/\*

4N

R'

также имеет тетраэдрическую конфигурацию»[[308]](#footnote-308). В 1890 г. поя­вилась работа А. Ганча[[309]](#footnote-309) и А. Вернера[[310]](#footnote-310) «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 (>C = N—), либо между двумя атомами азота

N = N—), А. Ганч и А. Вернер писали: «Пожалуй, причину

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»[[311]](#footnote-311). 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»[[312]](#footnote-312). Следовательно, соединения типа NR1R2R3R4 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 бензилоксн- мы и бензальдоксимы, и при этом остается незыблемой гипотеза Вант-Гоффа.

Перенеся принцип, развитый Я, Вант-Гоффом для углерод­ного атома с двойной связью, также на двойную связь угле­род— азот ( = C = N—) и азот—азот (—N = 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:

N-C6HS N-C6H5

II II

**n-c6h5 c6h5-n**

син-Изомер анти-Изомер

Это подтвердилось в 1930-х годах, когда были получены и разделены син- и анга-изомеры азобензола.

Ж. Ле Бель первым экспериментально доказал, что асим­метрический атом азота вызывает появление оптической изо­мерии. В 1891 г. он получил хлористый изобутилпропилэтил- метиламмоний

СНз

СГ

**h9c4-n-c2h5**

C3H7

в котором роль асимметрического атома играет атом азота.

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:

С6Н5 ■ СН2С6Н5 С2н5 СН2-СОС6Н5

VN/,: У?/

СН, / ' СН,-СН-СН, СНі / Вгі-)

(В. Поуп и С. Пич, 1899) (В. Поуп и С. Пич, 1900)

С3Н7 ѵ уСНз

Ж

С2Н5/ х I

(В. Поуп и С. Пич, 1900)

С6Н5 СН2-СООН С3Н7ѵ ХН2С6Н5

/ S' / Si\

СНз Вг<-> С2Н5 СН2—С6Н4 —SOaNa

(В. Поуп и Невилль, 1902) (Ф. Киппинг, 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 КОМПЛЄК' сных 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 W егпег 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. Валь- ден 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»[[313]](#footnote-313).

ГЛАВА XIV ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

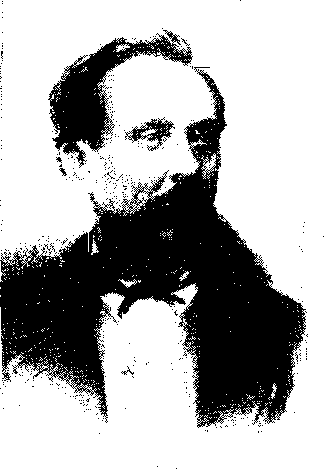
С конца 1820-х годов органическая химия стала интенсивно пополняться новыми соединениями. Ф. Вёлер в 1828 г. получил мочевину из циановокислого аммония[[314]](#footnote-314). Первым синтезом орга­нического соединения из элементов был синтез уксусной кис­лоты:

СІ2 СЬ, н20 **K/Hg**

CS2 С2СІ4 =-> ССІзСООН **—СНзСООН**

Автор данного синтеза Г. Кольбе писал (1845 г.), что «уксусная кислота, известная до сих пор только как продукт окисления

органических веществ, может быть составлена почти непо­средственным синтезом из свб- их 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:

ArN02 -Е 3H2S —ѵ ArNH2 + 3S + 2Н20

OunuNHOaS)

Вместо сульфида аммония (вое- Н. Н. Зинин.

становителя) стали применять

более быстродействующие восстановители. В 1859 г. француз­ский ученый А. Вешан 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

нагі»е-\*

вание

C6HsN02 + 3Fe + 6HCl = C6H5NEI2+3FeCl2+2EI20

Именно эту реакцию в промышленности стали использовать для получения анилина — важнейшего исходного продукта при производстве искусственных красителей и других веществ.

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**

**NHa**

**CO**2**+**2**NH**3**—>-ССК + Н**2**0,**

\

**NH**2

**которая в настоящее время широко используется в промышленности для получения мочевины.**

В 1856 г. английский химик В. Перкин-старший (1838— Ї907) при окислении анилина получил вещество (мовеин) кра­сивого фиолетового цвета, пригодное для окрашивания тканей. Это был первый анилиновый краситель, который стали изготов­лять в промышленном масштабе[[315]](#footnote-315). В том же году Я. Натансон[[316]](#footnote-316) 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. Гоф­маном[[317]](#footnote-317). 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 толуи- дином превращается в хлоргидрат розанилина — «красный ани­лин». Вскоре были найдены и другие способы получения «[фас­ного анилина». Французский химик Г. Берген дал ему сохра­нившееся до нашего времени название «фуксин»[[318]](#footnote-318).

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 красителей[[319]](#footnote-319).

Большое влияние на развитие органической химии оказала исследования состава каменноугольной смолы — богатейшего источника органических веществ ароматического ряда. Из нее были выделены такие важнейшие органические соединения, как бензол и его гомологи.

**ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В 40-х И 50-х ГОДАХ XIX в.**

В 1847—1848 гг. Ж. Дюма, Ф. Малагути, Г. Кольбе в

Э. Франкланд предложили общий метод получения органиче­ских кислот через нитрилы:

RCN —vRCOOH

Ж. Дюма разработал способ получения органических кислот гидролизом галогенопроизводных:

кон /н2о

RCC1 з >- RCOOH

В 1848 г, Г. Кольбе электролизом концентрированных рас­творов щелочных солей насыщенных жирных кислот получил различные углеводороды, например этан:

СНз J COO I к СНз

і ! +2Н20—> I +2С02 + 2К0Н + Н3

СНз I СОО ! К СНз

В 1850 г. А. Штреккер1 открыл реакцию получения а-амино- кислот:

п /он

**/ NH3**

R—С\ +HCN —**>R—**C--CN **\***

хн \н

Оксинитрил

/NH2h,o /nH2 —> R— С— CN v R—С—СООН

ХН ХН

Аминонитрил і а-Аминокислота

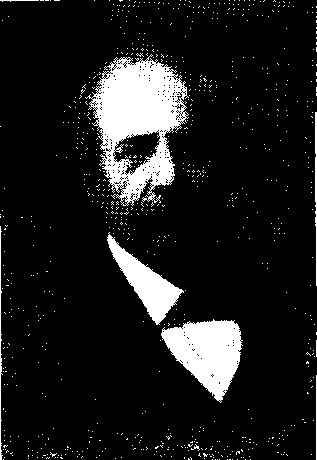
Реакция Штреккера позволила синтезировать аминокислоты, в молекуле которых на один атом углерода больше, чем в исход­ном альдегиде.

В 1850 г. А. Вильямсон разработал общий метод получения эфиров взаимодействием алкоголятов и галоидных алкилов:

СНзІ + КОСаЦ^СаНвОСНз + КІ

**1 Адольф Штреккер (1822—1871)—немецкий химик, ученик Ю. Ли­биха, профессор университетов в Тюбингене и Вюрнбурге, автор пособия «Учебник химии» (1-е изд., 1851). Основные исследования посвящены изуче­нию амино- и оксикислот, мочевины, таннина.**

При действии металлического натрия на галогеналкилы были синтезированы парафины (А. Вюрц, 1855), например:



С2Н5 j I

I ' + 2Na—v2NaI + C2Hs—С4Н9

С4Н9 j І Гексан

Эта реакция стала впоследствии общим способом получения углеводородов определенного состава и строения. В 1856 г. А. Вюрц синтезировал первый двухатомный спирт — этилен- гликоль:

СН21 СН2ОСОСН3 СН2ОН

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Ацетат |  |  |
| серебра | НЮ |  |
|  |  | |

СН2І СН2ОСОСН3 СН2ОН

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:

2CH3COOC2H5 + 2Na —>

О—Na

/

—>-СН3—С = СН-СООС2Н5 + C2H5ONa + Н2 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 синтезы пирамидона, акрихина, ви­тамина Ві 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. Грисс[[320]](#footnote-320) открыл диазореакцию. При действии азотистой кислоты на ароматические амины в присутствии со­ляной кислоты он получил диазосоединения-.

Нагревание

C6H5NH2+HN02-|-HC1 ► C6H5.N2.C1 +2Н2

Вскоре было найдено, что хлористый диазобензол C6H5-N2-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. Бертло[[321]](#footnote-321). С 1853 г.

**1 Петер Грисс** (1829—1888)**—английский химик.**

**1 Марселей 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, термохимии и агрохимии. Осо-** начинается серия систематичен ских 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:

H2SO.

СН2=СН2+ Н20 -+>

-\* С2Н5ОН

«Таким образом,— писал

М. Бертло,— впервые был по­лучен СПИрТ без ПОМОЩИ брО- М. Бертло.

жения». 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:

Нагревание

CS2 + 2H2S + 8Cu—►CH4+4Cu2S Это был первый синтез углеводорода из простых неорганиче­ских соединений. Затем в 1857 г. из метана М. Бертло получил метиловый спирт и пропилен (С3НЙ).

Достижения химиков -органиков второй половины XIX в. во многом были предопределены тем, что к этому времени были

**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. R 1892 г. было выоаботано ѵже 12 тыс. т искусственного ализарина.**

і

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 С12Н804 (С6Н402). 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. X. Клемменсен[[322]](#footnote-322) успешно применили метод дистилляции органических соединений с цин­ковой пылью для восстановления кислородсодержащих ве­ществ:

^ ч Zn(Hg) R Ч

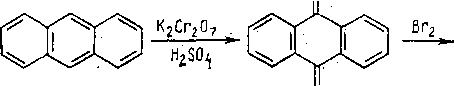
**I >С-°—нсі ► I >СН,**

R' r/

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. Гребе[[323]](#footnote-323) и К. Либерман[[324]](#footnote-324), пе­регоняя с цинковой пылью природный ализарин (Сі4Н804)[[325]](#footnote-325), выделили антрацен (Сі4Н10), найденный Ж. Дюма и О. Лора­ном в каменноугольном дегте. В 1868 г. К. Гребе и К. Либер­ман получили ализарин по следующей схеме:

О



О

Антрацен АнЫрйхйнон

О О

ДиВромантрахинон 1 Ализарин

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:

СН СИ НС^ ^сн

I I! I

ИС^. „С NH

CH

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:

О



С NH

ж \

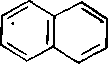
NH

іѵА ;с=с:

О

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 фе- нилглицин-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 кислоталегко 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:



г^ѵ-соон 'г^ѴС\

~~ЧД-С00Н kJCc^NH~

Нафталин ФталеВая кислота . \_' Фталимид

д ^>Г-С00Н ^ |<^г?\|-СООН

k^-NHCH2COOH Антранилооая Фенилглицин-о-карбаноВая

кислота кислота

-Оз^нОбчіО

^ NH NH С

*Индоксилкар5аиоВая Индиго* О

*кислота*

Потребовалось семнадцать лет упорной работы, пока в июле 1897 г. после многих попыток, на которые была затрачена большая сумма денег[[326]](#footnote-326), 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 Вышиеградского. В 1879 г. А. Н. Вышнеградский[[327]](#footnote-327) предложил новый, чрезвычайно удобный метод восстановления органических веществ действием на них металлического натрия в спирте. Этот метод использовал А. Ладенбург[[328]](#footnote-328) 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 свои\ классических синтезах цикло­парафиновых углеводородов.

Реакция Фриделя — Крафтса. В 1877 г. Г. Г. Густавсон1 впервые описал каталитическое действие галогенидов алюми­ния на реакцию галоидирования углеводородов ароматического ряда.

В 1877 г. Ш. Фридель2 и Д. Крафте3 разработали новый общий метод синтеза углеводородов и кетонов с применением хлорида алюминия как катализатора. Они открыли реакцию алкилирования:



+ СН3 (ОН2Ѵ GL —(Г^) —(СН2)^ СН3 ,

Бензол Хлористый амил Амилдензол

которая нашла широкое применение в синтезе алкилпроизвод- ных ароматических углеводородов. С помощью реакции Фриде­ля — Крафтса оказалось возможным получить трифенилметан (СбНэЬСН 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 образовании феноальдегидов, открытую в 1897 г. Л. Гаттерманом[[329]](#footnote-329) и И. Кохом:

HU

+ со



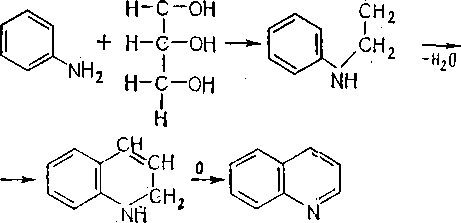
*СиС1,АШ5* СНО

Реакция Скряупа. В 1880 г. 3. Скрауп[[330]](#footnote-330) синтезировал хино­лин (C9H7N)—гетероциклическое соединение, производными

которого являются многие алкалоиды. Хинолин получался взаимодействием первичного ароматического амина и глицерина в присутствии концентрированной серной кислоты как дегидра- ■тирующего агента и окислителя:

**Н СНО**

I - I



Реакция Скраупа — основной способ получения хинолина и его производных (составных частей природных алкалоидов).

Окисление по Вагнеру. В 1882 г. Е. Е. Вагнер[[331]](#footnote-331) открыл уни­версальный метод определения количества этиленовых связей и их места в сложных органических молекулах посредством гид- роксилирования, получивший наименование «окисление по Ваг­неру»:

R2C = CR2 + H0H+0—► r2c—cr2

I I

HO OH

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 углеводородов — от­крыл ксантогеновый метод, разработанный Л. А. Чугаевым[[332]](#footnote-332) в

1899 г. Метод основан на превращении спиртов в олефины при термическом разложении метилксантогенатов, полученных из этих спиртов: '

R \ CS2, NaOH

/ І \сн-сн2-он —>

R /

**R\ ch3i**

I \CH—CH2—О—C—SNa —\*■

-У »

R4 Нагревание

>CH—CH2—О-C—S—СНз ►

R «Ч 8

—► I \C = CH2 + HS—С—S—СНз

[R / II](#bookmark83)

О

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 Д[[333]](#footnote-333)-ментен; борнеола и изоборнеола— в борнилен). До сих пор ксантогеновый метод является луч­шим способом получения непредельных углеводородов и? 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:

СбНі4 + НМОз= Н20 + СбНізІ^02

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°С). Этот процесс в настоящее время внедрен в промышленность.

**1 Михаил Иванович Коновалов (1858—1906)—русский химик-орга- ник, окончил Московский университет (1884), ученик В. В. Марковникова, с**

1 ООП Л ппл/калллп Ѵиаолѵлгл ПЛі пиі^ѵиППРЛѴПГП ииГТИТѴТЛ

сн2—сн2—сн2

В 1888 г. В. Перкин1 получил первый синтетический углево­дород циклопентанового ряда — метилциклопентан:

СНг

**СНз—СНВг—СН2—сн2—СН2—СН2Вг-А СНз-НС '^ЧЗНг**

I I

**Н2С — сн2**

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. Вислицену- сом, 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:

+ні

СН2**—**СІ І2-**—**СН2 **ѵ у метилциклогексан**

СНІ—

+Zn+ нх

циклогептан

Второй случай изомеризации циклов открыл Н. М. Кижнер в 1894 г.:

СН2—СН2—СН2

**I I +HI**

**у метилциклопентан**

СН2—СН2—СНІ

В результате исследований В. В. Марковникова и его учени­ков были установлены следующие переходы между различными классами органических соединений:

СООН с-с-с с-с-с с-с-с

<СН2)6/ ->| \с—\* I /с\_с\ I

СООН С-С-С С-С-С С-С-С

4

с-с-с

**І І «I ІІ** с-с-с Ч/

4

/СН2-СООН с-с

' >с-

СН-СНз —\*- >с-сн3

\сн2-со6н с-с

с-с-с

СООН II

(СН2)7/ с с

**\ I I**

СООН > \_с\_ >

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:

(КОН)

R2CO—>-R2C = N - NH2 V R2CH2

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:

СН2-СН2 СН2-СН2ѵ

II —\* I /СНОН

CH2-CH-CH2NH2 N. сн2-сн2/

^сн2-сн2.

I хсн

сн2-сн S

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 ацетилена.

**'Вильям Генри Перкин (1860—1929) — английский химнк-органик, профессор Эдинбургского (1887), Манчестерского (1892) и Оксфордского (1913) университетов,**

**1 Николай Матвеевич Кижнер (1867—1935)—русский химик, в 1890г. окончил Московский университет, с 1901 г. профессор Томского технологиче­ского института, с 1918 г. руководитель Научно-исследовательского институ­та анилинокрасочной 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 (С2Н2) и бензола (С6Н6). В 1864 г. М. Бертло заметил: «Мож­но допустить, что при некоторых обстоятельствах... три молеку­лы ацетилена могут конденсироваться в одну только молекулу бензола»[[334]](#footnote-334).

При продолжительном нагревании ацетилена в фарфоровом сосуде при температуре около 550 °С М. Бертло удалось полу­чить бензол в качестве основного продукта полимеризации[[335]](#footnote-335) •(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. Кучеров[[336]](#footnote-336) открыл реакцию жидкофазной гидратации ацетиленов в присутствии солей двухвалентной ртути[[337]](#footnote-337). Он показал, что реакция каталитической гидратации является общей и специфической для углеводородов ацетилено­вого ряда, при этом ацетилен дает уксусный альдегид[[338]](#footnote-338), а его гомологи — кетоны:

О О

н2о II II

RC = CR' V RCCHaR' + RCHjCR'

Изучению механизма реакций непредельных, преимуществен­но ацетиленовых, соединений посвятил свою многолетнюю науч­ную деятельность ученик А. М. Бутлерова — А. Е. Фаворский.

В 1884 г. он обнаружил явление изомеризации ацетиленовых

углеводородов: '

С—С—С ^С-ѵС—с = с—с,

объяснил механизм, выдвинув гипотезу о промежуточных\* алленовых, соединениях и виниловых эфирах. В 1891 г. образо­вание эфиров в ходе реакций изомеризации он подтвердил экс­периментально:

CH3-Ce=CH + ROH(KOH)—\*сн3-с = сн2

I

OR

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- метакрилаг);

,СН3 Н3С СН3

**I КОІЦтв.) КОН(Ю%-ный)**

СО +СНС13 >- СОН ѵ

**Г I**

СНз 1 ССІз

Н3С СНз НзС СНз Н3С СН\*

ч/ ѵ/ V

—► с\л —> сел ► с

|/0 I I

ссі2 соон соон

А. Е. Фаворский и его ученики широко использовали «вини- лирование 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:

С —С —с = с —> С —с = с = с —с = с-с = с

В результате этих работ бЪіл открыт путь к изопрену, кото­рый был получен в 1897 г. В. Н. Ипатьевым[[339]](#footnote-339):

„ КОЩспирт, р-р)

СН3 —СВг—СН2—СН2Вг—r5g5; >■ СН2 = С —сн = сн2

**I I**

**СНз СНз**

Это был первый в истории химии синтез вещества, представляю­щего собой основное мономерное звено природного каучука. В 1900—1901 гг. И. Л. Кондаков[[340]](#footnote-340) пришел к выводам о возмож­ности синтеза каучука на основе не только изопрена, но также дивинила и диизопропенила. В 1902 г. он показал, что диизо- пропенил (2,3-диметилбутадиен) СН2 = С(СН3)—С(СН3) = СН2 полимеризуется и на свету, и под влиянием спиртовой щелочи. Такие же полимеры будут давать чистый |3-метилдивинил (ме- тилбутадиен) СН2 = С(СН3)—СН = СН2, дивинил (бутадиен) СН2 = СН—СН = СН2, 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. Иоцич[[341]](#footnote-341) открыл реакцию взаимодействия ацетиленовых углеводородов и магнийорганических соединений с образованием алкенилмагнийгалогенидов:

RC = СН+R'MgX-^RC = CMgX + R'H

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 (CH3)2As-As(CH3)2. Открытие Р. Бунзена побудило других 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 C2H5I цинкэтил Zn(C2H5)2.

Изучение химических свойств циикалкилов выявило их боль­шую реакционную способность, которая была использована многими химиками в различных синтезах1. За открытием цинк- этила последовало получение органических соединений олова, ртути, алюминия, калия и натрия.

В 1873 г. А. М. Зайцев и Е. Е. Вагнер открыли новый спо- об синтеза вторичных спиртов действием цинка на смесь йоди­стого этила с этиловым эфиром муравьиной кислоты. Последо­вательные стадии синтеза, приведшего к диаэтилкарбинолу,

А. М. Зайцев и Е. Е. Вагнер представляли так:

° с,н.

**И Zn(CjHs)j / ZnlCjHs),**

НС—О—С2Н5 гтг\* НС—ОС2Н5 =->

\ ОС2Н5

с2н5 с2н5

/ ню / ■

г—>-Н С—С2Н5 ► НС—с2н5

\ ОС2Н5 44 ОН

Дальнейшие исследования А. М. Зайцева показали, что фак­тически в реакции участвует не Zn(C2Hs)2, а смешанное метал­лоорганическое соединение C2H5ZnI. В 1876 г. Е. Е. Вагнер при действии цинкэтила на уксусный альдегид получил метилэтил- карбинол:

OZnC2He ОН

СН3 С ^ І^^сН3-СН-С2Н5^->-СНз-СН-С2Н5

н

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:

R OZnR R

**R ѵ ZnRj \ /** Ні0

\с = 0 V \с/ ► R—С—ОН

R / R ' R R/

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. Реформатский[[342]](#footnote-342) разработал метод синтеза {3-оксикислот, основанный на действии металлического цинка на смесь альдегидов или кетонов с эфирами а-галогенокислот. Ис­пользуя эту реакцию, С. Н. Реформатский получил ряд новых р-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. Канниццаро 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

кон

2RCOH —>RCOOH + RCH2OH

получила название «реакция Канниццаро». 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 сахара[[343]](#footnote-343). От природных сахаров он отличался тем, что не был оптически активным, и тем, что не сбраживался пивными дрожжами. Полученный продукт А. М. Бутлеров на­звал метиленитаном и приписал ему ошибочно формулу С7НИ06[[344]](#footnote-344).

Свою работу А. М. Бутлеров заканчивает следующими сло­вами: «Я думаю, что получение метиленитана следует рассмат­ривать 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 метиленитана вселил надежду, что искусственное получение сахаров возможно. Эмиль Фишер, повторив опыт А. М. Бутлерова, нашел, что метиленитан—■ смесь нескольких веществ, среди которых есть а-акроза (С6Н1206) —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 (СбНі206) из арабинозы (С5Н10О5), глюкогеп- тозу — из глюкозы и, продолжая последовательное введение атомов углерода,— альдокнозу СН2ОН (СНОН) 7СНО. 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 (EENNHCeHs), 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

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 вникнуть 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-

рующее средство. Этот препарат избавил человечество от мно­гих страданий. Вскоре последовало открытие хлораля, первого снотворного средства. В медицине стали использовать йодо­форм 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 воз- , мощностях 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 **BerthelotM.** Chimie organique fondee sur la synth£se, t. 2. Paris, I860, p. 805, 811.

ЧАСТЬ IV ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

В

торая 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 и целенаправленных поисках новых материалов). Вторая при­чина заключалась в слабости теоретического аппарата неорга- яической химии. Учение о молекуле внедрилось в неоргани­ческую химию значительно позже, чем в органическую.

3 трудах А. Лавуазье и Я- Берцелиуса учение об элементах я их соединениях получило обоснование на материале неорга­нической химии. Ее законы и теории в начале XIX в. легли в аснову органической химии.

Но с 30-х годов XIX в. неорганическая химия начинает ут­рачивать свое ведущее положение, что было связано с отсут- етвием 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; разработана учение о химическом соединении, основанное на унитарных и молекулярных представлениях (см. схему на с. 260).

В 1858 г. С. Канниццаро, используя метод определения плот­ности газообразного вещества для непосредственного установ­ления его молекулярной массы, используя также удельные теплоемкости и изоморфизм, дал новую систему атомных масс для следующих элементов:

**Н = 1 0 = 16 S =32 Se=80 Те=128 С1=35,5**

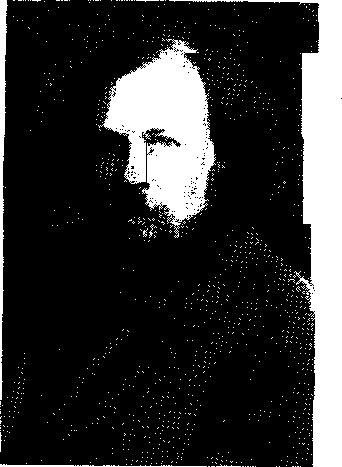
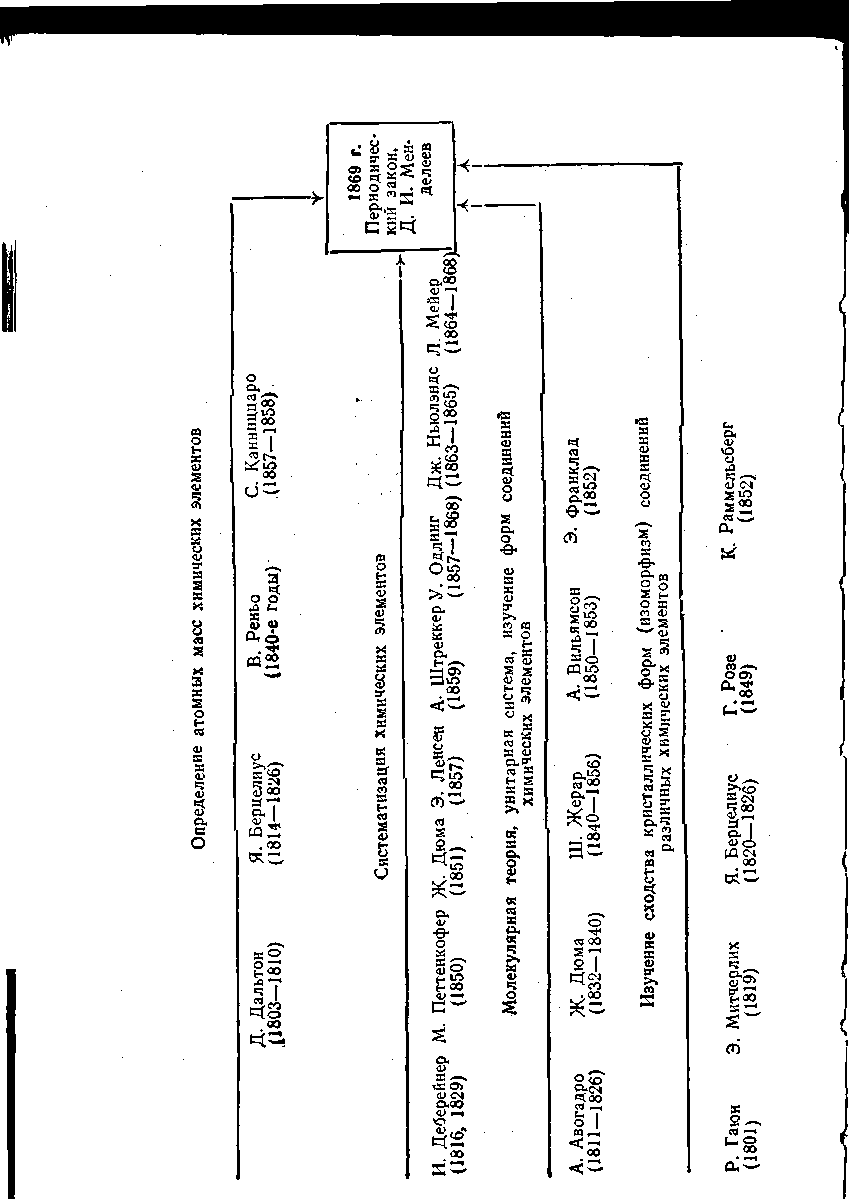
**N(Az) = 14 Р = 31 As = 75 Sb = 122 F=19 Br=80 1=127 C= 12 Si=28 W = 134 Mo = 96 Li = 7 Na = 23 Ca = 40 Fe=56 Cd = 112 Sn=118Mg=25 Mn=55 Ba= 137 Ni=59 Co=59 Pb = 207 Al=37,5 Zn = 65,5 Sr =** 87,5

Таблица С. Канниццаро была далеко не полной, но в ней (за малым исключением, для А1 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

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;

**Главные направления исследований, подготовивших основу для открытия периодического закона**



«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 обработку Основ химии»1. В конце 1868 г, и в самом начале 1869 г. во втором и третьем выпусках «Основ химии» Д. И. Менде­леев описал свойстза элемен- Я- И. Менделеев.

тов группы галогенов (фтор = 19, хлор = 35,5, бром = 80, иод = 127) и группы щелочных металлов (литий = 7, нйтриц = 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, рав -

ной 1, но и по величине их атомной массы (СІ = 35,5; К = 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 С1 = 35,5 Вг=80 1=127

Li = 7 Na = 23 К=39 Rb = 85,4 Cs = 133

Са = 40 Sr = 87,6 Ва=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

*і..*

- V -

& ч.. —

(іПШ СИС4Е«Ы ЭДЕМі:нТГ>{1, Сж'НСДиЕНИї НА ИХ А ГО .мним Ш'Л

И. ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

\* *\*•*

(T , .• , , . tc. ,2\*

• <С,'Г •€>-'</

#•\*{.: А>\*.“и Л-ф.

<ї < Л л. 13

***'■ ‘ . і* ,s */і ч'xr -ft\** лк**

f & abfe иЛ,г-

**.N % Луі ’і, »y**

.<50 ЇІ? = і Щ Т., ■::: 182А **- 5.': Мѵ ѵ % VV :AS&.;**

т-.ѵ, It}, !0<;,4 їм : 38?,\*

с 5(3 П.І--І04А

“55 1-1 : 100 д О\*— \*йв;і

:

**-А-. *е-і і***

V т а (г.\*? ;.і ,.

І J./. дЛ, л;, <.■■■'„ а..4! :

Ч) : *л.,.* Д: U mr/f.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ъь-. . 9.•> | >.’..^--.24 | Ул | СИ У " S 1.2 |
| Г |  |  | -■■’■'К |
| С.. 12 | Si 2-8 : " |  | -.1C Щ,-:: 148 |
| м «• ЇІ | Р^ЗІ. 'Л | '. As | •-•76 S5 -ГД2 |
| 0--; 1ь |  | 5г | :::: 79 А Г- "S 1 28? |
| -Г«й п | С/ , —-Ѣ.5 ' | 15 е | :'-гсП і г- 127 |
|  | К ^39 | ЕЬ | С |
|  | О. 0 | •5,- - | ; -87.Є . |
|  | .0 |  |  |
|  | '/ГІГ:::: 56 | . и |  |
|  | ? ѴІ- ЙО. | рі | ууЛ', ' |
|  | ?.ь ' | У), | г~уАШ |

Tf W\

**pp.-**

■'..A /

*\Jtfe*

**«Опыт системы элементов» Д. И. Менделеева 1869 г.**

**«Опыт системы элементов» (черновой набросок).**

**‘Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 32—49. \* Менделеев Д. И. Избр. соч. М.—Л., 1934, т. 2, с. 267.**

(через 7 элементов повторяет­ся та же последовательность в общих химических свойствах).

1 марта 1869 г. Д. И. Мен- ■делеев разослал русским и ино­странным химикам на отдель­ном листке «Опыт системы эле­ментов, основанной на их атом­ном весе и химическом сходст­ве». 6 марта 1869 г. на заседа­вши 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 и од­нообразно увеличивающиеся (К, Rb, Cs).

1. Сопоставление элементов или их групп по величине атом­ной массы соответствует их так называемой валентности.
2. Распространенные в природе элементы имеют малую атомную массу, а все элементы с малыми атомными массами

характеризуются резко выраженными свойствами, поэтому они

являются типическими элементами.

1. Величина атомной массы определяет характер элемента.
2. Нужно ждать открытия еще многих неизвестных элемен­тов, например сходных с А1 и Si с атомной массой 65—75.
3. Величина атомной массы элемента иногда может быть исправлена, если знать аналоги данного элемента.
4. Некоторые аналоги элементов открываются по величине массы их атома''.

Вся периодическая «законность», как отмечал Д. И. Мен­делеев, выражена в этих положениях. Основное из них заклю­чалось в том, что физические и химические свойства элемен- тов 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.**

массы. В течение последующих  
трех лет (1869—1871) Д. И.

Менделеев теоретически и экс-  
периментально разработал и  
обосновал открытый им закон  
и систему элементов. В июне

1. г. ученый составил табли-  
   цу значений атомных объемов  
   элементов. Для Второго съез-  
   да русских естествоиспытате-  
   лей и врачей (август 1869 г.,

Москва) он подготовил сооб-  
щение «Об атомном объеме

„рростых тел»1, в котором пока-  
зал, что атомные объемы про-  
стых веществ являются перио-  
дической функцией атомных  
масс.

В следующей работе, «О ко-  
личестве кислорода в соляных  
окислах и об атомности эле-  
ментов» (1870), Д. И. Менде-  
леев установил, что высшая  
валентность элемента в соле-  
образующем оксиде также есть

периодическая функция атомной массы. Все это позволило ему  
от «Опыта системы...» перейти к «Естественной системе элемен-  
тов».

29 ноября 1870 г. Д. И. Менделеев закончил статью «Есте-  
ственная система элементов и применение ее к указанию  
свойств неоткрытых элементов», о которой доложил 3 декабря

1. г. на экстренном заседании Русского химического обще-  
   ства. Эта работа проникнута верой в периодический закон —  
   закон природы, не терпящий исключений. В 1870—1871 гг. он-  
   обосновал понятие о «месте элемента в системе» как узле, в  
   котором сходятся и пересекаются закономерные ряды измене-  
   ний свойств элементов по горизонтали (в пределах периода  
   или ряда) и по вертикали (в пределах группы). Место элемен-  
   та в системе как совокупность всех связей и отношений данно-  
   го элемента с окружающими его «соседями», по словам  
   Д. И. Менделеева, указывает «величину атомного веса, ана-  
   логию, свойства и форму... соединений»2.

К концу 1870 г. Д. И. Менделеев был уже полностью уве-  
рен в том, что место, которое должен занять элемент X в си-  
стеме, позволяет достаточно точно предсказать его свойства.

г

Группа I.

Высиій ОМСЄЛ, -р J- образующій соін: 1ѵ Су

Рцъ г н=і

Н!ОдННлНС1д

HrVH[[345]](#footnote-345)C,ROH.

Ряд» 1 Li=7

**Груша II.**

R'O’uiRO

Группа II

R!03

Группа IV. R^miRO\*

RH9

C=12

СНдСяН\*л-|“!

солсоусозмі

Si=28

S!HJSiCUSiH!F\* KAISi’OJSiOi Ti= 48(50?) TiCiyTiOJTi'OJ FeTiOJTiOSO\*

Группа VII. R’O7

RH

Группа Т. R’0‘

RH3

N=14

NH^NH'ClAN3Ort

KOaN03M,CNM.

, Р=31

' рнзрсізрсі;

Р303Р[[346]](#footnote-346)0‘,С\*3Р

V=51

Группа ГІ.

**R’O'hahRO3**

RH2

Группа VIII (перевдъ д» I).

r2o9uhro‘

1=1

HX

Ве=9,д

ВеС1?ВеО,

Be3Al3Si«0’l

Mg=24

MgCI\*MgO\*MgCOi MgSU?MgNH4POJ

Ca-40

CaSOjCaOnSiOi ?44=Eb?

CaCl\*CaO\*CaCOJ

Zn=65

ZtiCl:Zn0.:,ZnC03 ?68=EI?

ZnSO fZnEt^\*

Sr=87 Yt=88?

SrCl;SrO,SrH’0’ ?Yt'OiYtX3? srsoisrwi;

Cd=112 In=113

CdCI;CdO,CdSt InCpIn’OJ

CdSO4

Ba=137 Di=138?

ВаС14ВаІІ203ПаО ?Di4OJDiX3?

BaSOJBaSiFJ

B=ll

BC1.3B303BN,

B4Na30;BF3

А1=27,з

АИСІдАРОі KA1S!U412H=0.

0=16 F=19

ОЩЩСдО’ОД EH„BF3SiFf

0M3O”R,HOU. CaFJKF.KHF3.:

S=32 01=35,5

sh^sm;s"m3 сіНдСім.сісід

0} S0yS03XfBaJS0J - C10H,C104HAAgC]„

Cr=52 Mn=55 Fe=56

'CrCI;CrCl3Cr4OJ MnK\*0;MnK04 FeK'OJFtS}

CrOJK1CrO)CrO,Cly MnCl;MnO,MnO’\_ FeO.Fe’O3,

\* Ttio твердое, мало-растворимое въ водѣ, Ш а Тѣіо газообразное или летучее. f

.! M=K, Ag..... M\*=Ca, Pb

X=C1,0N0?0H,0M Xs=S04C03,0,S..... ^

Ok sfo

(Tnrawail) L,<JI’r'i0[r’Li!0 Ряд» J

LiX.Li-CIIJ

Na=23

NaCl,NaH0,Na30

Ni"S0;Na!C03

K=39

KCI,K0H,1<’0

KNo;K!Ptci‘K!SiF;

**Cu=63**

CuX.CuX\*

Rb=85

ВЬСІ.ПЫЖ

Eb’Pltli

Ag=IO«

AgX.A-CI,

Ряд» **і**

Co=59

CoX'CoX3

CoX35NH3

CoK3Cy3

Ni=59

NiX’NiO,

XiS0'6H'0

NiK3Cy4

Cu=63

CuX,CuX;CuH#

CiHO.CuO,.

CuKCy1

VOCHV’OyVOl

Pb3V’OSVO,

As=75

**Ряд» S**

Se=78 Br=80 r'K'cj“

AsH3AsC]JAa40? SeH'SeO'SeO3 ВгНдВгМ,

As\*0}As\*SJ SeM^SeW'O\* Br04M,BrAg\*

Nb=94 Mo=96 • Ru=104 Rh

NbOHNb’O1 MoCHMoSJMoO} 100 RuOARuCl

Nb'OJNbOK'F3 M3MoO‘nMo03 RuO?RuCl3

Sb=122 Te=125(i28l) J=127 b«k4Cj-

SbHaSbCIJSb'O; ТеНдТеСЦТеО4 JHaJAs,.IH03

sb'djsb'sjsbox' TeO\*M;TeMj jHo;Hg.jjKj

?72=Es?

?ll,Es03?

Zr=90

brCHZrOJZi'X'-

Sn=118

SnCI;SnClJSnO»

SnXJSnNa'O3

Ce=140( 138?)

CfCl3Ce40}CeCIJ

CeXJCeXJCeK'X"

**Ряд» (**

104 Pd\*=106 Ag=108

PdH\*PrfO\*

PdJ^PdCl-\*

PdK2Cy4

RhCHRhCl3

Rh40\*RhX3

RhK3Cy°

gNO’A- AgCl.Ag'O AgKCy\*

Ряд» 7

Ряд» I Cs=133

CsCI.CsOH, Cs‘ftC){

**Ряд» і**

ш

148

ISO

152

i5a

153

'166

164 ^

168

199? 198?

Os=193 Ir=195 Pt-197 Ali=197

Er=178?

?t:r'OJEr\'?

La=180?

VLaOlLaX4?

Ta=182

\*W=184

Ряд» II

0s010sH\*04

OaCMOsCI3

OsK4Cye

,TaCl^TaIOi WCl^ WCI\* WO; TaK»F; K^O^nWOi

Bi=208 :

BiCl3Bi\*0jBi\*0?HJ BiX?BiOX,BiN03(HO)i

190

K3IrCl«IrCl4 PtCI4Pt<H AuCIJ-WCl

IrClJlr’OJ PtCl2PtK\*X4 Au\*03Ah\*0# IrK3Cy\* PlK^Cy4 AuKCy\*

175

Hg=200

нзПдНвсіунг’о»

HgO\*HgX3nHgO

Tl=204 Pb=207

T1C1,T1>0,T140J PbCI}PbO,PhO} TI'SOtTlCl1 riflHl'bSOJPbK'O3

Th=231

227 TllCl;ThOJ

Thxymso1)\*

Ряд» II

iu=’H7

AuX.AuX3

210.

212

U=240

UC1^10iU0\*X3

uo2M\*U'0j

Ряд» 1}

220

235

249

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.

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

риодического закона: «...свойства элементов, а потому и свой­ства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периоди­ческой зависимости от их атомного веса»!.

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 свойств[[347]](#footnote-347). В 1870 г. на основе работ И. В. Ав­деева[[348]](#footnote-348) Д. И. Менделеев принял атомную массу бериллия рав­ной 9,4 (вместо 14). Он поместил Ве=9,4 в ряду типических элементов во второй группе между Li = 7 и В = 11.

В 1881 г. Б. Браунер[[349]](#footnote-349) показал, что главные химические и физические свойства бериллия и его соединений составляют периодическую функцию атомной массы Ве = 9,1, а не Ве=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 ВеС12. 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 Be = 9,1»[[350]](#footnote-350).

«Я считаю эту победу взгляда Авдеева имеющей для исто­рии периодического закона не меньшее значение, чем открытие скандия...»[[351]](#footnote-351),— 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. Рос- ко и К. Циммермана. В 1881 г. К. Циммерман определил плот­ность паров иВг4 и иСЦ и полностью подтвердил предсказан­ную Д. И. Менделеевым атомную массу урана (240).

В 1871 г. Д. И. Менделеев изменил атомную массу индия г (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: Ті = 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»[[352]](#footnote-352). 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 Еа. «...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 ввод­ном 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 надеять­ся, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому как открыты следующие за ним индий и таллий»[[353]](#footnote-353).

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 Буабо- дран[[354]](#footnote-354) 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)»[[355]](#footnote-355).

В конце октября 1875 г. с сообщением П. Лекок де Буабод- рана 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 Е1 = 68; его окись будет иметь формулу Е1203.. .»[[356]](#footnote-356). 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»[[357]](#footnote-357). В третьем

**’Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 92.**

1. **Поль Змиль Лекок де Буабодран (1838—1912) — французский химик, один из укрепителей периодического закона, автор многочисленных работ, посвященных изучению минералов с помощью спектрального анализа.**
2. **L е с о q de Boisbaudran P. — Compt. rend., 1875, v. 81, p. 493.**

**‘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 химиц» (1877) впервые в периодической систе­ме химических элементов вместо прежнего «?68» стоит «Ga68». «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 Ьткрытие г. Лекок де Буабодрана»1. Открытие галлия было пер­вым толчком к всеобщему признанию периодического за­кона.

**СКАНДИЙ**

В 1870 г. Д. И. Менделеев предсказывает свойства элемен­та ЕЬ —экабора с атомной массой 44. Удельная масса этого металла должна быть близка к 3,0, его оксид R2O3 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 Sc203.0h писал\«Сле- довательно, 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.

**ГЕРМАНИЙ**

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 Es02 с удельной массой 4,7, соль EsC14; Es будет давать металлоорганические соединения. К от­крытию экасилиция Д. И. Менделеев проявлял повышенный

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. Винклер[[358]](#footnote-358) 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 экаси- лиций, Es = 73, наинизший гомолог олова, стоящий в первом большом периоде между Ga(69,8) и Аз (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»[[359]](#footnote-359).

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»[[360]](#footnote-360).

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»[[361]](#footnote-361).

Кроме экабора, экасилиция и экаалюминия, Д. И. Менделеез оставил свободные места в своей системе для элементов с атом­ной массой 180 (двициркония — аналога титана и циркония)

1. **Клеменс Александр Винклер (1838—1904)—немецкий химик; 1873— 1902 гг. — профессор Горной академии во Фрейберге, один из укрепителей яериодического 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. **Циг. по кн.: Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомисти- же. Неизвестные элементы. М., 1977, с. 94..**

**‘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 1871г. 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.

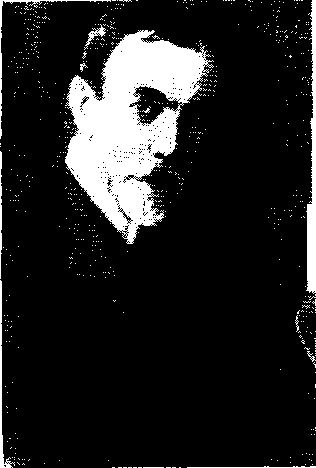
В течение всего каких-нибудь пятнадцати лет все предска­зания русского исследователя исполнились, и на до тех пор пустых местах системы стали новые элементы с заранее точне вычисленными свойствами. Чего же другого можно было те­перь ожидать при дальнейшем развитии науки, как не откры­тия экакадмия и экамарганца, вообще одного из тех экаэле- ментов, которые по атомному весу должны бы были занять места, еще остающиеся пустыми в естественной системе эле­ментов?

Т ем поразительнее подействовало 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

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. Рамзай[[362]](#footnote-362) тща­тельно исследовали атмосфер­ный воздух, результатом чего и было открытие (4 августа 1894 г.) нового, более тяжело­го, чем азот и кислород, газа. Э тот газ оказался химически недеятельным.



В самом начале 1895 г. бы­ла опубликована статья Д. Рэ­лея 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.

В. Рамзай. Казалось бы, почти все дан­

ные 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?

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 .,ког - да 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 186'1 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 £>, и Z)2, характерны­ми для натрия. Все попытки воспроизвести эту линию (позже она была названа линией І)3) в лабораторных условиях и при­писать происхождение указанной линии водороду не привели к успеху, так как в спектре водорода линия D3 не наблюда­лась.

**Вильям Рамзай (1852—1916)—английский химик, с 1880 г. про­фессор Бристольского университета, с 1887 г. — университетского колледжа в Лондоне, лауреат Нобелевской премии (1904).**

1. **См.: Rayleigh D., Ramsay W. Argon: a New Constituent of the Atmosphere. — Phil. Trans., 1895, Ser. A, vol. 186, p. 187.**
2. Д. **И. Менделеев первоначально придерживался мнения, что аргон — это полимеризованный азот N3, так относящийся к обычному азоту N2, как озон О3 относится к обыкновенному кислороду.**

П. Жансен, по-видимому, первым отметил, что протубе­ранцы состоят из газов. Несколько позже В. Райс высказал мысль, что раскаленный газ, излучающий желтую линию Оз, 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 п 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 г)лю5 — Солнце). Длина волны характерной для нового элемента спек­тральной линии, равная 5875,9 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»[[363]](#footnote-363). 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 газц 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»[[364]](#footnote-364).

В. Рамзай считал, что еоли 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.

Первы е опы ты с клевеитом В . Р амзаи 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.Е го молекула, так же как молекула аргона, одноатомна. В 1895 п 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. С итуация 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 попытки 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 форма соединения «элементов»[[365]](#footnote-365). 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 обусловливает 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»[[366]](#footnote-366). 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»[[367]](#footnote-367).

«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»[[368]](#footnote-368). 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 сно­ровок»[[369]](#footnote-369).

В статье «Аргон и его спутники»[[370]](#footnote-370), опубликованной в 1900 г., В. Рамзай и М. Траверс уже определенно заявляли, что инерт-

ные газы образуют в периодической системе группу между га-

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| логенами | и щелочными | | металлами: |  |  |  |  |
| Н | 1 | Не | 4 | L1 | 7 | Be | 9 |
| F | 19 | Ne | 20 | Na | • 23 | Mg | 24 |
| С1 | 35,5 | Аг | 40 | К | 39 | Ca | 40 |
| Вг | 80 | Кг | 82 | Rb | 85 | Sr | 87 |
| I | 127 | Хе | 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 открыть 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 Се, La, Di, потом для Yt, Ег»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-

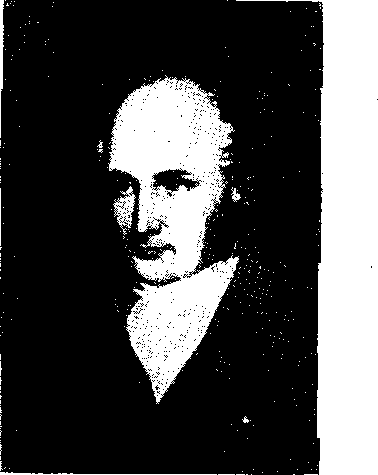
1. **Менделеев** Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 491.
2. Та м же. с. 490.
3. **Менделеев** Д. И. Научный архив, т. 1. Периодический закон. М., 1953, с. 707.

ментов: церий, лантан, тербий, эрбий, дидим[[371]](#footnote-371), а также иттрий, тесно связанный с редкоземельными элементами.

В конце 1885 г. К. Ауэр фон Вельсбах в Вене изобрел газо­калильную лампу, в которой бунзеновское пламя накаливает добела 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 монацитових 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 изготовляться в чистом виде и поступать в продажу килограммами по сравнительно недорогой цене. Это позволило, с одной стороны, изготовлять многие тысячи ауэров- ских сеток, с другой — предоставить химикам ценный материал для дальнейшей разработки химии редкоземельных элементов. К 1901 г. редкоземельные элементы составляли группу из 13 элементов[[372]](#footnote-372).

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 (Се) 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 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 церитовьте ме­таллы, потому что, придав обыкновенной их окиси состав R20[[373]](#footnote-373) или R02, мы получим для их атома вес от 140 до 180»1.

Заполнить эти клетки периоди­ческой системы оказалось весь- д. Праут,

ма трудно.

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 не­малым 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 дидима, определить формулы их высших ок­сидов.

**'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 La=180, но La= 138,3». Синтезировав тетрафторид церия CeF4, 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. Браунер[[374]](#footnote-374) 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 системы[[375]](#footnote-375),

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-

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Атомный | і  Вес атома,  2 объема |  | Вес атома, экспе­ |
| Название | вес, если | Вес атома, считая | риментально опре­ |
| элемента | принять | водорода | кислород за 10 | деленный, считая |
|  | Н=1 | при Н=1 |  | кислород за 10 |
| Водород  Углерод  Азот | 1  6  14 | 1  6  14 | 1,25  7.5  17.5 | 1,32  7,54  17,54 |
| Фосфор | 14 | 14 | 17,5 | 1 7,4 |
| Кислород  Сера | 16  16 | 8  16 | 10  20 | 10  20 |
| Кальций | 20 | 20 | 25 | 25,46 |
| Натрий | 24 | 24 | 30 | 29,1 |
| >1< елезо | 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. Пр аута в 1812 г. Г .Д зви выдвинул идею, что протилом являет ся 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-

**•Праут** В. Об отношении между удельными весами тел в их газо­образном состоянии и весами их атомов, — Успехи химии, 184Q вып. 2— 3 с. 288.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Атомные массы | |
| Название |  |  |
| элемента | по Прауту | по Стасу |
|  | (1816) | (1860) |
| Серебро | 108 | 107, 943 |
| Хлор | 36 | 35,46 |
| Кгышй | 40 . | 39,13 |
| Натрий | 24 | 23,05 |
| Азот | 14 | 14,041 |
| Сера | 16 | 16,037 |

ко подходит к тому, что элементы могут быть образованы из него»[[376]](#footnote-376).

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»[[377]](#footnote-377).

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»[[378]](#footnote-378). 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 її 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. Стас[[379]](#footnote-379) поставил ряд опытов для определе­ния точных атомных масс и показал, что они до и после реак­ции отличаются на число, не превышающее 0 0О2°/о, т. е . лежа - щее за пределами обычных ошибок опыта. Он предложил в 1860 г. перейти от водородного стандарта (т. е. Н=1) к кисло­родному (0=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»[[380]](#footnote-380). 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,

**ВЫражаЮЩИМИ весовые КО- Таблица 11. Атомные массы**

личества, в которых соеди- п0 в- Прауту.1\* Ж- Стасу няются между собою про-v стые 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 при бтижаются 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-

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. **М а р и н ь я к Ж. Комментарий к статье Ж. С. Стаса «Исследования о . взаимных отношениях между атомными весами». — Успехи химии, 1940, т. 9, вып. 2—3, с. 303.**

**\* 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 ко-[[381]](#footnote-381) торого в биологии и геологии были налицо, логически распрост­ранялось 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»[[382]](#footnote-382).

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 Праута[[383]](#footnote-383).

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»[[384]](#footnote-384).

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.**

* **Т а м же, с. 392.**

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» ив 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 ио 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 матери и 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 Крукс[[385]](#footnote-385) произнес речь «О происхождении химических элемен­

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»[[386]](#footnote-386). «...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 смелою; но не думаю, чтобы проверка ее со­стоятельности превышала силы химии»[[387]](#footnote-387). 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 0=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 случаев определить непосредственным опытом... Мариньяк, а особенно Стас значительно подняли точность определений атом­ных весов... Оба исследователя вычисляли свои атомные веса на 0=16»’.

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 0=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 Н = 1,00, двое (С. Канниццаро и К. Фрезениус) предложи­ли Н = 1,00 и одновременно 0=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 узами с Даль- тоновым учением о кратном или атомном составе тел, — писал Д. И. Менделеев, — периодический закон открыл в естествен­ной философии новую область для мышления»[[388]](#footnote-388).

Периодический закон сыграл выдающуюся роль в обоснова­нии и в дальнейшем развитии атомно-молекулярного учения. «Этот закон, — писал известный русский физико-химик Н Н. Бе-

Атомный

**вес**

Атомный

**вес**

Элемент

**Знак**

Элемент

Знак

1. **94**

**143,6**

20

1. **16,000..,**

**191**

1. **206,9**

**106.5**

1. **194,8 225**

**85.5**

**103.0**

**101.7**

1. 120,2

**44.1**

1. **28,4 150,3**

**119.0**

1. **181**

**159.2**

**127.6**

**232.5**

**48.1**

1. **171**

**238.5**

1. **184 128**

**89,0**

**173,0**

**65,4**

**90,6**

**N atrium**

**Niobium**

**Neodymium**

**Neon**

**Nickel**

**Sauerstou**

**Osmium**

**Phosphor**

**Blei**

**Palladium \_ Praseodymium**

**Platin**

**Radium**

**Rubidium**

**Rhodium**

**Ruthenium**

**Schwefel**

**Antimon**

**Skandium**

**Selen**

**Silicium**

**Samarium**

**Zinn**

**Strontium**

**Tantal**

**Terbium**

**Tellur**

**Thor**

**Titan**

**Thallium**

**Thulium**

**Uran**

**Vanadium**

Woliram

**Xenon**

**Yttrium**

Ytterbium

**Zink**

**Zirkonium**

**Na**

**Nb**

**Nd**

**Ne**

**Ni**

О

**Os**

**P**

**Pb**

**Pd**

**Pr**

**Pt**

**Ra**

**Rb**

**Rh**

**Ru**

**S**

**Sb**

**Sc**

**Se**

**Si**

**Sm**

Sn

**Sr**

**Та**

**Tb**

**Те**

**Th**

**Ті**

ТІ

**Ти**

**U**

* W X
* **Yb Zn Zr**

**107,93**

**27,1**

**39.9**

1. **197,2**

11.0

**137.4**

1. **208,0**

**79,96**

12,00

**40.1**

1. **i40,25**

**35,45**

**59.0**

**52.1**

1. **63,6 166 152**

**19.0**

1. **70**

**156**

**72,5**

**1,008**

1. **200,0 115**
2. **126,97**

**39,15**

**81,8**

1. **7,03**

**24,36**

**55.0**

**96.0**

**14.01**

Si! her *Aluminium*

*Argon*

*Arsen*

*Gold*

*Bor*

Baryum

**Beryllium**

**Wismut**

**Brom**

**Kohlenstoff**

**Ca Ici’um**

**Kadmium**

*Cerium*

*Chior*

*Kobalt*

*Chrom*

*Casium*

*Kupfer*

*Erbium*

*Europium*

*Fluor*

*Eisen*

*Gallium*

*Gadolinium*

*Germanium*

**Wassersfoff**

*Helium*

*Quecksilber*

*Indium*

*Iridium*

lod

*Kalium*

**Krypton**

*Lanthan*

*Lithium*

**Magnesium**

**Mangaa**

Molybdan

Stickstoff

**Ag**

**А1**

**Аг**

**As**

**Au**

**В**

**Ва**

**Be**

**Ві**

Вг

С

Са

**Cd**

Се

С1

Со

Сг

**Cs**

Си

**Ег**

**Ей**

**F**

**Fe**

**Ga**

**Gd**

**Ge**

**H**

**He**

**Hg**

**In**

Ir

1

К

**Kr**

**La**

**Li**

**Mg**

**Mn**

Mo

**N**

линованную в восьмом издании учебника «Основы химии» (1906), Д. И. Менделеев рключил 71 элемент. Эта таблица под­водила игог 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 прило­жимость периодического закона, при отсутствии понимания его причины, есть один из указателей того, что он очень нов и глубоко проникает в природу химических явлений»[[389]](#footnote-389), — 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 изменяемость 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. **Т а м ж е, с. 218.**
3. **Менделеев Д. И. Периодический закон. Дополнительные материа­лы. Классики науки. М., 1960, с. 384,**

кетов, — укрепил наши воззрения на атомистическое учение и из области гипотетического существования сделал химические элементарные атомы настоящей реальностью»1. 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, опуб-

**1 Вант-Гофф Я. Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке. — ЖРФХО, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, с. 166.**

ЧАСТЬ V ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П

роцесс 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. работала 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

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 Де- виля по термической диссоциации соединений изучение процес­сов и способов их осуществления выдвинулось на первый план. Развитие этого направления исследований привело к созданию химической статики 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., 3. 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. Гофман[[390]](#footnote-390) 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.

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 C2Hs0H-3H20. 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»[[391]](#footnote-391).

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. Оя 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:

S03 + H20 = HnS04 , S03 + 2H20 = H2S04-H20,

S03 + 7H20 = H2S(V6H20, S03 + 151H20 = H2S04- Henze)

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

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 dsjdp (отноше­ние приращений плотности ds к соответствующим приращениям dp процентного содержания S03 в растворе) в зависимости от состава раствора. Этот анализ привел ученого к заключешда, 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 Менделеева[[392]](#footnote-392). Д. И . Менделеев не раз отмечал, что его теория растворов не является полной и закон­ченной. Свои работы он рассматривал «как этапы дорогц ве­дущей к выяснению теории растворения в свете представлений Дальтона вместе с современными представлениями, принимаю­щими во внимание диссоциацию и динамическое равновесие молекул»[[393]](#footnote-393). «Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: физической и химической, и в растворах виднее, чем где-либо, насколько эти стороны естествознания сближены между собою»[[394]](#footnote-394).

ОСМОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВАНТ-ГОФФА

В 1886 г. Я. Ванг-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»[[395]](#footnote-395), который как раз в это время занимался опытами над явлениями осмоса. Он посоветовал Я. Ванг-Гоффу ознакомиться с исследованиями немецкого ученого В. Пфеффе- ра[[396]](#footnote-396).

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 з растворах различной концентрации, показал, что в клегках 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. ПфефферОхМ 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 стенку и та'ким 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 Пфеффера для раствора трост­никового сахара в воде (1 моль сахара на один литр воды), Вант-Гофф заметил, что давление Р соответствует тому дав­лению, которое произвел бы 1 моль газа, сжатого в объеме Ѵ= \ л. Отсюда Вант-Гофф заключил, что постоянная R долж­на быть постоянной газового закона РѴ=ЯТ, 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 и х 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 отметид 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»[[397]](#footnote-397).

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

экспериментальными данными Ф. М. Рауля[[398]](#footnote-398) 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°. 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 пар[[399]](#footnote-399).

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= М/р= К, 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 К, 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 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 и.х 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:

( = 0,02 r/W,

где t — понижение температуры замерзания раствора, содержа­щего на 100 молекул растворителя одну молекулу растворен­ного вещества; Т — 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 встретилась 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-

**Пфеффер, де Фриз \_ 846 Т**

**Вант-Гофф- Эйкман 0,02 Р**

*W*

t

**Бекман — Аррениуо 0,02** **7[[400]](#footnote-400)**

*W*

1

**Через повышение температуры за­мерзания**

. I

**Через понижение давления пара**

t

**Через изо­тонию**

**t**

**Определение молекулярной массы в растворах**

**Приложение к растворам (Вант-Гофф)** f

пе принадлежат те вещества, разведенные растворы которых бу- дут 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 РѴ= = RT коэффициент t(i>l) для упомянутых исключений, не придавая, однако, ему значения иного, кроме эмпирического коэффициента.

«На основании этого, — писал ученый, — мы можем напи­сать наше уравнение как

ч"'; *PV=iRT,*

где R имеет прежнее значение (845,05), а і представляет вели­чину, близкую к единице и зависящую от природы вещества, к которому уравнение относится»[[401]](#footnote-401).

Я. Вант-Гофф показал, что г = 5,6-тД, где т — молекулярная масса вещества; А — величина, на которую присутствие веще­ства (1 : 100) уменьшает давление водяного пара. Величина і равна также молекулярному понижению температуры замерза­ния, деленному на 18,5. Коэффициент і 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»[[402]](#footnote-402).

Аналогичная проблема возникла и в процессе развития моле­кулярной теории, которая, как мы знаем, была успешно преодо­лена. Речь идет об отклонениях от закона Авогадро некоторых

веществ, которые при измерении давали плотность паров мень­шую, чем следовало по теории. Причина этому была найдена — оказалось, что такие соли, как NH4C1, 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

**Рауль**

**у m =0,01 М** t

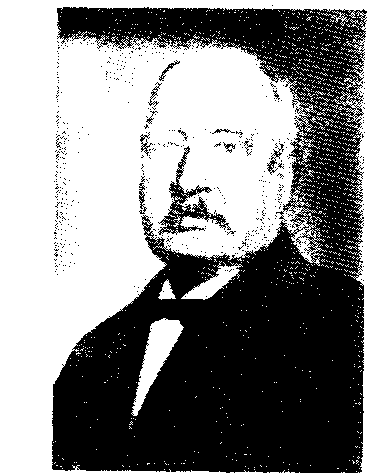
**Правило Авогадро — Вант-Гоффа**

**Через повышение температуры кипе­ния**

**Приложение к газам (Авогадро)**

**Законы Бойля и Гей-Люссака для осмотического давления t**

**I**



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

С. Аррениус. происходит с молекулой элект­

ролита в растворе? Молодой 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...

Соль расщепляется полностью, когда количество воды в раство­ре бесконечно велико»[[403]](#footnote-403).

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 одни 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) встретилась 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 і — чис­ло, большее 1 для электролитов:

*PV = iRT*

Объяснить происхождение этого коэффициента Я. Вант-Гофф не смог. С. Аррениус был первым, кто понял, что коэффициент і — это коэффициент диссоциации электролита на ионы[[404]](#footnote-404).

«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»[[405]](#footnote-405).

В письме к Я. Вант-Гоффу от 30 марта 1887 г. С. Аррениус писал: «Обе теории находятся еще в самом начале своего раз­

вития, и я надеюсь живейшим образом, что в ближайшем буду­щем между обеими областями будет перекинут не один, а не­сколько мостов»[[406]](#footnote-406). 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»[[407]](#footnote-407), 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 аѵ может быть количест­венно определена по формуле:

ау= рѵ/цоо,

где рѵ представляет собой молекулярную (или эквивалентную) электропроводность при данной концентрации, а цоо является конечным значением, к которому электропроводность асимпто­тически приближается при возрастании разбавления. Далее при­водится формула для изотонического коэффициента г[[408]](#footnote-408):

*і=1 + (п*—1)а,

где п означает число ионов, на которое распадается молекула электролита. С. Аррениус показал, что коэффициент і 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 і можно было методом криоскопии: г = 7/18,5, измерением электропроводности: і=1 +(п—\)а и по осмотичес­кому давлению. С. Аррениус, а затем Я. Вант-Гофф вычислили для многих электролитов і из значений понижения точки замер­зания их водных растворов, а — из электропроводности. Доста­точно просмотреть таблицу, приведенную С. Аррениусом в статье 1887 г., чтобы убедиться в совпадении величины іІ(р (криоскопической) с величиной іэл (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. **Arrhenius S. Tiber die Dissociation in der Wassergelosten 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 замерзания раствора к тому значению, которое имелось бы в том случае, если бы не происходило никакого распада на ионы.**

Объяснение причин кислотно-основных ' свойств веществ

Г осподстзующая

теория

Годы

**1697— 1777**

**1789— 1816**

**Флогистонная теория Шталя**

**Кислородная теория Лавуазье**

**Признак кислоты — ее сродство к флогис­тону. Образование кислоты сопровождается потерей флогистона**

**Кислород является единственным кислото­образующим элементом. Он входит в состав всех кислот и определяет их кислотные свой ства**

**1818— 1834**

**Электрохими­ческая теория Берцелиуса**

**Кислотные свойства обусловлены не кисло­родом, а теми элементами, с которыми он соединен. Соединения кислорода с металла - ми — основания; соединения кислорода с не­металлами — кислоты. Кислоты — вещества электроотрицательного характера; основания электроположительны; например, оксид ка­лия электроположителен, оксид серы электро отрицателен:**

**KO++SO- сУльФат з 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:**

**1887**

**НС1 + NaOH^NaCl + Н20**

**Теория электро­литической диссо циации Аррениуса**

**Носителем кислотных свойств является ка - тион водорода, а носителем основных свойств — анион гидроксогруппы. Нейтрализа­ция состоит в соединении этих ионов:**

Н+ + 0Н“^Н2021

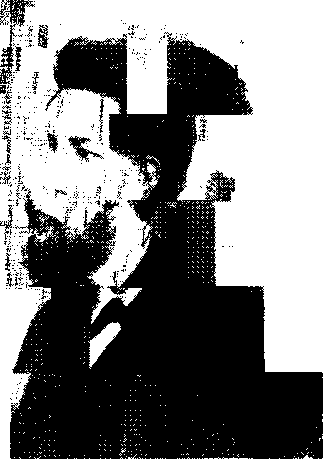
**Концентрация водородных ионов — количе­ственная мера кислотности; щелочность среды определяется концентрацией гидроксид-ионов2**

Это заключение дало возможность С. Аррениусу3 удачно объяс­нить термохимическую парадоксальность одинакового теплового эффекта нейтрализации сильных кислот сильными основаниями (закон термонейтральности Гесса). Таблица позволяет про-

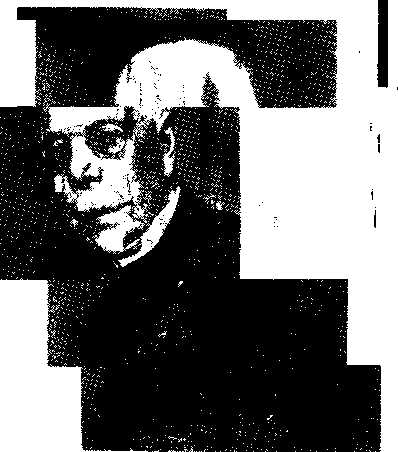
следить, как менялись пред­ставления о кислотах и видо- где

IBS!\* Г

***В. Оствальд.***



***В. Нернст.***



изменялись объяснения причин шслотно-основных свойств с конца XVII до конца XIX в.

После 1887 г. многочислен­ные исследования С. Аррениу­са, .„В, Оствальда, Н. Нериста,

РІ М. Леблана и других ученых Ч¥е только подтвердили спра- .

ведливость 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 1888г. 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:

*RT С*

Е= In —,

п с

1. **Вильгельм Оствальд (1853—1932) родился в Риге, окончил Дерит- ский 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 ио катализу В. Оствальду присуждена Нобелевская премия (1909).**
2. **Вальтер Фридрих Нернст (1864—1941) — немецкий фиэико-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).**

зов

R газовая —постоянная1

— м начентность связанного иона- С — постоянная харак­терная для каждого электрода; с — концентрация ионов Это уравнение применялось с успе­хом в течение длительного вре­мени.

Согласно осмотической тео­рии образования тока кргда концентрация ионов металла (электрода) выше,чем их кон центрация в раствооеі ионг»

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 электри-

•

ческне слои, заряд которых тормозит осаждение ионов или растворение данного металла.

В последующих своих работах

В. Нернст установил, что если электролит состоит из многовалентных ионов состава AmBn, то уравнение для произведения растворимости будет выражаться так:

ambn = const,

где а и b — концентрации ионов А и В 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 па- m перед 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-

**Оствальд В. Аналитическая химия. СПб., 1911, с. 98—99.**

нечно большого разбавления. Если цу — электропроводность при разведении V и Цоо — электропроводность при бесконечно большом разведении, т. е. предельная электропроводность, то Ру/Роо = ос — диссоциированная доля электролита, и/Ѵ — кон­центрация ионов, (1—а)Ѵ — концентрация недиссоциирован- ного электролита. Используя эти величины, В. Оствальд в 1888 г. вывел уравнение:

■> 2

а и Нѵ ^

-т:—ггГ=«. или ! = л,

(1— а)Ѵ 2

flgo (Цоо — Цѵ)Ѵ

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 ос; величина К остается постоянной; она не зависит от раз­ведения и, следовательно, от концентрации и потому является постоянной. Чем больше к, 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 ра ботах по аналитической химии обычно сообщали, что в растворе содер­жится столько-то процентов NaCl, K2S04, Na2C03, NH4N03,

CaS04 и др.[[409]](#footnote-409). 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 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 ДИССОЦИАЦИИ**

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 пр ироду растворов. Это привело к изучению ряда новых во­прос ов, 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-та- ки 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 нѳвые 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?» ЕІ когда В. Оствальд ответил утвердительно, то «Клеве бросил на него взгляд, выражающий искреннее сомнение в его хими­ческой разумности».

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 С1”), 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 N03\_, S042- и др., которые в свободном состоянии без электрического за­ряда неизвестны.

Оставалось, однако, неясным, какие причины обусловливают 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, и бо 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 ноны в водном растворе, считалась в основе ложной. Поэтому большая часть нападок была направлена именно на этот пункт. Мне приходилось писать одно возражение за другим»[[410]](#footnote-410).

Увлеченный успехами теории электролитической диссоциацииѵ С Аррениус не понял и не желал слушать возражений против

некоторых существенных недо- Татков его теории. озйожно, что желание уберечь свою тео­рию от нападок и необход мость серьезных изменений не­которых основных ее предпосы- • лок помешали С. Аррениусу правильно оценить рациональ- іые стороны учения Менделее- Так или иначе, но сам Ар­рениус адлгое время думал, уто аномалии и противоречия бу­дут преодолены в рамках са­мой теории электролитический

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 Кистяковскому 1 как стороннику этой теории.

***В. А. Кистяковский.***



**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.**

В. 1Ш исі^ковскии согласился сд елать доклад хотя ясно понимал, что ему будет нелегко выступатр>адеавторитетными русскими химиками, которые в своей основной масйе ніліро тивниками теории электролитической диссоциации.

Всвоем докладе В A fe тяковский отметил что теория электролитической диссоциации представляет шаг вперед по пу- . тч введения количественных методов в химию. По его мнению, гипотеза свободных ионов не только не противоречит, как об том говорят его противники, существующим основным прин­ципам физики ро раоборот, 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

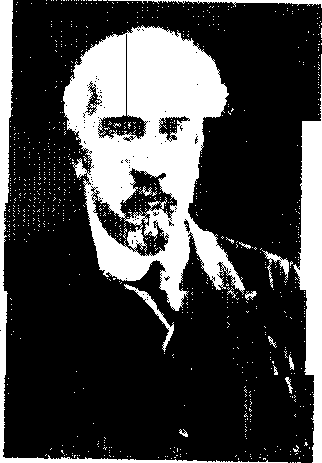
этой теории в свете учения о диэлектрической постоянной и ассоциации молекул связаны с химизмом. Поэтому и химизм может служить для качественного объяснения свойств раство­ров. Удастся ли полностью связать между собой эти зависи­мости, т. е. химическое усложнение частиц привести в связь с теорией электролитической 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 количественна я 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 свять 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 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.**

I



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.

1. 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. Каблукова[[411]](#footnote-411) «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

1. 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 элекг- 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, изобутило- вый, 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 НС1 в изоамильном спирте»1.

Эти экспериментальные дан­ные противоречили положе- И. А. Каблуков.

нию, установленному Ф. Коль-

раушем, С. Аррениусом, В. Оствальдом, о том, что молекуляр­ная электропроводность увеличивается с разведением раствора.

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»[[412]](#footnote-412).

Начиная с 1890 г. Д. П. Коновалов[[413]](#footnote-413) провел систематическое

экспериментальное исследование, направленное на доказатель­ство химизма в растворах. Стремясь выяснить причины возник­новения электропроводности растворов, он систематически стал изучать двойные системы, образованные ароматическими амина­ми н жирными кислотами (анилин, метиланилин, о-толуидин, дяметиланилин 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, сольвоэлектро- лит (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. Меншуткин[[414]](#footnote-414) 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

переходе пз 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 вернутся к своему первоначальному состоянию, и, обратно, 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.

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.**

После Лавуазье и Лапласа термохимическими исследования­ми занимались в Англин Румфорд, Дэви и Дальтон, а во Фран­ции— Дюлонг и Депре. 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 эксне- Іігікентальные 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 сгорйния 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 приступит 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 Гихтера 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

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 термонейтральнос­ти. Если смешать «два раствора нейтральных солей, имеющих одинаковую температуру и образующих при обменном раз­ложении дзе 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 термонейтральными». Закон Гесса о термонейт­ральности 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» 320 рые совершают при исследовании тепловых связей, происхо­дит в конечном счете от забвения этого принципа»[[415]](#footnote-415).

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, н 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 Копенгагене[[416]](#footnote-416). 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 концеп­ции[[417]](#footnote-417). 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 1881г. 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.

Хотя и менее многочисленными, но весьма обширными бы­ли труды Томсена, обобщившего результаты своих исследова­ний в четырехтомной монографии[[418]](#footnote-418). 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. Бьер- рум, 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»[[419]](#footnote-419).

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. no 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), по- 'священные 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 выделе\* ние 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»[[420]](#footnote-420).

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»[[421]](#footnote-421).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

В 1884 г. появились знаменитые «Очерки по химической ди­намике» Я- Вант-Гоффа, в которых был сделан существенный шаг вперед в обосновании и установлении границ приложи­мости 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-В ант-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»[[422]](#footnote-422).

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 (А) 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 ко­личеству 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-Гсфф особо отметил, что вплоть до точки перехода сохраняется идентичность знаков обеих величин — А п 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 термохимия 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 термошімик 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»[[423]](#footnote-423).

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»[[424]](#footnote-424). 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»[[425]](#footnote-425). 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, 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 нз 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°С) и при температуре плавле­ния серебра (950°С).

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 Н.— Pogg. Ann., 1851, Bd. 82, S. 545.**
2. **Анри Этьен Сен т-Кл ер Девиль (1818—1881) — французский химик, с 1851 г. профессор Высшей Нормальной школы в Париже, член Парижской Академии наук (1861). Разработал первый промышленный способ получении алюминия (1854). Предложил новый метод плавки и очистки платины. Про­извел синтез различных минералов, В 1869 г. избран членом-корреспондептом Петербургской Академии наук.**

друга. А. Сент-Клер Девиль доказал, что некоторые соеди­нения, даже самые устойчивые, іегко диссоциируют при выс - о ких температурах (1200 — 1500°С). При этом устанавти- вается химическое равновесие, которым можно управлять, из­меняя температуру и давление.

***А. Э. Сент-Клер Девиль.***



А .Сент-Клер Девиль пред­ложил метод «закаливания» химических реакций. Оказа­лось, что если очень быстро ох­ладить какую-либо систему, в которой установилось состоя­ние равновесия при высокой Температуре, то эта система к ак бы застывает в том состоя­нии, в каком застало ее резкое охлаждение. Этот метод «хо­лодно-горячей трубки» заклю­чался в следующем. Через на­гретую до высокой температу­ры фарфоровую трубку мед­ленно 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;

N2+Oa4\*2NO

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 Девиля, 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»[[426]](#footnote-426).

Исследования А. Сент-Клер Девиля по диссоциации, как справедливо отметилН .Н .Бекетов1 .составляют не только «ис­торическую эпоху в разв итии химии? но и «поворот в направ­лении изучения химии С этих пор началось опять (почти забро­шенное) изучение химических явлений (вместо почти исклю­чительного изучения состава и строения соединений), т. е. изу­чение статической химии пошло рядом с изучением химии ди­намической»[[427]](#footnote-427). Работы Сент-Клер Девиля приковали внимание ученых к изучению явлений диссоциации.

В 1859—1865 гг.Н .Н .Б екетов, изучая зансимост’оявлений вытеснения одних элементов другими от вйшних физических, условий (температура, давление и т. д. О на примере реакции вытеснения водородом металлов из растворов их солей пока­зал, что «это действие водород а зависит от давления газа и кре­пости металлического раствора, или, другими словами, охи - мической массы восстанавливаемого тела»[[428]](#footnote-428). О н установил, что «химическое действие газов зависит от давления и, смотря по величине давления, может даже совершаться в обратном на­правлении»[[429]](#footnote-429). 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-Жи- ля «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. Дебре[[430]](#footnote-430) пришел к следующему обобщению: давление газооб­разной составной части или составных частей, полученных в

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:

СаС03=Са0+С02.

давление диссоциации зависит только от температуры, но не от количества присутствующих веществ. Он нашел, что при 610°С давление оксида С02 над известняком СаС03 поднимается до 48 мм и увеличивается затем с возрастающей скоростью, пока, наконец, при 910°С не достигает атмосферного. При этой темпе­ратуре углекислый газ как бы «выкипает» из известняка. Этот вывод имел важное практическое значение. При обжигании известняка температуру желательно доводить до 910°С, 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:py = q:qx*

Оказалось, что пропорциональность эта верна тогда, когда в формулу вводят коэффициенты, названные, по предложению Р. Бунзена, показателями химического сродства:

*kp : kipi = q : qx*

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. Бертло и Пеан де Сен-Жиля, а также •собственные результаты, опираясь на принятое в 60-х годах XIX в. механическое толкование природы сил «сродства», К. Гульдберг[[431]](#footnote-431) и П. Вааге[[432]](#footnote-432) 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:

РіЯІРЯі= k/ki —ki В этой формуле р, <7, р\, q\ — величины активных масс четы­рех веществ равновесной системы, a k и k\ — коэффициенты

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 монограф ии К . Г ульДэ ерга и П . В ааге «Исследования сил химического сродства» (1867) было показа­но, что химические реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлении. «Сила, вызывающая образование А и В, возрастает пропорционально коэффициенту сродства для реак­ции А+В = А' + В/, но, сверх того, она зависит от масс А и В. Мы вывели из наших опытов, что сила пропорциональна про­изведению действующих масс двух тел А и В. Обозначив дей­ствующие массы тел А и В через р и q и коэффициент сродства через k, получим, что сила равна kjpq»'.

«Силы» прямой и обратной реакций уравновешиваются,, 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 хими ков на ветвь химии, кото­рой, несомненно, слишком пренебрега ли с самого начала нынеш­

него столетия»[[433]](#footnote-433). В 1879 г. появилась статья К. Гульдберга и П. Вааге «О химическом сродстве»[[434]](#footnote-434), в которой дано молеку­лярно-кинетическое объяснение химических реакций и равно­весий вместо представлений о действии статических «сил». Для объяснения равновесия противоположных реакций

А + В = А/+В/ и Ах+В'=А+В

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 А' и В', но и обратное образование А и В. Если в единицу времени об­разуются равные количества каждой из этих пар, существует равновесие»[[435]](#footnote-435). 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 С.** М., **Waage Р. СГЬег** die cheraische **Affinitat.— J. prakt. Chem., 1879, Bd. 19, S. 69—114.**
3. **T а и же, S. 25.**

жєно трудами А. Вильямсона и P. Клаузиуса1. «...Состояние равновесия не есть состояние покоя... но такое состояние, при котором (в случае испарения жидкости. — 10. 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 изменении 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. Клаузис, Д. К. Максвелл[[436]](#footnote-436) и Л. Больц­ман[[437]](#footnote-437) 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

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»[[438]](#footnote-438). 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»[[439]](#footnote-439). 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»[[440]](#footnote-440). Эти представления, как мы знаем, он распространил в 70—80-х годах на обширную область раство- ров.

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 п и максимальным числом фаз т равно­весных систем Д. Гиббс выразил в правиле фаз:

т + 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 явлении. Эго позволило о бьединить 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 Ныо-Хейвене (штат Коннектикут), с 1871 г. профес­сор математики в Йельском университете, автор классических трудов по хи­мической термодинамике и статистической механике.**

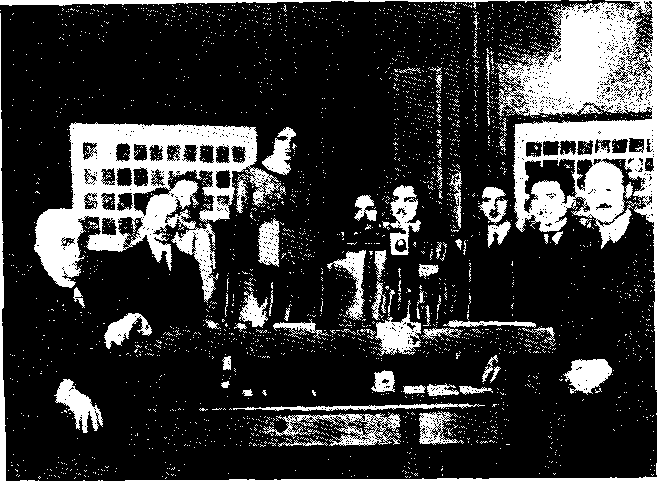


строении веществ, слагающих систему.

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. Розебом[[441]](#footnote-441) вместе со своими Д. В. Гиббс. учениками показал на ряде ра­

бот 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 Шателье[[442]](#footnote-442) 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



***А. Ле Шателье* (первый слева) *со своими учениками.***

исследованиях. Правило фаз открыло большие возможности исследования солевых равновесий, нахождения границ сущест­вования солен 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

связанное с самим ходом реакции. (Это состояние равновесия он изображал общепринятым теперь символом ч=ь.) 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 \ 884 г. Я. Вант-Гофф в своей работе «Этюды по хими­ческой динамике» вывел термодинамическую формулу:

din *K/dT=q/RT*[[443]](#footnote-443)

для константы равновесия К (q— тепловой эффект). Подстав­ляя вместо К отношение констант скоростей прямой и обратной реакций K=k\lki, он получил:

d 1пй| d \nki q

*~df 7Г~= RT[[444]](#footnote-444)*

«Согласно принципам термодинамики, две величины k\ и h% (константы скорости прямой и обратной реакций. — Ю, С.\ должны удовлетворять следующему соотношению:

d 1п&1 d \nk2 q

*~Ит~~~ If*

где q — тепловой эффект; T—абсолютная температура. Это уравнение, писал далее Я. Вант-Гофф,— не устанавливает ис­комого соотношения между значением температуры и значени­ем К, но оно показывает, что это соотношение будет иметь следующий вид:

d In k А , „ і

df ==ТГ'+ •

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.

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»[[445]](#footnote-445). 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 Ша- телье, 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 Гульдбер- гом, 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.

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-моле- кулярном основании, и учение о фазах — на основании термоди­намики»[[446]](#footnote-446).

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 превращения[[447]](#footnote-447). 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 илодов должно ждать от разработки сведений о диссо­циации, влиянии масс, равновесиях и скоростях реакций»[[448]](#footnote-448).

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:

С12Н22О11 + Н2О—>-2СбНігОб

Если обозначить количество инвертированного сахара в еди­ницу времени dt через dZ, то отношение dZ к dt выразится формулой:

где dZ/dt — изменение количества сахара dZ за время dt (ско­рость процесса), С — среднее количество сахара, которое под­верглось инверсии в течение бесконечно малого промежутка времени dt под действием каждой имеющейся единицы концент­рации катализирующей кислоты, Z и 5 — 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 J1. 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:

С2Н5ОН + H2S04 ^C2H5S04H,

C2H5S04H + C2HsOH->C2H5OC2H5 + H2S04

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»[[449]](#footnote-449). Понятие времени хими­ческой реакции связывалось с ее динамической моделью, т. е. со «степенью и видом движения» атомов.

В последующих работах Л. Пфаундлера (1867), А. Горстма- на (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 реакции[[450]](#footnote-450), которые протекают значительно медленнее, чем неорганические.

В 1862 г. М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиль установили1 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:

dx j х

где dx/dt — скорость реакции; К—постоянная, которая зависит от природы кислоты, спирта и от температуры эксперимента-, х—количество прореагировавших кислот или спирта; I — 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 Сеи-Жиля, Н. А. Меншуткин начиная с 1877 г. значительно расширил круг ис­следуемых спиртов и кислот. Циклом работ Н. А. Меншутки- на 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 II. 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 тре­тичных 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 эте- рификационных 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»[[451]](#footnote-451). Отмечая в «Основах химии» (1889) работы

1. А. Меншуткина, Д. И. Менделеев писал: «Изучение эфири- зации 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»[[452]](#footnote-452).

Я. Г. Вант-Гофф, тщательно проанализировав данные ра­бот И. 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»[[453]](#footnote-453).

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»[[454]](#footnote-454). 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. Всвя- 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:

NHa — СН2 — (СН2)„ — СН2 — СНз

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 у бйдил 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 Р молекул одного вещества реагирует с Q молекулами другого и объем реакционной сис­темы V, то скорость реакции выражается уравнением dcjdt = С (PQ/V), где С — 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

вехи, отмечают главный путь развития человеческого знания... Это одна из наиболее программных, наиболее содержательных классических книг... наметившая путь развития химической ки­нетики»[[455]](#footnote-455). 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 К «количество, превращаю­щееся за одну минуту при концентрации, равной единице»[[456]](#footnote-456), Я. Вант-Гофф привел общую формулу скорости «нормальной» реакции:

где К — постоянная скорости реакции; с — концентрация реа­гентов (п — 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»[[457]](#footnote-457).

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.

После выхода в свет «Этюдов» химическая кинетика пре\* вращается из методи 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 Т: k = Ae ^RT , где k — кон­станта скорости реакции, а Е — 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 и оследнего 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-



растворителей ) еского npe- O в

мн|еские процессы нельзя о ДЄА|фЬ от среды, в которой дк зТменяя один ь другим, Н. А. уткин установил, что ско еакции образова 'ожения эфиров, амидов кислот сильно изменя- Оетёя. со енно ярбо это показано на примере

f Пр(1т;

ь t расті ’ ! ЛѴ

***Н. А. Меншуткин.***



1 "

Чти нов,

В

1

*Ж*

о

кции 'етра -

образования йодистого этиламмония из йодистого эти - ла и триэтиламнна в бензино­вом спирте и в гексане:

N (С2Н5)з -f" С2Н5І—\*■

-\*[N(C2H5)4]I

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 . К истя- ковский3 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-

I

**1 Меншуткин Н. А. О скоростях образования уксусных эфиров одно­атомных спиртов. — ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 9, с. 642.**

**\* Нернст В. Теоретическая химия. СПб., 1904, с. 470. 1 8 См;. Кистяковский В. А. Химическое превращение в однородной среде при постоянной температуре. СПб., 1896.**

А Кистяковский впервые применительно R реакциям ти па Ач^В дал уравнение

*dx/dt=k* 1 *(а —х) — k2x,*

где а — начальная концентрация- k\ и Н2 — постоянные скорос- 'теи реакцАі В->- Ві А-»- .

По словам В. Нернста, справедливость этого уравнения «была подтверждена В. А. Кистяковским на большом числе опытов, причем, что особенно важно, оказалось, что сумма ki + ki имеет одно и то же значение, исследуется ли о бразо- вание 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 углеводородов, последовательное образование пер вичных, 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 0 = 0 частично диссоциирует под влиянием свободной энергии окисляющего вещества и вступает в реакцию в виде группы

* О—О—.

2. Все способные к окислению вещества, независимо от их химической природы, присоединяют к себе такие группы

* О—О—, образуя первоначально перекиси

/°

R' -О —О -R" ши R" / I

4 О

рость сложного химичеИого процесса как сумму скоростей отдельных элементарных {Якций, В. А. Кистяковский пока- ения. н показал, что хи- агл, что в большинстве случаев кинетическое уравнение слож­

ного процесса представляет собой один из частных случаев общего уравнения:

*dxldt = k + 'Bx+Cx'1*

3. Образующиеся таким образом перекиси содержат поло­вину присоединенного кислорода в слабосвязанном активном

состоянии и поэтому легко уступают его другим веществам, т. е. действуют как более или менее сильные окислители»[[458]](#footnote-458). 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 углеводородов, металлов и т. п.).

Таким образом, в результате работ Н. А. Меншуткина, А. Н. Баха и несколько позднее Н. А. Шилова, М. Боденштей- на (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, нисколько 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 селитры[[459]](#footnote-459). Многие ученые в то время думали, что се­литра необходима для окисления серы: она отдает весь свой кислород и превращает серу в S03. Однако Н. Клеман и Ш. Дезорм показали, что если предположить, что весь кисло­род селитры идет на окисление сернистой кислоты в серную (т. е. S02 в S03), то оказывается, что кислорода далеко не достаточно, ибо количество кислорода, заключающееся в той порции селитры, которая употребляется при камерном процес­сах А. Н. Химизм дыхательных процессов. — ЖРФХО, 1912, т. 44, вып. 2, отд. II, с. 62.

**2 В 1746—1766 гг. н Англии и Франции были созданы первые заводы для получения серной кислоты камерным способом. В России первый серно­кислотный завод был построен в 1805 г.**

се, составляет всего лишь 0,1 количества кислорода, необхо­димого для превращения сернистой кислоты в серную.

Н. Клеман и III. 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. Кирхгоф’ 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 беспрерывной 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 медлительно 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,

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 при­ходным для гидролиза. При этом он обнаружил, что в пшенич­ной муке содержится «клейкозатое 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 биокаталитичсская 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- 352 тины). Эта реакция легла в основу контактного способа по­лучения серной кислоты (английский патент П. Филлипса, 1831).

**ПЕРВЫЕ ОБОБЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ**

К 30м 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 кислоты[[460]](#footnote-460), 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 объедин ил в одну группу явлений большин­ство известных к тому в ремени каталитических реакций-, обра­зование и разложение эфиров, гидролиз крахмала кислотами, химические реакции на металлах, брожение сахаров, разложе­ние с помощью серкой 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,

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»[[461]](#footnote-461). 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- Берцелиус[[462]](#footnote-462) написал одну «из тех ге­ниальных сводок, в которых обыкновенно подводились под одну общую точку зрения разбросанные отдельные факты и вводились в науку новые понятия»[[463]](#footnote-463). 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»[[464]](#footnote-464). 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 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. Однащ 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»'.

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 оц указывал на жизненно важную роль

1. **М итташ, Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934,** с. **69.**
2. Там же.
3. **Т а м же, с. 69—70.**

**'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»[[465]](#footnote-465). 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 (ка­талитической. — Ю. С.) невыгодно для развития науки, так

как оно, по-видимо.му, 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, встречает против­ников СреЦИ еСТеСТВОИСПЫтатеЛеЙ, В ОСОбе.ЧНОСТИ В Либихе И ЄГО' школе, которые утверждают, что принятие ЭТОЙ СИЛЫ СВОДИТСЯ к тому, чтобы объяснить одно неизвестное другим неизвестным. Но это совсем не так. іЧы проследили эту си лу всесторонне, от неорганической природы , от действия плат ииы 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 сахф , масю 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»[[466]](#footnote-466).

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 ,каіч«тета спо - собны только одним своим присутствием, а не своим сродст-

вом пробуждать дремлеющие сродства». Эта «бескорыстная» помощь катализатора как раз и вызывала самое большое не­доумение.

**ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА 10. 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 соприкоснове- ,

ние то же самое состояние некоторым другим веществам. «При разложении перекиси водорода,— отмечал Ю. Либих,— в при­сутствии, например, окиси серебра движение элементов в пер- '

вой передается элементам последней, вследствие чего окись ;

серебра и распадается на серебро и кислород...»[[467]](#footnote-467).

Каталитическое разложение химических соединений убедило 1

ученого в том, что очень часто «одно трение, сотрясение, ВО- I

обще механическое нарушение равновесия или недеятельности '

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 МО- і

жет быть никакого сомнения, что оно, находясь в состоянии 1

химического изменения, может передать химическое движение другим веществам, находящимся с ним в соприкосновении.

Согласно либпховской гипотезе молекулярных ударов, ка­тализатор передает свои колебания реагирующему веществу. і

Ю. Либих видел общую причину катализа в повышении актив­ности реагентов. Он различал химические соединения, неодина­ковые по своей прочности. Устойчивые тела разлагаются иод 1

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 ни- какого 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 і

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 дрояЪкей 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 обуслов­ливает 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, происходящих 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. X. Шенбайн1 развил новую обобщающую теорию- каталитических явлений и изложил ее в статье «Химические контактные действия». После работ Я- Берцелиуса 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. X. 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

должна вызвать догадку, что она зависит от одной и той же причини»[[468]](#footnote-468). Ученый развил положение о том, что -образование конечных продуктов реакции, как правило, предшествует воз­никновение промежуточного продукта или их серии. Реакция, как говорил X. Шеибайн, 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 обусловливается 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»[[469]](#footnote-469). 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.

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.**

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 недеятельном состоянии. Раз­лагающее 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 ио 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»[[470]](#footnote-470).

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 скоростей 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»! 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 тога «что при катализе дело за­ключается в вопросах химической кинетики». В. Оствальд счи­тал необходимым перевести решения вопросов катализа на 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. Тамман[[471]](#footnote-471) 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»[[472]](#footnote-472).

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. Бухнер[[473]](#footnote-473) 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

О

бщий 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 важну ю 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 теплоемкостей, 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, посколь­**ку** 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

**364** 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 вешеств. 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.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Предисловие , і . ...... З**

ЧАСТЬ 1

**СТАНОВЛЕНИЕ ХИМИИ КАК НАУКИ**

Глава I. **Химические знания в древности и в средние века а , , . 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 . . а 26**

Общая характеристика состояния науки в XVII **в. ....** ■ —

Роберт Бойль и его книга «Химик-скептик» **30**

Глава III. **Учение о флогистоне , . . а 38**

Изучение причин изменения массы **веществ при их обжиге .** • —

Опыты М. В. Ломоносова .. • 44

Возникновение учения о флогистоне I . . . 45

Учение Шталя 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

**Г**лава VI. **Открытие стехиометрических законов 102**

Исследования И. Б. Рихтера 104

Закон постоянства состава химических соединений , **....** 106

часть и

**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 пер-**

**Глава VIII.** **Молекулярная теория 141**

**143**

**146**

**150**

**152**

**161**

**165**

**167**

**170**

**172**

**173**

1. **176 179**

**186**

**191**

**194**

**196**

**Закон объемных отношений Создание молекулярной теории Авогадро**

**Глава IX.** Развитие аналитической и неорганической химии в перво половине XIX в

**Открытие новых химических элементов Систематизация химических элементов**

**ГлаваґХ.** Возникновение и развитие теоретических представлений в ор ганической химии

**Теория сложных радикалов**

**Открытие явления металепсии**

**Теория многоосновных кислот ...**

**Изомерия І ... .**

**Учение о гомологии**

**Теория типов Жерара**

**Возникновение учения о валентности**

**Глава** XI. Утверждение атомно-молекулярного учения

**Роль Ш. Жерара и О. Лорана в обосновании атомно-молекуляр**

**ного учения •**

**Реформа атомно-молекулярного учения С. Канниццаро . . . Ко нгресс в К арлсруэ**

ЧАСТЬ Ш

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

Вальдеиовское обращение 231

Стереохимия азота 232

[**Глава** XIV.Органический синтез 236](#bookmark62)

Органический синтез в 40-х и 50-х годах XIX века 239

Методы окисления, восстановления и алкилирования 242

Изомеризация циклов . 248

Химия ацетилена : 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 . . s —

Скандий ■ . 269

Германий ... . **і** —

Открытие инертных газов 271

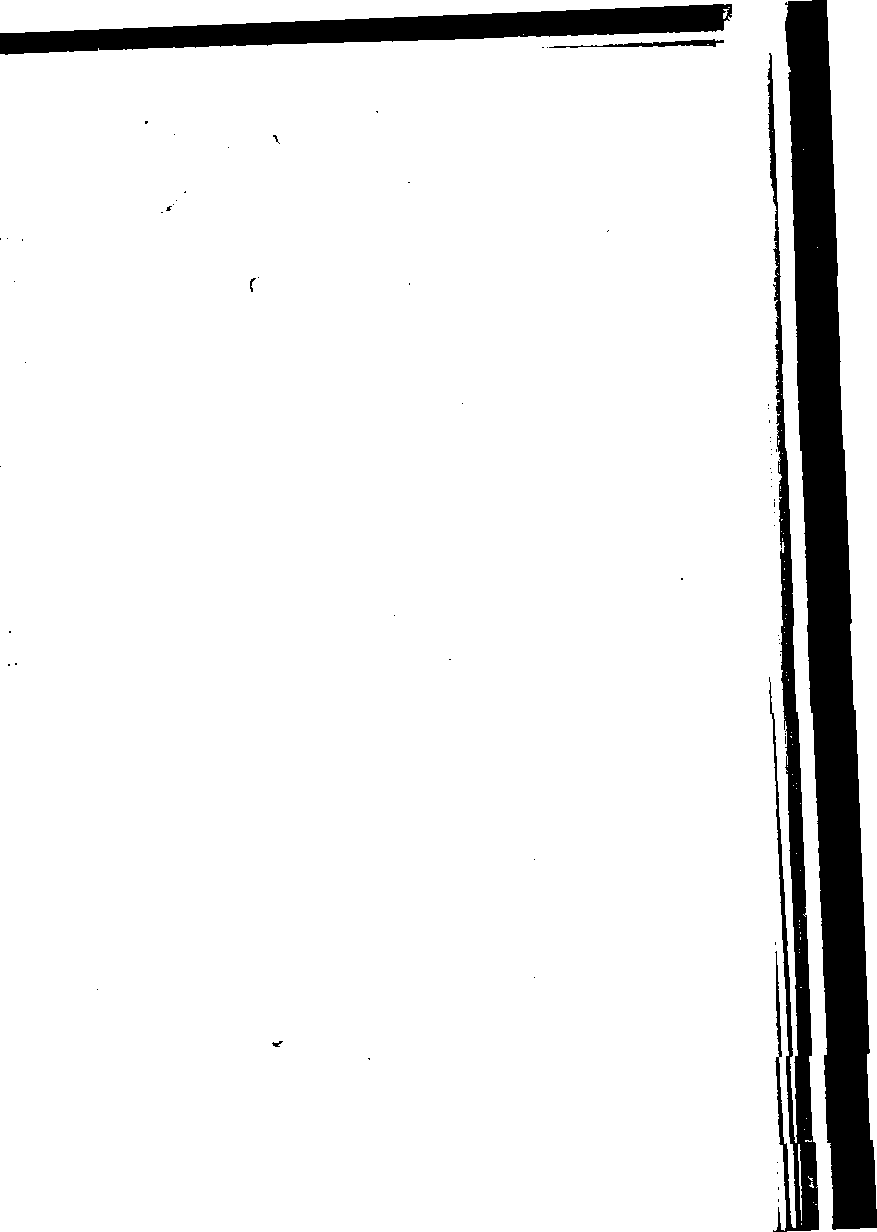
Аргон . .■ —

Гелий **і** 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](#bookmark114)

Закон действующих масс 327

Молекулярно-кинетическая теория химического равновесия . . , 332

Правило фаз ; ; : ь 335

Химическая термодинамика. Принцип подвижного равновесия . . 337

[**Глава** XIX.Химическая кинетика 340](#bookmark117)

Изучение структурно-кинетических закономерностей **......** 343

Исследования Я. Ванг-Гоффа 345

Зависимость скорости реакции от температуры . 347

Изучение влияния среды и промежуточных продуктов на ход

химической реакции —

[**Глава** XX.Учение о катализе 350](#bookmark119)

Открытия К- С. Кирхгофа 35L

Первые обобщения в области каталитических явлений 35\*

Представления Я. Берцелиуса о катализе ЗтЯ

Теория катализа Ю. Либиха 35Я

Возникновение физико-химической теории катализатора **....** ЗбЯ

Роль В. Оствальда в развитии учения о катализе 3611

[Заключение . 363І](#bookmark120)

Юрий Иванович Соловьев ИСТОРИЯ химии ф

**Редактор О. П. Федорович. Художник Е. Г. Клодж. Художественный редак­тор Л. Г. Бакушева. Технические редакторы Т. В. Самсонова, В. Ф. Коскина.**

ович. **Художник Е.** Г. Клодж. >

**ехнические редакторы Т. В. Сам Корректор А. А. Гусельникова**

•

**ИБ № 5978**

Сдано в набор 29.10.81. Подписано к печати 18.06.82. Формат 60х90'/ів« Бум< типограф. № :|

Гарнит. литературная. Печать высокая. Уел. печ. л. 23+форзац 0,25. Уел. кр.-отт. 23,25. ;J Уч.-изд л 26,18 + фсрзац 0.41. Тираж 39 000 экз. Цена 95 коп. Ордена Трудового Красного 1 Знамени издательство «Проснещоние» Государственного комитета РСФСР по делам ' издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41. Областная типография управления издательств, полиграфии и книжной торговли Ива\*

невского облисполкома, 153028, г. Иваново, ул. Типографская, 6.

8 Т а м ж е, с. 47—49.

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

6 **Маркс** К., **Энгельс Ф.** Соч. **2-е изд., т.** 20, с. 608.

**6 Цит. по кн.: Канниццаро С. Исторический обзор применения ато­мистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соеди­нений. — Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 33.**

**оксидах обозначен точкой.**

1 **Briefwechsel zwlschen J. Berzelius und F. Wohler. Leipzig, 1901, Bd. I,**

**S. 334,**

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.**

**фессор Политехникума в Карлсруэ, с 1876 г. — Тюбингенского университета.**

2 **В своих формулах Э. Франкланд пользовался эквивалентами: С=**6**,** 0 **=** 8 **(эквиваленты металлов соответствуют половине их атомных масс). Правильная формула этилолова (C**2**H**5**)**2**Sn, а цинкэтила (С**2**Н**6**)**2**2п.**

**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 Н= 1 равен 35,5, то относительно кислорода он равен 71(35,5-2) — Ю. С.**

**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.**

**лабораторией Бактериологического института. С 1904 но 1908 г. профессор**

**химии Московского Высшего технического училища. В 1908—1922 гг. про­**

**фессор неорганической химии Петербургского университета. Л. А. Чугаев**

**был директором Института ио изучению платины и других благородных ме­**

**таллов АН СССР, основанного в 1918 г. по его инициативе.**

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.

**'Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 111.**

**1 Кеезом В. Гелий. М., 1949, с. 14.**

1 **Крукс** В. О происхождении химических элементов. Пер. А. Г. Сто­летова. М., 1886, с. 10.

5 Т а м ж е, с. 24.

1 Менделеев Д. И. Растворы. М.—Л., 1959. с. 384.

**’Ван т-Г о ф ф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведен­ных растворов. М., 1902, с. 85—86.**

**■Ван т-Г о ф ф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведен­ных растворов. М., 1902, с. 29.**

**1 Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942)—русский фпзико-химнк, 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». ,**

**1 Oesper R. Е., Lemay P. Henri Sainte-Claire Deville (1818—1881).— В кн.: Chymia, 1950, v. З, p. 290.**

**1 Като Максимилиан Гульдберг (1836—1902)—норвежский физико- жимик, с 1869 г. профессор технологии университета в Христианин (ныне Ос­ло).**

**‘ 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).**

1 **Вант-Гофф** Я. Очерки по химической динамике. -Л., 1936, с. 141,

**1 Из предисловия Н. Н. Семенова к русскому переводу книги: Вант- Гофф** Я. **Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 7—10.**

**1 Митташ, Тей с. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934, с. 240.**

**4 Ostwald W. — Z. phys, Chem., 1894, Bd. 15, S. 706.**

**\* Маркс К-, Энгельс Ф. Соч, т. 21, с. 303.**

1. Слово «химия» (chemeia), по всей вероятности, связано с очень древ­ними понятиями, обозначающими «наливание, настаиваниеа 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. [↑](#footnote-ref-1)
2. Лейденский и Стокгольмский папирусы (III а до н. а) содержат более 250 рецептов изготовления (сплав меди, олова, мышьяка и серебра) серебро- и зологоподобных предметов поддельных драгоценных камней способов окраски тканей. [↑](#footnote-ref-2)
3. JI у к а с А. Материалы и ремесленные производства Древнего Египта . М., 1958, с. 149. [↑](#footnote-ref-3)
4. Латунь впервые **была** приготовлена **около** середины **I** в. **н. э.** [↑](#footnote-ref-4)
5. В натурфилософских системах Древней Индии воду также считали первоэлементом. [↑](#footnote-ref-5)
6. Соединение и разъединение частиц не самопроизвольное, а происходит под влиянием «Мирового Разума». [↑](#footnote-ref-6)
7. 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». [↑](#footnote-ref-7)
8. Оловянная амальгама нашла широкое применение для изготовления

   аеркал. у [↑](#footnote-ref-8)
9. См.: **Морозов** Н. А. **В** поисках философского камня. **М.,** 1909,

   с. 23—24. [↑](#footnote-ref-9)
10. Только в наше время было выяснено, что цвет искусственной киновари обусловлен ее дисперсностью: светлые сорта имеют размер частиц 2—5 р, темные — 5—20 р. [↑](#footnote-ref-10)
11. Подобные таблицы удельных весов опубликованы в Европе только в конце ХѴШ в. («Курс химии»-А. Лавуазье). [↑](#footnote-ref-11)
12. Первая государственная аптека была организована в Багдаде **в** VIII в. В России первая «аптекарская изба» была открыта в **XVI в.** (1581 г.). [↑](#footnote-ref-12)
13. Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст **Гогенгейм** (1493—1541), на­зывавший себя Парацельсом, чтобы подчеркнуть свое превосходство над крупнейшим врачом древности и естествоиспытателем Цельсом, родился [↑](#footnote-ref-13)
14. в Швейцарии, работал врачом в Зальцбурге, Страсбурге и Базеле. В 1530 г. Парацельс написал первое руководство по фармации. [↑](#footnote-ref-14)
15. 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». [↑](#footnote-ref-15)
16. Даниил **Зеннерт** (1572—1637)—немецкий философ, профессор ме­дицины в Виттенберге. [↑](#footnote-ref-16)
17. Иоахим Юн гий (1587—1657) — немецкий ученый. Его атомистичес­кие взгляды изложены в «Лекциях по физике» (1629—1631). [↑](#footnote-ref-17)
18. Пьер **Гассенди** (1592—1655)—французский философ и астроном. [↑](#footnote-ref-18)
19. **Либих** Ю. Письма о химии. СПб., 1861, с. 71. [↑](#footnote-ref-19)
20. Цит. по кн.: **Зубов** В. П. Леонардо да Винчи. М. — Л., 1961, с. 134. [↑](#footnote-ref-20)
21. **‘Там** **же,** с. 129. [↑](#footnote-ref-21)
22. **\*** М а р к с К., **Энгельс** Ф. Соч., т 2, с. 142. [↑](#footnote-ref-22)
23. **Перипатетики** — сторонники учения Аристотеля (от греч. яеріяатеы — прохаживаюсь; Аристотель во время занятий обычно гулял со своими учениками в саду афинского Ликея). [↑](#footnote-ref-23)
24. 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. [↑](#footnote-ref-24)
25. 'Эванджелиста **Торричелли** (1608—1647)—итальянский физик и математик, с 1642 г. профессор математики и физики Флорентийского уни­верситета. [↑](#footnote-ref-25)
26. Д о р ф м а н Я. Г. Жизнь и физические открытия Торричелли.— Ус­пехи физических наук, 1958, т. 66, вып. 4, с. 665. [↑](#footnote-ref-26)
27. Прибор получил название «барометр» (по предложению Э. Мариотта). [↑](#footnote-ref-27)
28. **Декарт** Рене. Трактат о свете.— Избр. произв. М., 1950, с. 189. [↑](#footnote-ref-28)
29. 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- [↑](#footnote-ref-29)
30. Цит. по кн.: **Зубов** В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1-965, с. 245—246. [↑](#footnote-ref-30)
31. Цит. по кн.: **Савченков** Ф. История химии. СПб., 1870, с. 76. [↑](#footnote-ref-31)
32. Этот насос был впоследствии подарен Лондонскому королевскому об­ществу, где он демонстрируется по сей день. [↑](#footnote-ref-32)
33. Более подробно см.: **Дорфман** Я. Г. Всемирная история физики. М., 1974, с. 175—176. [↑](#footnote-ref-33)
34. **•Ладенбург** А. Лекции по истории развития химии **от Лавуазье до** нашего времени. Одесса, 1917, с. 25. [↑](#footnote-ref-34)
35. См.: **Мейер** Э. История химии. СПб., 1699, с. 87, 141. [↑](#footnote-ref-35)
36. Д ж у а М. История химии. М., Мир, 1975, с. 91. [↑](#footnote-ref-36)
37. Цит. по ст.: **Зубов** В. П. Этьен де Клав,— Труды Ин-та истор. естеств., 1949, т. 3, с. 389. [↑](#footnote-ref-37)
38. **Boyle** R. The sceptical chemist. New York, 1949, p. 23. [↑](#footnote-ref-38)
39. Цит. по ст.: **Ланжевен** Л. М. В. Ломоносов и Р. Бойль—В кн.: М. В. Ломоносов. Л., 1977, т. 7, с. 39. [↑](#footnote-ref-39)
40. В настоящее время введено понятие «масса», которого в средние века в науке не было, поэтому термин «вес» в данной книге сохраняется только в цитатах. [↑](#footnote-ref-40)
41. Увеличение «веса» свинца и олова после прокаливания было известно еще Геберу. [↑](#footnote-ref-41)
42. **Partington** J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961, p. 33. [↑](#footnote-ref-42)
43. **Галилей Галилео. Соч.** М,—Лч 1934, т, 1, с. 170—171. [↑](#footnote-ref-43)
44. Жан Рей (1583—-1645) — французский химик и врач. В 1609 г. по­лучил степень доктора медицины в университете г. Монпелье. [↑](#footnote-ref-44)
45. Циг. по кн.: Essais de lean **Rey...** Paris, 1907, p. 3'2. [↑](#footnote-ref-45)
46. T a M ж e, c. 48. [↑](#footnote-ref-46)
47. **\*** T a M ж e, c. 50—51. [↑](#footnote-ref-47)
48. Л e M э П. Жан Рей, предшественник Паскаля, Торричелли и Ла­

    вуазье.— Успехи химии, 1939; т. 8; вып. 4, с. 618; [↑](#footnote-ref-48)
49. > Николя **Лемери** (1645—1715)—французский химик, врач и фар- мацевт член Парижской Академии наук 4втор «Itypca химии» (1675), ко­торый выдержал несколько изданий и был переведен на многие европейские языки Девятое издание «Курса химии» издано в Париже в 1697 г. [↑](#footnote-ref-49)
50. 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) [↑](#footnote-ref-50)
51. Михаил Васильевич **Ломоносов** (1711—1765)—русский ученый- енциклопедист, с 1742 г . адъюнкт , а с 1745 г . ак адемик П етер5 ургской Ака­демии наук. По его инициативе в 1748 г. была построена химическая лабо­ратория. Им была составлена обширная программа для фізико-химических исследований. В 1751—1753 гг. М. В. Ломоносов читал первый в истории кур сф изическо'и химии. [↑](#footnote-ref-51)
52. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч. М.—Л., 1951, т. 2, с. 49. [↑](#footnote-ref-52)
53. Янош Андраш **Сегнер** (1704—1777) — венгерский фнзик и мате­матик. [↑](#footnote-ref-53)
54. Выщелоченная зола растений — нерастворимый остаток после извле­чения водой растворимых составных частей (преимущественно карбоната калия), золы растительного происхождения — состоит в основном из крем- иекислоты. [↑](#footnote-ref-54)
55. Животные летучие соли — аммониевые соли, получающиеся при су­хой перегонке продуктов животного происхождения. [↑](#footnote-ref-55)
56. **Partington** J. R. A History of Chemistry, v. 2, p. 645. [↑](#footnote-ref-56)
57. T а и же. [↑](#footnote-ref-57)
58. ‘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. [↑](#footnote-ref-58)
59. 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. [↑](#footnote-ref-59)
60. **Stahl** Q. Е. Fundamenta chymiae dogmaticae et experimentalis. No- rimbergae, 1723 [Предисловие]. [↑](#footnote-ref-60)
61. Ш т р у б е И. Роль теории флогистона Г. Э. Шталя в развитии хи­мии **XVIII** в.— Вопросы истории естествознания и техники, 1970, вып. [↑](#footnote-ref-61)
62. (31), с. 60. [↑](#footnote-ref-62)
63. **Менделеев** Д. И. Избранные лекции по химии. М., 1968, с. 60. [↑](#footnote-ref-63)
64. **Исаак Ньютон** (1642—1727)—английский физик, механик, астро­ном и **математик.** [↑](#footnote-ref-64)
65. Архив АН СССР, ф. 1, оп. 3, № 72, л. 225. [↑](#footnote-ref-65)
66. Цит. по. кн.: S z a b a d ѵ а г у F. History of analytical chemistry. Oxford, 1966, p. 119. [↑](#footnote-ref-66)
67. Луи-Николя **Воклен** (1763—1829)—французский химик, фарма- девт, 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). [↑](#footnote-ref-67)
68. 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 (крскоита.— **Ю. С.)** и красной свинцовой руды (лаксми- нита. — **Ю. С.)** из Сибири». [↑](#footnote-ref-68)
69. 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 ко- мандировки был в 1790 г. избран адъюнктом Петербургской Академии **наук,** а в 1793 г. — ее действительным членом по кафедре химии. [↑](#footnote-ref-69)
70. См.; **Ловиц** Т. Е. Избранные труды по химии и химической техно­логии. М., 1955. [↑](#footnote-ref-70)
71. s 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». [↑](#footnote-ref-71)
72. Франсуа Антуан **Декруазиль** (1715—1825)—французский химик, профессор химии в Руане. [↑](#footnote-ref-72)
73. \* А. Л. **Дюамель де Монсо** (1700—1781)—французский естест­воиспытатель. [↑](#footnote-ref-73)
74. фунт (Ііѵге, от лат. ИЬга)—единица массы (358,3 г). Торговый (па­рижский) фунт содержал 16 -унций и был равен 489,5 г, 1 унция=30,59 г. [↑](#footnote-ref-74)
75. **Partington** J. R. A History of Chemistry, v. 2. London, 1961, p. 232. [↑](#footnote-ref-75)
76. Белая магнезия — основной карбонат 3MgC03 Mg(0H)2-3H20. [↑](#footnote-ref-76)
77. Цит. по кн.: **Рамсей У., Оствальд** В. Из истории химии. СПб., 1909, с. 129—130. [↑](#footnote-ref-77)
78. Гран (grattum) равен 0,0622 г. В 1790 г. Дж. Блэк сконструировал рейтерные весы, которые-позволяли взвешивать до 1/1200 грана (0,052 мг). В конце ХѴШ в. для химических лабораторий изготовлялись весы с чувст­вительностью до 0,5 мг. ■ л [↑](#footnote-ref-78)
79. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., 1950, т. 1, с. 399. [↑](#footnote-ref-79)
80. **Оствальд** В. История электрохимии. СПб., 1911, с. 34—35. [↑](#footnote-ref-80)
81. **Partington** J. R. The Discovery of Oxygen. —J. Chem. Educ., 1962, v. 39, N 3, p. 124, [↑](#footnote-ref-81)
82. ! Там же. [↑](#footnote-ref-82)
83. T а м же, [↑](#footnote-ref-83)
84. Кислород, по Пристли, — дефлогистированный воздух (обыкновенны!) воздух — флогистон)-, азот—флогистированный воздух (обыкновенный воз­дух + флогистон). [↑](#footnote-ref-84)
85. Слово «мефитический» (mephitis, mofette) обозначало в сгарину вред­ные «испарения» Земли, испорченный воздух. [↑](#footnote-ref-85)
86. Даниель **Резерфорд** (1749—1819)—шотландский химик. [↑](#footnote-ref-86)
87. Эвдиометр — прибор для определения количества кислорода **в** воз­духе (измеритель доброкачественности воздуха). [↑](#footnote-ref-87)
88. 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. [↑](#footnote-ref-88)
89. **Дидро** Д. Собр. соч. М.—Л., 1935, т. 1, с. 73. [↑](#footnote-ref-89)
90. Гіоль-Анри **Гольбах** (1723—1789)—французский философ-просве­титель; перевел в 1752—1766 гг. на французский язык химические сочинения И. Кункеля, И. Г. Валлериуса, X. Э. Геллерта, И. Ф. Генкеля, Г. Э. Шталя, а также избранные статьи из «Трудов» Стокгольмской и Упсальской Ака­демий наук. В 1770 г. он издал свой основной труд «Система природы». [↑](#footnote-ref-90)
91. **\*** **Маркс К., Энгельс** Ф. Соч.. т. 20, с. 16. [↑](#footnote-ref-91)
92. См.: **Лавуазье** А. Л. Предварительное рассуждение из «Началь­ного курса химии»/Г1ер. Т. В. Волковой, под ред. проф. С. А. Погодина.— Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 5, с. 360—361. [↑](#footnote-ref-92)
93. Гийом Франсуа **Руэль** (1703—1770) — французский химик, профес­**сор** 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.** [↑](#footnote-ref-93)
94. **Вальден** П. И. Теории растворов в их исторической последователь­ности. ГІг., 1921, с. 9. [↑](#footnote-ref-94)
95. 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). [↑](#footnote-ref-95)
96. Отметим, что эксперимент, доказывающий увеличение массы фосфора • при горении, был проведен до А. Лавуазье в 1740 г. А. Маргграфом. [↑](#footnote-ref-96)
97. **Лавуазье** А.-Л. Мемуары, О природе вещества ... Л., 1931, с. 36. 8 См.: **Добротин Р. Б., Раскин** Н. М. О работах Ломоносова по [↑](#footnote-ref-97)
98. окислению металлов. —В кн.: Ломоносов. **М. —**Л., **1961, т. 5,** с. **174—181.** [↑](#footnote-ref-98)
99. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., 1951, т. 2, с. 191. [↑](#footnote-ref-99)
100. Современные данные: 27,27 % С и 72,73 % О. [↑](#footnote-ref-100)
101. О результатах своих опытов Г, Кавендиш сообщил Королевскому об­ществу лишь в январе 1784 г. [↑](#footnote-ref-101)
102. Жан Батист Мари **Меиье** (1754—1793)—французский военный ин­ [↑](#footnote-ref-102)
103. женер, с 1784 г. член Парижской Академии наук, с 1792 г. генерал рево­ [↑](#footnote-ref-103)
104. люционной армии; убит в бою в 1793 г. [↑](#footnote-ref-104)
105. Цит. по кн.: **Дорфман** Я- Г. Лавуазье. М., 1962, с. 209—210. [↑](#footnote-ref-105)
106. ! Жан Анри Асе е н ф р а н ц (1755—1827) — французский химик н гор­**ный** инженер. [↑](#footnote-ref-106)
107. Пьер Огюст Аде (1763—1834) — французский химик и врач. [↑](#footnote-ref-107)
108. Термин «элемент» включал большое количество аристотелевских и ал­химических наслоений, поэтому А. Лавуазье предпочитал термин «простое вещество». [↑](#footnote-ref-108)
109. Под «землями» понимали простые вещества, которые имели щелочной характер, не плавились и не изменялись при нагревании, не выделяли пу­зырьков газа при реакции с кислотами и почти не растворялись в воде (из­весть, барит, магнезия и др.). [↑](#footnote-ref-109)
110. 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. [↑](#footnote-ref-110)
111. Цит. по ст.: **Погодин** С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, с. 342, [↑](#footnote-ref-111)
112. Цит. по ст.: **Погодин** С. А. Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени. — Успехи химии, 1943, т. 12, с. 342. [↑](#footnote-ref-112)
113. Цит. по кн.: **Дорфман** Я. Г. Лавуазье. At, 1962, с. 207. [↑](#footnote-ref-113)
114. Отметим, что Р. Бойль придерживался мнения, **что теплота** и **свет — это** особый вид весомой материи. [↑](#footnote-ref-114)
115. В скобках приведены современные данные. [↑](#footnote-ref-115)
116. * Клод Луи **Бертолле** (1748—1822)—французский химик, член **Па­**рижской 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. Те- нар, Ж. Био и др.

     [↑](#footnote-ref-116)
117. * В 1785 **г.** К. Л. Бертолле предложил применять хлор для отбелива­ния тканей. Это произвело **в** текстильной промышленности целый переворот.

     [↑](#footnote-ref-117)
118. 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) н испанский (1797—1798) языки. [↑](#footnote-ref-118)
119. Антуан Франсуа **Фуркруа** (1755—1809)—французский химик н политический деятель, депутат Национального конвента (1793), член Па­рижской Академии наук (1785), автор многотомного издания «Система химических знании» (1801—1802). [↑](#footnote-ref-119)
120. Ричард **Кирван** (1733—1812)—английский химик, автор многих работ, посвященных изучению химического сродства. [↑](#footnote-ref-120)
121. 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.

     99**,** [↑](#footnote-ref-121)
122. **Hermbstadt** S . F . Systematiscber Grundriss der allgemeinen Experi- mentalchemie. Bd. 1, 2 Auil. Berlin, 1800, S. IX—X. [↑](#footnote-ref-122)
123. С антифлогистической химией А. Снядецкий впервые ознакомился в 1789—1790 г. в Краковском университете на лекциях профессора К. Шейд- та, читавшего химию по системе Лавуазье. [↑](#footnote-ref-123)
124. Первый том посвящен общей и неорганической химии, второй — орга­нической (растительной и животной) химии. [↑](#footnote-ref-124)
125. Василий Михайлович **Севергин** (1765—1826)—русский химик **в** 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.) . % ■ [↑](#footnote-ref-125)
126. **Севергин** В. М. Записки путешествия по западным провинциям Российского государства. СПб, 1803, с. 143. [↑](#footnote-ref-126)
127. - 3 **Жакен** И. Ф. Начальные основания всеобщей и врачебной **хи­**

     **мии.** СПб, 1796. [↑](#footnote-ref-127)
128. **Севергин** В. М. Пробирное искусство, или руководство к хими­ческому испытанию металлических руд и других ископаемых тел. СПб., 1801, с. V—VII. [↑](#footnote-ref-128)
129. 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. [↑](#footnote-ref-129)
130. **Гиртаннер** X. Начальные основания химии, горючее существо опро­вергающей. СПб., 1801, с. 2—3. [↑](#footnote-ref-130)
131. 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-вольтовских опытах» (1803). [↑](#footnote-ref-131)
132. **Петров** В. В. Собрание физико-химических новых опытов и наблю­дений, ч. 1. СПб., 1801, с. 12—13. [↑](#footnote-ref-132)
133. Понятие «основание» возникло в XVIII в. Оно охватывало вещества (металлы и оксиды металлов), которые при реакции с кислотами нейтрали­зуют последние и образуют соли. [↑](#footnote-ref-133)
134. Карл Фридрих **Венцель** (1740—1793)—немецкий химик, с 1786 **г.** работал химиком на фарфоровом заводе в Мейсене. [↑](#footnote-ref-134)
135. Термин «эквивалент» был введен Г. Кавендишем **в** 1767 г. [↑](#footnote-ref-135)
136. **\*** Драхма—'/а унции (3,82 г). [↑](#footnote-ref-136)
137. Иеремия Бепьямин **Рихтер** (1762—1807)—немецкий химик, работал на фарфоровой фабрике в Берлине. [↑](#footnote-ref-137)
138. Стехиометрия — измерение стихий, или измерение основных начал всех веществ, т. е. химических элементов, образующих любые тела при­роды. [↑](#footnote-ref-138)
139. **Partington** J. R. A History oF Chemistry, v. 3. London, 1962, p. 678. [↑](#footnote-ref-139)
140. Ta M же, с. 679. [↑](#footnote-ref-140)
141. **Partington** J. R. A History of Chemistry, v. 3. London, 1962 p. 647, [↑](#footnote-ref-141)
142. **Капустинский** А. Ф. Жозеф Луи Пруст и открытие закона посто­янства состава. — Труды Института истории естествознания и техники, 1955, т. 6, с. 53. [↑](#footnote-ref-142)
143. К а п у с т и н с к и й А. Ф. Ж. Л. Пруст и открытие закона постоянства состава.— Труды Института истории естествознания и техники, 1955, т. 0, с. 60. [↑](#footnote-ref-143)
144. **Курнаков** Н. С. Избранные труды. М., 1960, т. 1, с. 28. [↑](#footnote-ref-144)
145. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., 1950, т. 1, с. 81. [↑](#footnote-ref-145)
146. 3 «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». [↑](#footnote-ref-146)
147. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., 195Q т. 1, с. 307. [↑](#footnote-ref-147)
148. Т а м ж е, т. 1, с. 81. [↑](#footnote-ref-148)
149. 6 Т а м ж е, т. 3, с. 387. [↑](#footnote-ref-149)
150. Работы Ломоносова по атомистике не были им опубликованы. В пись­ме. Л. Эйлеру от 5 июля 1748 г. он писал: «Всю систему корпускулярно"! философии мог бы я опубликовать, однако боюсь, как бы не показалось, что

     я даю ученому миру незрелый плод скороспелого ума, если я выскажу мно­

     го нового, что по большей части противоположно взглядам, принятым велики­ми мужами» **(Ломоносов** М. В. Поли, собр. соч., 1951, т, 2, с, 173). [↑](#footnote-ref-150)
151. 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. [↑](#footnote-ref-151)
152. 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. [↑](#footnote-ref-152)
153. **Дальтон** Д. Сборник избнанных работ по атомистике. Д., 1940,

     с. 141 — 142. [↑](#footnote-ref-153)
154. Т а м ж е, с. 143. [↑](#footnote-ref-154)
155. Т а м ж е, с. 102. [↑](#footnote-ref-155)
156. Томас **Томсон** (1773—1852)—шотландский химик, ученик Дж. Блэка, [↑](#footnote-ref-156)
157. в 1817—1841 гг. профессор Университета в Глазго, автор известного учеб­ [↑](#footnote-ref-157)
158. ника химии и один из первых английских историков химии. Он написал [↑](#footnote-ref-158)
159. историю химии, доведенную до 1820-х годов. [↑](#footnote-ref-159)
160. Цит. по кн.: **Канниццаро** С. Исторический обзор применения ато­мистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соеди­нений.— Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 15. [↑](#footnote-ref-160)
161. В 1808 г. вышел французский перевод «Системы химии» Т. Томсона, **а** в 1811 г.— немецкий перевод; два издания вышли в Америке. [↑](#footnote-ref-161)
162. См.: **Thomson** Т. On Oxalic Acid.— Phil. Trans., 1808, v. 98, p. 63—95. [↑](#footnote-ref-162)
163. Вильям **Волластон** (1766—1828) — английский химик, физик и ми­нералог. В 1800 гСразработал способ приготовления ковкой платины. Открыт, палладий и родий (1804). \_ . [↑](#footnote-ref-163)
164. **Wollaston** W. **Н.** On super-acid and sub-acid salts.— **Phil. Trans.,** 1808, V. 98, p. 96—102. [↑](#footnote-ref-164)
165. **■Найт Д. Дальтон и его критики.— В кн.: Философские проблемы современной химии. М., 1971, с. 93—94.** [↑](#footnote-ref-165)
166. **Т а м ж е, с. 97—98.** [↑](#footnote-ref-166)
167. **Дальтон Д. Сборник избранных работ по атомистике. Л., 1940, с. 93.** [↑](#footnote-ref-167)
168. **«Эквивалент — это весовое количество простого вещества (химического** [↑](#footnote-ref-168)
169. **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.** [↑](#footnote-ref-169)
170. **Иоганн Риттер (1776—1810)—немецкий электрохимик, автор трех­томной работы «Das elektrische System der Когрег» (1805—1806).** [↑](#footnote-ref-170)
171. **Гегель Г. В. Энциклопедия философских наук, ч. 1. М.—Л., 192'?, с. 168—169.** [↑](#footnote-ref-171)
172. **Гегель Г. В. Наука логики. М., 1970, т. 1, с. 456.** [↑](#footnote-ref-172)
173. **Иене 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 Упсальскнй универсистет, 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 бил до конца жизни.** [↑](#footnote-ref-173)
174. **Пьер Луи Дюлонг (1785—1838)—французский химик и физик, с 1820 г. профессор физики Политехнической школы в Париже.** [↑](#footnote-ref-174)
175. **Алексис Терез Пти (1791 — 1820) — французский физик, профессор физики Политехнической школы (1811).** [↑](#footnote-ref-175)
176. **Цит. по ст.: Канниццаро С. Исторический обзор применения ато­мистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соеди­нений.— Унив. изв. (Киев), 1873, № it с. 86.** [↑](#footnote-ref-176)
177. **Вюрц А. Атомистическая теория. Киев, 1882, с. 45.** [↑](#footnote-ref-177)
178. **Исследования Ж. Дюма и Ж - Стаса показали, что при определении атомной массы углерода (С = 12,25) Я. Берцелиус ошибся примерно на 2%. ^то 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. Н = 1) к кислородному (0=16).** [↑](#footnote-ref-178)
179. **Правильные атомные массы для бора и кремния были установлены впервые С. Канниццаро, определившим плотность паров их летучих хлорис­тых соединений.** [↑](#footnote-ref-179)
180. **} 1 Д э в и Г. О некоторых химических действиях электричества. М. — Л.**

     **’ 1933, с. 73.** [↑](#footnote-ref-180)
181. **7 марта 1808 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар получили натрий и калий**

     в **больших количествах, что помогло изучить подробнее их свойства** и **при­**

     **менять в химических опытах. 20 июня 1808 г.** Ж. **Гей-Люссак** и **Л. Тенар получили бор при разложении борной кислоты посредством калия.** [↑](#footnote-ref-181)
182. **Буквенные обозначения элементов впервые предложил И. Б. Рихтер для трех новых элементов ( хрома, титана и теллура).** [↑](#footnote-ref-182)
183. **Из этих формул видно, что в работах Д. Дальтона уже был намек на порядок связи между собой атомов, объединенных в «сложном атоме», т. е.** [↑](#footnote-ref-183)
184. **молекуле.** [↑](#footnote-ref-184)
185. **Фердинанд Иванович Гизе (1781—1821) родился в Пруссии. С 1804г. работал в Харьковском университете, где с 1811 г. профессор фармации и тех­нической химии, с 1814 г. профессор Дерптского университета.** [↑](#footnote-ref-185)
186. **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).** [↑](#footnote-ref-186)
187. **Готфрид Вильгельм Озанн (1796—1866)—немецкий химик, с 1823 ПО 1828 г. профессор Дерптского университета.** [↑](#footnote-ref-187)
188. **Герман Иванович Гесс (1802—1850) — один из основателей термо­химии. 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 термохими­ческие исследования.** [↑](#footnote-ref-188)
189. **Гесс Г. И. Основания чистой химии, ч. 1. СПб., 1831, с. IX.** [↑](#footnote-ref-189)
190. **Перечеркнутые знаки соответствуют двум атомам; знак кислорода в** [↑](#footnote-ref-190)
191. **См.: Osann G. YV. Handbuch der theoretischen Chemie, Bd 1 Domat 1827, S. 97, 126—128.** [↑](#footnote-ref-191)
192. **Humboldt A., Gay-Lussac J. L. Das Volumgesetz gasformigen Verbindungen. Abhandlungen. Ostwal’s KJassiker der exakten Wissenschaften. Leipzig, 1893, N 42, S. 36.** [↑](#footnote-ref-192)
193. **Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 33.** [↑](#footnote-ref-193)
194. **Та м же.** [↑](#footnote-ref-194)
195. **Амедео Авогадро (1776—1856)—итальянский химик и физик, с 1820 г. профессор математической физики Туринского университета.** [↑](#footnote-ref-195)
196. **Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961,**

     **с. 35.** [↑](#footnote-ref-196)
197. **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».** [↑](#footnote-ref-197)
198. **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.** [↑](#footnote-ref-198)
199. **а Правильная формула воды позволила установить правильное соотно­шение атомных масс Н:**0=1 **: 16 (вместо дальтоновского соотношения** 1**:**8**).** [↑](#footnote-ref-199)
200. **Карл Ремичий Фрезениус (1818—1897)—немецкий химик. Ученик Ю. Либиха. С 1845 Г. профессор Сельскохозяйственного института в Висбадене.** [↑](#footnote-ref-200)
201. **См.: Фрезениус К. Р. Минеральный количественный анализ. СПб., 1875; Руководство к качественному химическому анализу. М., 1881.** [↑](#footnote-ref-201)
202. **Вильгельм Хизингер (1766—1852)—шведский ученый и промыш­ленник. Автор более 40 научных работ по химии, минералогии, геологии.** [↑](#footnote-ref-202)
203. **Речь идет о тяжелом минерале «тунгстене», открытом А. Кронштедтом я 1751 г. в копях Бастниса (Швеция).** [↑](#footnote-ref-203)
204. **«Иттриевая земля» была открыта финским ученым И. Гадолиным в 1794 г. в минерале иттербите.** [↑](#footnote-ref-204)
205. **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).** [↑](#footnote-ref-205)
206. **Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Курин ной В. И. Якоб Берцелиус. М., Наука, 1980, с. 207—208.** [↑](#footnote-ref-206)
207. **Нильс Сефстрем — шведский химик, в 1812—1820 гг. был ассис­тентом Я. Берцелиуса.** [↑](#footnote-ref-207)
208. **Метод анализа платиновой руды, разработанный Я. Берцелиусом, из­ложен в Горном журнале за 1828 г. (кн. VIII, с. 21—35).** [↑](#footnote-ref-208)
209. **Карл Карлович Клаус (1796—1864)—русский химик. С 1839 г. профессор химии Казанского университета, с 1852 г. профессор фармации Дерптского университета.** [↑](#footnote-ref-209)
210. **Название рутений — Ruthenium — происходит от латинского слова Ruthenia — Россия.** [↑](#footnote-ref-210)
211. **К л а у с К. К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М.. 1954, с. 97.** [↑](#footnote-ref-211)
212. **Сообщение об открытии Клауса было сделано** Я. **Берцелиусом** в [↑](#footnote-ref-212)
213. **Jahresbericht iiber die Fortschritte der Chemie und Minerartogie von Jacob** [↑](#footnote-ref-213)
214. **Berzelius. 1845, Bd. 25, S. 205—213.** [↑](#footnote-ref-214)
215. **Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780—1849)—немецкий химик, с 1810 профессор химии и технологии Иенского университета,** [↑](#footnote-ref-215)
216. **Уильям Одлинг (1829—1921)—английский химик, профессор Ок­сфордского университета.** [↑](#footnote-ref-216)
217. **См.: Фигуровский Н. А. Систематизация химических элементов до •ткрытия периодического закона Д. И. Менделеевым. — В кн.: Сто лет перио­дического закона -химических элементов. М., Наука, 1969, с. 15—41.** [↑](#footnote-ref-217)
218. **Джон Александер Ньюлэндс (1837—1898) — английский химик-ана­литик.** [↑](#footnote-ref-218)
219. **Юлиус Лотар Мейер (1830—1895) — немецкий химик. С 1863 г. про­** [↑](#footnote-ref-219)
220. **Эрнст Ленссен (1837 — год смерти неизвестен)—немецкий химик, специалист в области химической технологии.** [↑](#footnote-ref-220)
221. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 212—213.** [↑](#footnote-ref-221)
222. **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».** [↑](#footnote-ref-222)
223. **Ловиц получил уксусную кислоту в кристаллическом виде (1789), Для очистки ее он воспользовался угольным порошком и дробной перегон­кой.** [↑](#footnote-ref-223)
224. **Цит. по кн.:** Соловьев **Ю. И., К у р и н н** о **й В. И. Якоб Берцелиус. М., 1961, с. 118. У** [↑](#footnote-ref-224)
225. **Цит по кн.: Кекуле А. Органическая химия, или химия углеродных соединений. М., 1863, с. 84.** [↑](#footnote-ref-225)
226. **Впервые этот термин ввел Л. Гитон де Морво в 1786 г. После откры­тия Ж. Гей-Люссаком радикала циана CN в 1815 г. химики проявили повы­шенный интерес к учению о радикалах.** [↑](#footnote-ref-226)
227. **Воскресенский А. А. Об успехах химии в новейшее время.— Жѵрнал Министерства народного просвещения, 1840, нюнь, ч. 26, отд. II, с. '160.** [↑](#footnote-ref-227)
228. **Цит. по кн.: Ладенбург А Лекции по истории развития химии ог Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 119.** [↑](#footnote-ref-228)
229. **Роберт Вильгельм Бунзен (1811 — 1899) — немецкий химик и физик, профессор химии в Марбурге (1838) и Гейдельберге (1852—1889). Выполнил важные исследования в об ласти ф отохимии. В 1841 г. изобрел угольно цин­ковый гальваничес кий 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.** [↑](#footnote-ref-229)
230. **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 С02, Si02, S03. Между тем в системе Берцелиуса эти вещества занимали определенное место среди кистот.** [↑](#footnote-ref-230)
231. **По дуалистической системе, соли — бинарные соединения «безводной кислоты» и «основания» (оксида металла); например, ацетату кальция припи­сывалась формула С<Н**6**Оз-СаО.** [↑](#footnote-ref-231)
232. **Цит. по кн.: Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 150.** [↑](#footnote-ref-232)
233. **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».** [↑](#footnote-ref-233)
234. **Я- Шиль принимал атомную массу углерода равной** 6**.** [↑](#footnote-ref-234)
235. **Цит. но кн.: Жданов Ю. А. Гомология в органической химии. М., 1950, с. 12—13.** [↑](#footnote-ref-235)
236. **Ш. Жерар впервые предложил правильную гомологическую разность СН**2 **(в отличне от предложенных раньше: С**2**Н**2 **и С**2**Н4).** [↑](#footnote-ref-236)
237. **Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб.,** [↑](#footnote-ref-237)
238. **1859, с. 25.** [↑](#footnote-ref-238)
239. **Цит. по кн.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар. М., 1968, с. 106,** [↑](#footnote-ref-239)
240. **Ж е р а р Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1859, с. 30—31.** [↑](#footnote-ref-240)
241. **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.** [↑](#footnote-ref-241)
242. **Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, 1937, с. 56.** [↑](#footnote-ref-242)
243. **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.** [↑](#footnote-ref-243)
244. **Цит. по кн.: Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Одесса, 1917, с. 217.** [↑](#footnote-ref-244)
245. **Арчибальд Скотт Купер (1831—1892) — шотландский химик.** [↑](#footnote-ref-245)
246. **Цит. по кн.: Г ь е л ь т Э. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, 1937, с. 17.** [↑](#footnote-ref-246)
247. **Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845. Munch#».und** [↑](#footnote-ref-247)
248. **Leipzig, 1893, S. 206.** [↑](#footnote-ref-248)
249. **Марк Антуан Годэн (1804—1880) —французский ученый, работал вы­числителем в Парижском бюро долгот.** [↑](#footnote-ref-249)
250. **Цит. по кн.: Фаерштейи М. Г. История учения о молекуле в хи­мии. М., 1961, с. 91. ч** [↑](#footnote-ref-250)
251. **Цит. по кн.: Фаерштейи МІГ. Шарль Жерар. М., 1968, с. 93—94.** [↑](#footnote-ref-251)
252. **Вместо формул Н2СЬ, Н\*Вг2, N2H2Oe Ш. Жерар писал: НС1, HBr, HN03; он принял формулу оксида для щелочных металлов R20 вместо формулы RO по Я- Берцелиусу. Приняв для едкого кали правильную формулу КОН, а для селитры KN03, Ш. Жерар тем самым на материале неорганической химии показал ошибочность дуалистических формул. Напомним, что по элек­трохимической теории, например, в сульфате калия (K0S03) часть КО элек­троположительная, a S03 — электроотрицательная.** [↑](#footnote-ref-252)
253. **Станислао Канниццаро (1826—1910)—итальянский химик, про­фессор химии в университетах Генуи (1856—1 861), Палермо (1861— 1871) и Рима (1871 —1910). В 1872** г. **прочел фарадесвскую речь «О пределах и фор­ме теоретического преподавания химии», переведенную на русский язык.**

     **' Был видным политическим деятелем. Принимал активное участие в движе­нии за воссоединение Италии.** [↑](#footnote-ref-253)
254. **Канниццаро С. Исторический обзор применения атомистической ’ теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений. —**

     **Унив. изв. (Киев), 1873, № 1, с. 161—162.** [↑](#footnote-ref-254)
255. **Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 233.** [↑](#footnote-ref-255)
256. **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).** [↑](#footnote-ref-256)
257. **Карл Вельцин (1813—1870)—немецкий химик, уроженец России, в то время руководитель Высшей технической школы в Карлсруэ.** [↑](#footnote-ref-257)
258. **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.** [↑](#footnote-ref-258)
259. **Фаерштейн М. Г. К столетию Первого Международного конгресса химиков в Карлсруэ.—Вопросы истории естествознания и техники, 196Q вып. 10, с. 25.** [↑](#footnote-ref-259)
260. **Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880)—русский химнк-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.** [↑](#footnote-ref-260)
261. **Кекуле А. Учебник органической химии. СПб.,** 1863, **с.** 51—53. [↑](#footnote-ref-261)
262. **Цит. по кн.: Столетие теории химического строения.** М., 1961, с. 133. [↑](#footnote-ref-262)
263. **Т а м ж е, с.** 31. [↑](#footnote-ref-263)
264. **Т а м ж е, с.** 36. [↑](#footnote-ref-264)
265. **Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) — русский -химик. В 1849 г. окончил Казанский университет. Ученик К. К. Клауса и Н II 1'и- кина. 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 хнмиков-органиков.** [↑](#footnote-ref-265)
266. **Под «сложной частицей» следует понимать молекулу, а под элементар­ными составными частями— атомы** [↑](#footnote-ref-266)
267. **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.** [↑](#footnote-ref-267)
268. **Под химическими атомами А. М. Бутлеров понимал наименьшие хими­** [↑](#footnote-ref-268)
269. **чески неделимые количества элементов в отличие от физических атомов, ко­торые, по его мнению, представляют вообще неделимые частицы вещества.** [↑](#footnote-ref-269)
270. **Бутлеров А.** М. **Соч. М., 1953,** т. I, с. **143.** [↑](#footnote-ref-270)
271. **Т а м же, с. 191.** [↑](#footnote-ref-271)
272. **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. \_** [↑](#footnote-ref-272)
273. **Марковников В. В. Избр. труды. М., 1955,** с. **119,** [↑](#footnote-ref-273)
274. **Марковников** В. В. **Избранные труды.** М., **1955,** с **140.** [↑](#footnote-ref-274)
275. **Александр Никифорович Попов (1840—1881)—русский химик, в 1865 г. окончил Казанский университет, ученик** А. **М. Бутлерова, с 1869** г. **профессор Варшавского университета.** [↑](#footnote-ref-275)
276. **Попов** А. Н. **Окисление кетонов** как **средство для определения** [↑](#footnote-ref-276)
277. **строения алкоголей и кислот.— ЖРХО, 1872, т. 4, с. 70.** [↑](#footnote-ref-277)
278. **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.** [↑](#footnote-ref-278)
279. **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.** [↑](#footnote-ref-279)
280. **До этого Э. Митчерлих** (1833) **и Э. М. Пелиго** (1834) **получили бензол,**

     **нагревая бензойную кислоту с избытком извести.** [↑](#footnote-ref-280)
281. **Цит ло кн-..Столетие теории химического строения М -Д961 р 28 .** [↑](#footnote-ref-281)
282. **Название «ароматические вещества», предложенное А. Кекуле** в 1860 г. **для обозначения многочисленной группы соединений, близких по свойствам** с **бензолом, происходит от латинского aromata — духи, благовония.** [↑](#footnote-ref-282)
283. **Экспериментальные данные, полученные** в **начале XX в., показали, что бензольное ядро имеет формулу плоскостного правильного шестиугольника,** в

     **глах которого находятся шесть атомов углерода.** [↑](#footnote-ref-283)
284. **Федор Федорович Бейльштейн (1838—1906)—химик-органик,** в **1866—1 896 гг. профессор Петербургского технологического института, с 1886 г. академик Петербургской Академии наук. Автор капитального много­омного труда «Handbuch der organischen Cheinie» (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.** [↑](#footnote-ref-284)
285. **Чичибабин А. Е. Углерод и его соединения. — В кн.: Менделе­ев Д. И. Основы химии. 9-е изд. М.—Л., 1927, т. 1, с. 483.** [↑](#footnote-ref-285)
286. **Жан Батист Био (1774—1862)—французский физик.** [↑](#footnote-ref-286)
287. **Berzelius J.— Jahresbericlite, 1838, Jg. 17, S. 21—22.** [↑](#footnote-ref-287)
288. **1 Ж. Био показал, что терпентинное масло в парообразном состоянии способно вращать плоскость поляризованного луча.** [↑](#footnote-ref-288)
289. **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.** [↑](#footnote-ref-289)
290. **Пастер Л. Винная кислота и ее значение для учения о строении ма­терии. Об асимметрии органических соединений. СПб., 1894,** [↑](#footnote-ref-290)
291. **См.: Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии. М., 1958, т. 1, с. 425.** [↑](#footnote-ref-291)
292. **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).** [↑](#footnote-ref-292)
293. **Цит. по кн.: Быков Г. В. История стереохимии органических соеди­нений. М., 1966, с. 31.** [↑](#footnote-ref-293)
294. **Якоб Генрих Вапт-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.** [↑](#footnote-ref-294)
295. **Жак Ашиль Ле Бель (1847—1930) — французский химик-технолог, окончил Политехническую школу в Париже, ученик А. Вюрца.** [↑](#footnote-ref-295)
296. **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.** [↑](#footnote-ref-296)
297. **Однако ни А. М. Бутлеров, ни А. Кекуле не смогли вдохнуть жизнь в эту идею и проверить ее на практике.** [↑](#footnote-ref-297)
298. **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.** [↑](#footnote-ref-298)
299. **Цит. по кн.: Блох М. А\* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 32—33.** [↑](#footnote-ref-299)
300. **Цит. по кн.: Гьельт Э. История органической химии. Харьков, 1937,**

     **с. 210.** [↑](#footnote-ref-300)
301. **2 Т а м ж е.** [↑](#footnote-ref-301)
302. **Т а м ж е, с. 211.** [↑](#footnote-ref-302)
303. **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).** [↑](#footnote-ref-303)
304. **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 цо стереохимии.** [↑](#footnote-ref-304)
305. **Цит. по кн.: Вант-Гофф Я. Пространственное расположение атомов.** М., **1911, с. 7.** [↑](#footnote-ref-305)
306. **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.)** [↑](#footnote-ref-306)
307. **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 крестьянпна-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.** [↑](#footnote-ref-307)
308. **Werner A. Lehrbuch der Stereochemie. Iena, 1904, S. 311.** [↑](#footnote-ref-308)
309. **a Артур Рудольф Ганч (1357—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.** [↑](#footnote-ref-309)
310. **Альфред Вернер (1866—1919) — швейцарский химик, окончил Выс­шую политехническую школу в Цюрихе (1889), с 1893 г., профессор Цюрих­ского политехникума (иозже университета), основоположник координацион­ной теории и стереохимии соединений азота, автор «Учебника стереохимии» (1904) и книги «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905).** Ляѵпеят **Нобелевской премии (1913).** [↑](#footnote-ref-310)
311. **Hantzsch A., Werner A. Ober raumliche Anordnung det Atome in Stickstoffhaltingen Molekiilen. — Ber., 1890, Bd. 23, S. 16.** [↑](#footnote-ref-311)
312. **T а и же.** [↑](#footnote-ref-312)
313. **Kolbe Н. Beitrage zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen.—Ann.**

     1. **Chem. u. Pharm., 1845, Bd. 54, S. 145.**

     [↑](#footnote-ref-313)
314. **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.** [↑](#footnote-ref-314)
315. **С конца 1857 г. в Англии началось промышленное производство мовеи- »а. Уже в скором времени насчитывалось 400 производственных помещений ■ 5000 рабочих, занятых в этой промышленности.** [↑](#footnote-ref-315)
316. **Якуб Натансон (1832—1884)—польский химик, окончил Дерпт- екий университет (1855), в 1857—1866 гг. профессор Варшавского универси­тета, автор первых на польском языке учебников органической химии. Он осуществил синтез мочевины (1856).** [↑](#footnote-ref-316)
317. **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).** [↑](#footnote-ref-317)
318. **Строение фуксина было выяснено только в 1878 г. в работах Э. и О. Фишеров. Они показали, что эта краска является производным трн- фенилметана, впервые полученного А. Кекуле при обработке бромбензола амальгамой натрия.** [↑](#footnote-ref-318)
319. **См.: Оглобин В. Н. Красочное производство за границей и в Рос­сии. М., 1915.** [↑](#footnote-ref-319)
320. **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** [↑](#footnote-ref-320)
321. **индивида: «Я определяю вид в сложных телах как собрание веществ, тожде­ственных по природе, соотношению и расположению их элементов».** [↑](#footnote-ref-321)
322. **‘Эрих Христиан Клемменсен (1876—1941) родился в Дании, с 1900 г. работал в США.** [↑](#footnote-ref-322)
323. **Карл Гребе (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.** [↑](#footnote-ref-323)
324. **Карл Теодор Либерман (1842—1914)—немецкий химик, с 1873 г. профессор Берлинской промышленной академии.** [↑](#footnote-ref-324)
325. **Ализарин впервые был выделен в 1826 г. французскими химиками П. Робике и Ж. Коленом из корня марены.** [↑](#footnote-ref-325)
326. **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 Петровсшй земледельческой и лесной академии в Москве.** [↑](#footnote-ref-326)
327. **Шарль Фридель (1832—1899)—французский химик-органик, окончил Страсбургский университет (1852). С 1876 г. профессор Парижского универ­ситета, с 1894 г. член-кор респондент Петербургской Академии наук, один из основателей Французского химического общества.** [↑](#footnote-ref-327)
328. **Джеймс Мейсон Крафте (1839—1917)—американский химик, в 18/0—1874 гг. заведующий кафедрой общей химии Массачусетского техноло­гического института, впоследствии ректор того же института. С 1874 по- 1891 г. работал совместно с III. Фриделем в Парижской горной академии.** [↑](#footnote-ref-328)
329. **Людвиг Гаттерман (1860—1921)—немецкий химик, с 1900 г. про­фессор Фрейбургского университета.** [↑](#footnote-ref-329)
330. **Зденко Ганс Скрауп (1850—1910) — австрийский химик, родился** в **Праге, в 1886**—**1906 гг. профессор Высшей технической школы** в **Граце** [↑](#footnote-ref-330)
331. **Егор Егорович Вагнер (1849—1903)—русский химик-оргаиик, окон­чил Казанский университет (1874), с 1886 г. профессор Варшавского уни­верситета.** [↑](#footnote-ref-331)
332. **Лев Александрович Чу гаев (1873—1922)—русский химик. В 1895 г.** [↑](#footnote-ref-332)
333. **«кончил Московский университет. В 1896—1904 гг. заведовал химической** [↑](#footnote-ref-333)
334. **Классические синтезы М. Бертло. — Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 5,**

     ■с. **731—747.** [↑](#footnote-ref-334)
335. **Из ацетилена М. Бертло получил этан, этилен, фенол, муравьиную, уксусную и щавелевую кислоты.** [↑](#footnote-ref-335)
336. **Михаил Григорьевич Кучеров (1850—1911)—русский химик-орга­ник, в 1871 г. окончил Петербургский земледельческий институт, в котором ю 1902 по 1910 г. читал лекции.** [↑](#footnote-ref-336)
337. **См.: Кучеров М. Г. О новом способе гидратации углеводородов ацети­ленового ряда. — ЖРФХО, 1881, т. 13, с. 392, 542.** [↑](#footnote-ref-337)
338. **Первые патенты на производство уксусного алфдегида из ацетилена с помощью реакции Кучерова были заявлены в 1910 г. Производство СН3СНО из С2Н2 началось** в **1916 г.** [↑](#footnote-ref-338)
339. В 1863 г. при действии диэтилцинка на SiCl4 Ш. Фридель синтезиро­вал первое кремнийорганическое соединение:

     **SiCU+2 Zn (СгН5)** 2**-\*-Si (С**3**Н**5**)**4+2 **ZnCI**2 [↑](#footnote-ref-339)
340. Иван Лаврентьевич Кондаков (1857—1931) родился в Вилюйске (Якутия), окончил Петербургский университет (1884), с 1886 по 1895 г. ра­ботал в Варшавском университете, а с 1895 по 1918 г. профессор универси­тета в Тарту. [↑](#footnote-ref-340)
341. Живоин Ильич Иоцич (1870—1914)—химик-органик. По националь­ности серб, окончил Петербургский университет (1898), ученик А. Е. Фа­ворского. [↑](#footnote-ref-341)
342. 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). [↑](#footnote-ref-342)
343. 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. [↑](#footnote-ref-343)
344. Правильная формула CsH^Oe была установлена в 1886 г. [↑](#footnote-ref-344)
345. **Eerichte, 1870, Bd. 3, S. 990—992; см.: Менделеев Д. И. Научный архив, т. 1. Периодический закон. М., 1953, с. 188—191, 198.** [↑](#footnote-ref-345)
346. **Менделеев Д. И. Новые материалы по истории открытия периоди­ческого закона. М,—Л., 1950, с. 19—83,** [↑](#footnote-ref-346)
347. **Более подробно см.: Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. .Менделеева в атомистике. II. Атомные веса и периодичность. М., 1978.** [↑](#footnote-ref-347)
348. **Иван Васильевич Авдеев (1818—1865)—русский химик, окончил Институт корпуса горных инженеров (1836), ученик Г. И. Гесса. В работе «О глицин и его соединениях» (1842) дал точные химические анализы сое- ' динений бериллия: BeS04, BeClj, 2KF2-BeFj. Доказал, что оксид бериллия имеет формулу ВеО.** [↑](#footnote-ref-348)
349. **Богуслав Браунер (1855—1935) —чешский химик, с 1880 г. доцент, а с 1897 г. профессор Пражского университета.** [↑](#footnote-ref-349)
350. **Цит. по кн.: Волкова Т. В. Укрепителя периодического закона. — Успехи химии, 1944, т. 13, вып. 4, с. 324.** [↑](#footnote-ref-350)
351. **Менделеев** Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 228. [↑](#footnote-ref-351)
352. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 149—150.** [↑](#footnote-ref-352)
353. **’Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 401.** [↑](#footnote-ref-353)
354. **Ларе Фредерик Н и л ь с о н (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).** [↑](#footnote-ref-354)
355. **N і Ison L. — Compt. rend., 1879. v. 89, p. 645.** [↑](#footnote-ref-355)
356. **Цит. по кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. М., 1976, с. 57.** [↑](#footnote-ref-356)
357. **Nil son L. F. — Вег., 1880, Bd. 13, S. 1439.** [↑](#footnote-ref-357)
358. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 100.** [↑](#footnote-ref-358)
359. **После открытия технеция (1937), астата (1940) и прометия (1947) все клетки в периодической системе от водорода до урана были заполнены.** [↑](#footnote-ref-359)
360. **Винклер К. Открытие новых элементов за последние двадцать пять лет. — ЖРФХО, 1897, т. 29, вып. 3, отд. II, с. 75.** [↑](#footnote-ref-360)
361. **‘Там же, с. 73, 75.** [↑](#footnote-ref-361)
362. **Как было установлено впоследствии, все благородные газы, за исключе­нием гелия, имеют изотоны. Йеон 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** [↑](#footnote-ref-362)
363. **Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М., 1971, с. 113.** [↑](#footnote-ref-363)
364. **Рамзай В. Благородные и радиоактивные газы. Одесса, 1909, с. 12.** [↑](#footnote-ref-364)
365. **П и ч ч и н и А. Периодическая система элементов Менделеева и новые составные части атмосферы. — ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 4, отд. II, с. 29, 86.** [↑](#footnote-ref-365)
366. **Т а м ж е, с. 80.** [↑](#footnote-ref-366)
367. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 468.** [↑](#footnote-ref-367)
368. **‘Там же, с. 492.** [↑](#footnote-ref-368)
369. **Т а м же, с. 499.** [↑](#footnote-ref-369)
370. **См. русский перевод: Рамзай В., Траверс М. Аргон** и **его спутни­ки.— ЖРФХО, 1901, т. 33, вып. 1, отд. II.** [↑](#footnote-ref-370)
371. **В 80-х годах XIX в. выяснилось, что дидим (Di) не элемент, а смесь редкоземельных элементов (неодима и празеодима).** [↑](#footnote-ref-371)
372. **Последний из редкоземельных элементов — прометий (Pm) — был в** [↑](#footnote-ref-372)
373. **1945 г. искусственно получен с помощью ядерных реакций.** [↑](#footnote-ref-373)
374. **См.: Браунер Б. О положении редкоземельных элементов в перио­дической системе. — ЖРФХО, 1902, т. 34, с. 142.** [↑](#footnote-ref-374)
375. **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),** [↑](#footnote-ref-375)
376. **Цит. по ст.: Ben fey О. Т. Prout’s Hypothesis. Selected Readings in the History of Chemistry. New York, 1965, p. 144.** [↑](#footnote-ref-376)
377. **Цит. по ст.: Блох М. А. К истории гипотезы Праута.—Успехи химии, 1940, т. 9, вып. 2—3, с. 278.** [↑](#footnote-ref-377)
378. **Berzelius J. Jahresbericht, 1823, Jg. 2, S. 39; см. также: Ф л а в и ц- хий Ф. М. Очерк развития знания о химических элементах. Казань, 1894, с. 49.** [↑](#footnote-ref-378)
379. **Жан Сервэ Стас (1813—1891)—бельгийский химик, окончил универ­ситет в Лувене, с 1840 по 1865 г. профессор химии Военной школы в Брюс- ■селе.** [↑](#footnote-ref-379)
380. **Стас Ж. Выдержки из «Исследований о взаимных отношениях меж­ду** атомными **весами». — Успехи химии, 1940, т, 9, вьць 2-3, с. 296.** [↑](#footnote-ref-380)
381. **Т а м ж е, с. 258.** [↑](#footnote-ref-381)
382. **Менделеев Д. И. Избр. соч., 1935,** т. **II, с. 164.** [↑](#footnote-ref-382)
383. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 451^452.** [↑](#footnote-ref-383)
384. **Джозеф Норман Локьер (1836—1920)—английский астрофизик, основатель и редактор «Nature» (с 1869 г) .президент Британской ассоциа­ции в 1903—1904 гг.** [↑](#footnote-ref-384)
385. **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.** [↑](#footnote-ref-385)
386. **Ландольт Г., Оствальд В., Зейберт К. Отчет Комиссии по установлению атомных весов.— ЖРФХО, 1899, т. 31, отд.** II, **с. 13—14.** [↑](#footnote-ref-386)
387. **Работа по определению точных атомных масс элементов продолжается до сегодняшнего дня. Уточненные таблицы атомных масс периодически пуб­ликуются Международной комиссией по атомным массам.** [↑](#footnote-ref-387)
388. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 218,** [↑](#footnote-ref-388)
389. **Бекетов** Н. Н. ЖРФХО, 1909, т. 41, с. 35. [↑](#footnote-ref-389)
390. **Фридрих Гофман (1660—1742)—немецкий врач и химик, профес­сор университета в Галле.** [↑](#footnote-ref-390)
391. **Менделеев Д. И. Растворы. М.—Л., 1959, с. 389.** [↑](#footnote-ref-391)
392. **Более подробно см.: Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959.** [↑](#footnote-ref-392)
393. **Менделеев Д. И. Соч., т. 4, с. 417.** [↑](#footnote-ref-393)
394. **\* Т а м ж е, с. 528.** [↑](#footnote-ref-394)
395. **Гуго де Фриз (1848—1935)—голландский ботаник. Профессор и ректор Амстердамского университета.** [↑](#footnote-ref-395)
396. **Вильгельм Пфеффер (1845—1920)—немецкий физиолог растений. Профессор университетов в Бонне (с 1873), Тюбингене (с 1878) и Лейпциге**

     1 QO\*7\ [↑](#footnote-ref-396)
397. **Van’t Hoff J. Zphys. chem., 1887, Bd, 1, S. 481,** [↑](#footnote-ref-397)
398. **Франсуа Мари Рауль (1830—1901)—французский химик, профессор университета в Гренобле (с 1867 г.), член-корреспондент Парижской Академии наук. Иностранный член-корреспондент Петербургской Академии паук (с 18S9 г.).** [↑](#footnote-ref-398)
399. **Новый метод определения молекулярных масс Рауля нашел широкое практическое применение после работ Патерно, Назинн (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.** [↑](#footnote-ref-399)
400. **Для растворов неэлектролитов і=1. Для растворов электролитов ко­эффициент і был больше единицы и приближался к 2 для одновалентных и к 3 для одно- и двухвалентных соединений.** [↑](#footnote-ref-400)
401. **Сванте Аррениус (1859—1927)—шведский физико-химик, в 1882 г. окончил университет в Уйсале, 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.** [↑](#footnote-ref-401)
402. **•Оствальд В. О растворах. — ЖРФХО, 1889, т. 21, вып. 1, отд. II,**

     **с. 8.** [↑](#footnote-ref-402)
403. **А г г h ё п і u s S. Untersuchungen iiber die galvanische l.eitfahigkeit der Elektrolyte. — Ostwald’s Klassiker. Leipzig, 1907, Bd. 160, S. 17.** [↑](#footnote-ref-403)
404. **В 1834** p. **М. Фарадей ввел следующие термины: «электролит», «элект­ролиз», «анод», «катод», «ион», «анион», «катион». Слово «ион» происходит от греческого слова, означающего «странствующий». Эти термины прочно ут­вердились в научной литература и сыграли немалую роль в понимании и изучении электрохимических процессов.** [↑](#footnote-ref-404)
405. **Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959, с. 179—180.** [↑](#footnote-ref-405)
406. **Вода по теории Аррениуса должна занять место абсолютно нейтраль­ного вещества (pH 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.** [↑](#footnote-ref-406)
407. **Если гндроксид-ион—носитель основных'свойств, то безводные основ­ные оксиды, аммиак и амины, которые способны нейтрализовать кислоты е образованием солей, находятся вне теории Аррениуса. Химия неводных раст­воров, таким образом, нуждалась в своей теории.** [↑](#footnote-ref-407)
408. **См.: главу XVII.** [↑](#footnote-ref-408)
409. **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.** [↑](#footnote-ref-409)
410. **Arrhenius S. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913, S. 16.** [↑](#footnote-ref-410)
411. **Каблуков И. А. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Ар­рениуса) в связи с учением о химическом равновесии. М., 1891, с. 130.** [↑](#footnote-ref-411)
412. **Т а м ж е, с. 134—135.** [↑](#footnote-ref-412)
413. **Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929) — русский физико-хи- мик, в 1878 г. окончил Горный институт в Петербурге, а в 1880 г. — Петер­бургский университет, ученик Д. И. Менделеева, с 1886 но 1907 г. профессор Петербургского университета, преемник (1891) Д. И. Менделеева но 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. [↑](#footnote-ref-413)
414. **Название «калория» для единицы количества теплоты впервые предло­жили П. Фавр и И. Зильберман в 1852 г.** [↑](#footnote-ref-414)
415. **Гесс Г. И. Термохимические исследования. М., 1958, с. 109—ПО.** [↑](#footnote-ref-415)
416. **Юлиус Томсен (1826—1909)—датский химик. С 1866 г. профессор Копенгагенского университета. В 1883—1902 гг. директор Политехнического института в Копенгагене.** [↑](#footnote-ref-416)
417. **Каблуков И. А. Работы М. Вертело по термохимии.— В кн.! М. Вертело, 1827—1927. Л., 1927, с. 45.** [↑](#footnote-ref-417)
418. **Алексей Лаврентьевич Поты лиц ын (1845—1905)—русский химик. Окончил Петербургский университет. В 1883—1895 гг. профессор Варшавско­го университета; в 1895—1900 гг. директор Ново-Александрийского инсти­тута.** [↑](#footnote-ref-418)
419. **Владимир Федорович Лугинин (1834—1911)—русский химик. С 1891 г. приват-доцент, а с 1899 г. профессор Московского университета, где основал термохимическую лабораторию.** [↑](#footnote-ref-419)
420. **Лугинин В. Ф. Краткий курс термохимии. М., 1903, с. 115.** [↑](#footnote-ref-420)
421. **В redig G. М. Berthelot — Z. angew, Chem., 1907, Bd. 20, S. 689.** [↑](#footnote-ref-421)
422. **Вант-Гофф Я- Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с, 149.** [↑](#footnote-ref-422)
423. **Я н Г. Основания термохимии и ее значение для теоретической химии. СПб., 1893, с. 20.** [↑](#footnote-ref-423)
424. **Менделеев Д. И. Основы химии. СПб., 1900, с. 543.** [↑](#footnote-ref-424)
425. **Вант-Гофф Я. Современная теория растворов,— Научное обозрение, 1896, № 19, с. 584. '** [↑](#footnote-ref-425)
426. **Никоаай Николаевич Бекетов (1827—1911)—русский физико-хи- мик, 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.** [↑](#footnote-ref-426)
427. **Бекетов Н. Н. Речи химика. СПб., 1908, с. 149.** [↑](#footnote-ref-427)
428. **Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних эле­ментов другими, .— Избранные произведения по физической химии. Харьков,. 1955, с. 38.** [↑](#footnote-ref-428)
429. **Т а м ік е, с. 49.** [↑](#footnote-ref-429)
430. **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.** [↑](#footnote-ref-430)
431. **Гульдберг К. М., Вааге П. Исследования сил химического сродст­ва. Харьков, 1892, с. 7.** [↑](#footnote-ref-431)
432. **Петер Вааге (1833—1900)—норвежский химик, с 1866 г. — профес­сор химии университета в Христиании.** [↑](#footnote-ref-432)
433. **Рудольф Клаузиус (1822—1888) — немецкий физик, профессор Цюрихского (с 1857 г.), Вюрцбургского (с 1867 г.) и Боннского (с 1869 г.) университетов.** [↑](#footnote-ref-433)
434. **Clausius R. — Pogg: Ann., 1857, Bd. 100, S. 361—362.** [↑](#footnote-ref-434)
435. **Williamson A. Cber die Theoria der Atherbildung. — Ann. Chem. Parm., 1851, Bd. 77, S. 46.** [↑](#footnote-ref-435)
436. **Джемс Клерк Максвелл (1831—1879) — английский физик, член Лондонского королевского общества.** [↑](#footnote-ref-436)
437. **Людвиг Больцман (1844—1906)—австрийский физик, профессор физики в университетах в Граце (1869—1888), в Мюнхене (1889—1894) и Вене (с 1894 г.).** [↑](#footnote-ref-437)
438. **Менделеев** Д. И. Соч., т. 8, с. **638—**639. [↑](#footnote-ref-438)
439. **Менделеев** **Д.** И. Соч., 1949, т. **15,** с. 569. [↑](#footnote-ref-439)
440. **8 Менделеев Д.** И. Соч., 1952, т. 25, с. 297. [↑](#footnote-ref-440)
441. **Вант-Гофф Я. Современная теория растворов.'—Научное обозрение, 1896, № 19, с. 583—584.** [↑](#footnote-ref-441)
442. **Анри Лун Ле Шателье (1850—1936) — французский фнзико-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. бил избран членом-корреспондентом, а в 1926 г. — почетным членом Академии наук СССР. В его лабораториях работало много русских ученых.** [↑](#footnote-ref-442)
443. 3 Там же. [↑](#footnote-ref-443)
444. Цит, по кн.г Всеобщая история химии. М., 1981. с. 110. [↑](#footnote-ref-444)
445. **Вант-Гофф** Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 109, [↑](#footnote-ref-445)
446. **Розебом Б. Значение учения о фазах.— ЖРФХО, 1901, т. 33, вып. 6, отд. II, с. 91.** [↑](#footnote-ref-446)
447. **Термин «химическая кинетика» впервые появился в нашей литературе в 1888 г. в книге Н. А. Меншуткина «Очерк развития химических воззрений».** [↑](#footnote-ref-447)
448. **Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 325.** [↑](#footnote-ref-448)
449. **Аналогичную формулу вывели английские химики Ф. Гаркур и В. Эссон в 1866 г. Они показали, что скорость химической реакции прямо пропор­циональна количеству превращающегося вещества.** [↑](#footnote-ref-449)
450. **В 1876 г. американский химик К. Джексон установил, что изомер с за­местителем в орто-положепии реагирует с наименьшей скоростью. Это явле­ние получило впоследствии название «орто-эффект».** [↑](#footnote-ref-450)
451. **См.: Бутлеров А. М. Научная и педагогическая деятельность. М, 1S61, с. 272.** [↑](#footnote-ref-451)
452. **Менделеев Д. И. Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889, с. 320.** [↑](#footnote-ref-452)
453. **В а н т-Г о ф ф Я- Г. Очерки по химической динамике. Л., 1930, с, 36.** [↑](#footnote-ref-453)
454. **\* Т а м ж е.** [↑](#footnote-ref-454)
455. **Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 37.**

     347 [↑](#footnote-ref-455)
456. **В этой работе автор впервые ввел термин «константа скорости реак­ции».** [↑](#footnote-ref-456)
457. **В а н т-Г о ф ф Я. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 57,** [↑](#footnote-ref-457)
458. **Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764—1633)—русский химик, академик Петербургской Академии наук (1812).** [↑](#footnote-ref-458)
459. **Кирхгоф К. С. О приготовлении сахара из крахмала.— Технологи­ческий журнал, 1812, т. 9, ч. 1, с. 4.** [↑](#footnote-ref-459)
460. **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.** [↑](#footnote-ref-460)
461. **\* Цит. по кн.: Арбузов. А. Е. Избранные работы по истории химии. М, 1975, с. 13—14.** [↑](#footnote-ref-461)
462. **См.: Berzelius J. — Jahresbericht, 1834/1836, Bd. 15, S. 237.** [↑](#footnote-ref-462)
463. **Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 211.** [↑](#footnote-ref-463)
464. **См.: Berzelius J. Quelques idees surune nouvelle lore agissant dans les combinaisons des corps organiques. — Ann. chim. phys., 1836, t. 61, p. 146.** [↑](#footnote-ref-464)
465. **\* Митташ, Тей с. От Дэви и Деберейнера до Дикона. Харьков, 1934,. с. 79.** [↑](#footnote-ref-465)
466. **Т а м ж е, с. 81—82.** [↑](#footnote-ref-466)
467. **Христиан Фридрих Шенбайн (1799—1868)—швейцарский химик, с 1835 г. профессор физики н химии в Базельском университете, в 1839 г. от­крыл озон.** [↑](#footnote-ref-467)
468. **‘Коновалов Д. П. Роль контактных действий в явлениях диссо­циации. СПб., 1885, с. 75.** [↑](#footnote-ref-468)
469. **. 2 Менделеев Д. И. Соч., 1949, т. 15, с. 345—354.** [↑](#footnote-ref-469)
470. **Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 197—**

     **198.** [↑](#footnote-ref-470)
471. **Густав Тамман (1861—1938)—физико-химик, уроженец Ямбурга (ныне Кингисепп Ленинградской обл.), окончил Дёрптский университет (1882), с 1892—по 1903 г. профессор Дерптского университета. В 1903—1930 гг. про­фессор университета в Гёттингене.** [↑](#footnote-ref-471)
472. **Тамман Г. Реакция бесформенных ферментов.—ЖРФХО, 1892, т. 24, вып. 9, с. 717.** [↑](#footnote-ref-472)
473. **Эдуард Бухнер (1860—1917) — немецкий химнк-органик.** [↑](#footnote-ref-473)