24г Ф491

ББК

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ф49

Алтайский

Гаеударстайиашй

yMtfcwvr

ЙНйЛНОТВКА

Им. J\*

\ЗД5Ъ6

Фигуровский Н. А.

История химии : Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. — М.: Просвещение, 1979. — 311 с., ил.

Книга предназначена для студентов — будущих учителей химии. В пособии раскрыт процесс становления химии от ее зарождения до текущего столетня, отдель­ные главы посвящены борьбе передовых научно-матеоиалистических идей с отжив­шим старым, мешающим развитию важнейших химических наук. В книгу включен материал о виднейших ученых-химика х, как зарубежных, так и работавших в России и в СССР, и о деятельности крупнейших химических школ нашей страны. Большое внимание уделено формированию диалектико-материалистического миро­воззрения и воспитанию будущего поколения в духе интернационализма и пат­риотизма.

60602-703

> **,о**з**Т 79**- 45-79 4309021400 ББК 24г

**(** ’" 54(09)

© Издательство «Просвещение», 1979 г.

Предлагаемый краткий курс истории химии представляет со­бой попытку изложить комплекс основных сведений, необходи­мых для понимания путей и закономерностей развития химии Создание курса истории химии, предназначенного для педагоги­ческих институтов, связано с тщательным отбором материала, относящегося как к фактическому содержанию курса, так и к историческому анализу и оценке важнейших явлений и событий в истории химии.

В книге описан весь исторический путь развития химии, от ее зарождения в глубокой древности и до нашего времени. Каж­дому периоду отведено место, соответствующее исторической значимости этих периодов и этапов. Естественно, что для пони­мания в историческом аспекте современного состояния химии и перспектив ее дальнейшего развития наиболее важными разде­лами курса должны служить периоды и этапы, непосредственно примыкающие к современности.

Эти соображения и легли в основу плана предлагаемого кур­са и распределения фактического материала по главным хроно­логическим периодам. В первой части книги, где описано разви­тие химии в древности, средние века и в начале нового времени, материал изложен наиболее сжато, без особой детализации соответствующих событий и явлений. Большая часть курса по­священа историческому обзору становления «классической химии» в XIX в. и важнейших направлений исследований в теку­щем столетии. Последние главы курса, освещающие развитие отдельных химических наук в текущем столетии, представляют собой лишь краткие обзоры важнейших открытий и явлений. Более подробное описание и исторический анализ огромного фактического материала, относящегося к развитию химии в теку­щем столетии, в особенности за последние 30 лет, — самостоя­тельная задача, которую еще предстоит решить историкам химии.

Отметим две особенности предлагаемого учебного пособия,отличающие его от обычных историко-научных монографий. Во-первых, изложение истории крупнейших открытий и исследо­ваний всюду" сопровождается краткими биографическими справ­ками, посвященными авторам этих открытий и исследований, или же просто указаниями о времени их жизни. Во-вторых, в курсе выделены особые главы о развитии химии в России и в СССР. Едва ли есть необходимость аргументировать важность вклю­чения этих сведений в учебное пособие.

Данное пособие рассчитано и на чтение избранных глав по истории химии в тех высших учебных заведениях, где по каким- либо причинам чтение полного курса невозможно. В дополнение к лекционному курсу целесообразно организовать семинарские занятия для обсуждения и более подробной разработки важней­ших вопросов исторического развития химии, особенно методо­логических проблем истории науки. Краткие доклады на таких семинарах поручаются студентам вместе с рекомендацией соот­ветствующей литературы.

Значение преподавания истории науки, и истории химии в частности, в системе подготовки учителей химии в средней шко­ле многократно подчеркивалось многими видными деятелями науки и культуры. Неоспоримо и большое идейно-воспитатель­ное значение этого курса. Классики марксизма-ленинизма мно­гократно указывали на важность разработки и изучения истории науки и техники для дальнейшего развития диалектического ма­териализма и теории познания.

Остается высказать надежду, что предлагаемое учебное по­собие будет содействовать улучшению преподавания истории химии, повышению научного и идейного уровня подготовки спе­циалистов и прежде всего учителей химии средних школ.

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем достигнуть современного состояния, химия про­шла сложный, многовековый путь развития. С течением времени круг известных химикам веществ, методов их получения и ис­следования постепенно расширялся. Одновременно расширялись и совершенствовались теоретические представления о составе и строении веществ, о химических явлениях и процессах.

Уже при самом общем знакомстве с этим процессом накоп­ления химических знаний выявляются некоторые его характер­ные особенности. Прежде всего следует отметить, что основные направления развития химии заметно изменялись от эпохи к эпохе; так, каждой из них были свойственны свои проблемы, выдвигавшиеся для разработки и решения. В истории химии известны периоды практической и ремесленной химии, алхимии, иатрохимии, теории флогистона, аналитической и пневматиче­ской химии, химической революции, формирования атомно­молекулярного учения, зарождения и развития органической хи­мии, физической химии и т. д.

Это объясняется тем, что развитие химии (как и других наук) происходило в определенных социально-экономических условиях, во взаимодействии с различными общественными явле­ниями и процессами. Огромное и разностороннее влияние на прогресс в области химии оказывали крупнейшие социально-эко­номические события: социальные революции, войны, научные и промышленные революции и другие явления.

Вторая особенность исторического процесса развития химии состоит в неравномерности протекания этого процесса. В исто­рии химии известны периоды почти полного застоя и, наоборот, бурного, скачкообразного развития химических знаний. Это обусловлено социально-экономическими факторами. Так, в конце XVIII в. во Франции произошла буржуазная революция и почти одновременно с ней химическая революция как результат кру­шения теории флогистона и возникновения кислородной теории горения. В начале XIX в. центр развития химии переместился в

Англию, где возникла химическая атомистика и сделаны круп­ные открытия, что было связано с промышленной революцией, начавшейся в Англии в конце XVIII в. В результате Великой Октябрьской социалистической революции Советский Союз в короткий срок стал одной из ведущих стран в области развития науки. Из этого следует, что истинные причины и предпосылки развития химических знаний нельзя понять, если рассматривать их в отрыве от социально-экономической обстановки.

Основоположники марксизма-ленинизма многократно указы­вали на существование взаимосвязи и взаимообусловленности науки и производства. Ф. Энгельс подчеркивал, что «с самого начала возникновение и развитие наук обусловлено производ­ством»

Помимо этого, проявляются тенденции, обусловленные внут­ренними потребностями самой развивающейся науки, в частно­сти, необходимостью теоретических обобщений добытого экспе­риментального материала или, наоборот, экспериментальной проверки вновь выдвигаемых гипотез и теорий. Наконец, сущест­вует еще один фактор развития науки. Это ученые, ее творцы. Несомненно, что от наличия хорошо подготовленных ученых, их организационных способностей в руководстве научными коллек­тивами и других личных качеств в большой степени зависит не только успех отдельных научных исследований, но и рациональ­ная направленность и интенсивность развития соответствующих областей науки.

Надо иметь в виду, что ученые представляют в определенной степени «продукт» своей эпохи как по своему общему мировоз­зрению, так и по направлению и характеру исследовательских задач, которые они ставят и решают. При всем этом нельзя, однако, отрицать большого значения индивидуальных качеств и интеллекта ученых, сказывающихся в постановке и решении на­учных задач. История отдельных открытий и развития науки вообще неразрывно связана с именами крупных ученых, с осо­бенностями их творчества и условий их научной деятельности. Вот почему научно-биографический материал должен составлять неотъемлемую часть истории науки.

История химии отчетливо показывает, что социальные рево­люции и связанная с ними перестройка социально-экономиче­ского базиса и его надстроек, как правило, ведут к резкому подъему научной активности ученых, к повышению интенсивно­сти процесса развития науки, к научно-техническим революциям.

Ярким примером в этом отношении служит Октябрьская революция в России, давшая мощный импульс развитию науки и выдвинувшая в короткий срок нашу страну на одно из первых мест в мире в области науки, промышленности и обра­зования.

Быстрый научно-технический прогресс в отдельных странах, как свидетельствует история, начинается обычно в результате резкого обострения потребностей в развитии производства, в ре­шении важнейших научно-технических задач государственного значения, в связи с жизненной необходимостью быстрого подъ­ема экономического потенциала страны.

Однако наличие потребностей про изводства и общества в широком смысле хотя и необходимо, но еще недостаточно для решения любых научно-технических задач, выдвигаемых жизнью. Одновременно необходимы и соответствующие матери­альные условия и технические возможности для практической реализации поставленных задач. Характер и содержание науч­ных проблем, решавшихся в различные исторические эпохи, были всегда связаны с уровнем производительных сил обще­ства. Определенному уровню произ водительных сил всегда соот­ветствовала и определенная ступень развития науки и техники. К. Маркс писал в связи с этим: «Человечество ставит себе всегда такие задачи, которые оно может решить, так как при ближай­шем рассмотрении всегда оказывается, что сама задача только тогда выдвигается, когда уже существуют или, по крайней мере, находятся в процессе возникновения материальные условия, не­обходимые для ее разрешения»[[1]](#footnote-1).

Процесс исторического развития химии (и науки вообще) следует рассматривать в тесной связи и обусловленности с со­циально-экономическими явлениями, т. е. как процесс диалекти­ческого развития. Как известно, Ф. Энгельс указывал, что диалектическое развитие — это «причинная связь того поступа­тельного движения, которое сквозь все отклонения в сторону и сквозь все попятные шаги пробивается от низшего к высшему»[[2]](#footnote-2). В настоящее время история химии в основном уже прошла соби­ратель ный период своего развития На очереди стоит задача диалектической обработки накопленного (и описанного) факти­ческого материала, выяснения причинных связей и взаимо­обусловленности исторических явлений. Конечная цель разра­ботки истории химии состоит в открытии общих законов науч­ного прогресса, в создании научных основ предвидения дальней­ших путец развития химических наук

Важнейшей задачей истории химии является исторический анализ состояния химических знаний в различные эпохи, уста­новление причин и предпосылок крупнейших открытий и направ­лений исследований. При этом особое значение приобретает объективная оценка и критика теорий и экспериментальных исследований ученых прошлого, естественно, на фоне социально- экономической обстановки. Решая эту задачу, история химии воспитывает критический подход к идеям, теориям и методам

**1 Маркс К. н Энгельс Ф. Соч., т, 14, с. 438,**

исследований современных ученых, помогая тем самым правиль­но оценивать действительные достижения науки в наши дни. Ф. Энгельс указывал, что «знакомство с историческим развитием человеческого мышления... необходимо для теоретического естествознания и потому, что оно дает масштаб для выдвигае­мых этим естествознанием теорий»1.

Знакомясь с историей научных открытий, современные иссле­дователи нередко убеждаются в том, что корни многих откры­тий так или иначе лежат в прошлом науки. Одни открытия пред­ставляют собой следствие или развитие ранее высказанных идей и гипотез, другие — обобщают уже известные, но не связанные друг с другом экспериментальные данные, гипотезы и теории.

Вместе с тем изучение истории химии приводит к выводу, что крупнейшие открытия были всегда связаны с новаторской деятельностью ученых, своевременно выдвигавших и разраба­тывавших наиболее актуальные и злободневные проблемы.

Знакомство с ходом исторического развития химии раскры­вает различные стороны процесса накопления химических зна­ний. История крупных открытий и исследований ученых, их достижений и неудач, борьбы мнений, влияния традиций и т. д. дает возможность современному специалисту использовать в своей практической работе огромный опыт научной, производст­венной и общественной деятельности многих поколений выдаю­щихся ученых.

История химии свидетельствует, что наука развивается сов­местными усилиями ученых всех народов мира, а не только представителей лишь нескольких наций Европы, как утверж­дают некоторые историки науки — буржуазные националисты. Поэтому очевидно значение истории науки для установления дружбы и взаимопонимания между учеными разных стран, их объединения в борьбе за научный прогресс, за использование достижений науки в мирных целях, для подъема благосостояния человечества.

Естественно, история химии изучает процесс развития хими­ческих знаний с учетом национальных и государственных осо­бенностей, условий исследовательской деятельности и традиций, сложившихся в отдельных странах. В частности, в России науч­ные традиции, основанные М. В. Ломоносовым, Д. И. Менделее­вым и другими виднейшими учеными-патриотами, играют боль­шую положительную роль в развитии науки.

Среди различных методов преподавания химии исторический метод, несомненно, имеет серьезные преимущества. Пользуясь историческим материалом, преподаватель как бы вводит уча - щихся в самую лабораторию научного творчества ученых, пока­зывая, как возникали и развивались новые идеи и производились научные открытия.

Особо следует подчеркнуть идейно-воспитательное значение истории химии. Рассматривая явления и события прошлого науки в их последовательности и взаимосвязи, история химии с боль­шой наглядностью демонстрирует, что наука в своем развитии подчинена всеобщим законам диалектического и исторического материализма.

В современную эпоху быстрого научно-технического про­гресса знание истории химии помогает исследователям, препода­вателям и производственным работникам более отчетливо созна­вать свою роль специалиста, правильно понимать и выполнять задачи дальнейшего развития науки и техники. История химии изучает и описывает процесс развития химии на протяжении огромного периода времени — от глубокой древности и до наших дней. Естественно, что в кратком курсе речь может идти лишь о наиболее важных исторических событиях, явлениях и процес­сах, характеризующих важнейшие стороны накопления и разви­тия химических знаний.

В эпоху научно-технической революции развитие химии идет исключительно быстрыми темпами. То, что еще вчера считалось новейшими достижениями науки, сегодня может стать достоя­нием истории, однако не все события недавнего прошлого отно­сятся к истории. Объектами исторического изучения следует счи­тать лишь те события, которые могут быть объективно оценены не только в сравнении с прошлым, но и с точки зрения последую­щего развития науки после того, как становится очевидным их научное и практическое значение.

Для понимания процесса развития химии в нашу эпоху наи­большее значение имеет изучение истории новейших открытий и исследований. Поэтому знакомство с историей химии последнего столетия приобретает особо важное значение для будущих спе- циалистов-химиков.

**\*** ГЛАВА I.

ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ В ДРЕВНОСТИ

ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ У ПЕРВОБЫТНЫХ ЛЮДЕЙ

Процесс накопления химико-практических знаний начался в глубокой древности. Протекал он медленно. Условия жизни лю­дей при первобытном родовом строе, добывавших средства к существованию путем использования природных продуктов, не благоприятствовали развитию производительных сил. Прошло несколько тысячелетий, прежде чем первобытные люди в жесто­кой борьбе за жизнь овладели некоторыми случайными химиче­скими знаниями. В доисторические времена люди познакомились с поваренной солью, ее вкусовыми и консервирующими свойст­вами. Потребность в одежде научила наших далеких предков примитивными методами обрабатывать шкуры животных.

Овладение огнем произошло приблизительно 100 тысяч лет назад и ознаменовало новую эру в истории культуры. Для чело­века каменного века костер стал и своеобразной химической ла­бораторией. На огне он испытывал различные камни и минералы, обжигал глиняную посуду. Здесь же были получены и первые образцы металлов из руд — свинец, олово и медь.

На ранних стадиях первобытного строя металлы, особенно встречающиеся в самородном состоянии, применялись для укра­шений. А в эпоху неолита металлы уже применялись для изго­товления орудий труда и оружия. В ряде регионов люди были знакомы и с некоторыми свойствами металлов, например плав­костью.

Названия некоторых металлов на языках древних народов связаны с космическими явлениями. Золото, например, называ­лось солнечным металлом или просто солнцем. Название Aurum происходит от латинского «аврора» — утренняя заря. Древние египтяне, армяне и другие народы знали о метеоритном железе, называли его «упавшим с неба» и «капнувшим с неба». В эпоху первобытного общества были известны и некоторые минераль­ные краски (охра, умбра и др.), применявшиеся для окраски различных предметов быта, тканей, для пещерной живописи и татуировки.

k Первоначальные достижения человека в области практиче­ской химии были очень скромны, но на их основе происходило развитие химических знаний в последующие эпохи.

РЕМЕСЛЕННАЯ ХИМИЯ В РАБОВЛАДЕЛЬЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

В рабовладельческом обществе, основанном на эксплуатации труда огромного количества рабов, зародилась специализация производственных процессов, появились ремесленники — про­фессионалы в различных областях химической техники. Значи­тельные достижения были сделаны в области металлургии. За несколько тысячелетий до н. э. в древних районах Месопота­мии, Закавказья, Малой Азии и Египта добывали, очищали и обрабатывали золото. Были хорошо известны приемы добычи из руд меди, олова, свинца, а позднее серебра и ртути. Особый инте­рес вызывает широкое распространение в древнем мире медных («медный век»), а в дальнейшем бронзовых («бронзовый век») изделий. Предположение о том, что все эти предметы произве­дены из самородной меди, не выдерживает критики, если иметь в виду сравнительную редкость самородной меди в природе. Несомненно, что большие количества меди получали в древности не только из окисных руд, но и из сернистых. По-видимому, сер­нистые руды перед выплавкой меди подвергались окислитель­ному обжигу, как это описано в позднейших сочинениях (напри­мер, у Теофила-пресвитера в X в.). Изделия из чистой меди про­изводили в Месопотамии, Малой Азии, в Египте в IV—III тыся­челетиях до н. э. К середине III тысячелетия до н. э. относится начало «бронзового века».

Железо в эту эпоху было известно только метеоритное. Желе­зо из металлических руд тогда не получали, несмотря на то что для этого вовсе не требовались высокие температуры. Только в XII в. до н. э. в Малой Азии, на юге Армении, в Египте и Месо­потамии появились изделия из «земного» железа и начался «железный век». Археологические данные указывают, что наи­более вероятной родиной металлургических производств следует считать южные районы современной Армении, Анатолии и Малую Азию.|Дальнейшим важным шагом явилось развитие производств керамики, стекла, минеральных и растительных красителей, вя­жущих строительных материалов, фармацевтических и космети­ческих .средств и т. д.(

АНТИЧНЫЕ НАТУРФИЛОСОФСКИЕ УЧЕНИЯ

Развитие ремесленной химической техники в странах древнего мира и связанные с этим некоторые практические сведения о веществах и их превращениях вызвали к жизни первоначальные представления о природе различных веществ и начал, их состав­ляющих.

Возникновение этих представлений относится к VII—V вв. до н. э., когда жили и основали свои философские учения Кон­фуций и Лао-Цзи в Китае, Будда в Индии, Зароастр в Персии, Фалес и другие философы в Греции. Знаменательно, что в основе учений всех этих философов древности о началах вещей лежат общие идеи, свидетельствующие о единстве мировоззрения у на­родов древнего мира.

Наиболее полное и яркое выражение учения о веществах и началах, их составляющих, получили у философов Древней Гре­ции. Эти учения явились плодом наблюдения или, лучше сказать, созерцания природы и стремления дать общее объяснение всему многообразию вещей.

Ранние представления древнегреческих философов базирова­лись на идее существования первичной материи («архисома» или «протил»)[[3]](#footnote-3). Так, Фалес из Милета (640—550 до н. э.) учил, что первоначалом всего существующего является вода. Испаряясь, вода превращается в «воздух», а после испарения воды (мор­ской) остается «земля». Анаксимен из Милета (585—525 до н.э.) высказал идею, что началом вещей служит воздух. Гераклит из Эфеса (540—475 до н. э.) принимал в качестве первоначала ве­щей огонь. По мнению этого философа, все в мире изменчиво и подвижно, подобно огню. Весь мир — это поток постоянно сме­няющихся явлений.

Наряду с такими представлениями существовали и учения о двух первоначалах, рождающих все вещи, подобно мужскому и женскому началам (антропоморфизм). Позднее возникла идея об ограниченном множестве начал. Так, Эмпедокл из Агригента (490—430 до н. э.), суммируя учения своих предшественников, высказал мысль о существовании четырех начал вещей: огня, воздуха, воды и земли. Эти начала, по Эмпедоклу, материальны и наделены свойствами любви и ненависти, вследствие чего они либо соединяются друг с другом, либо отталкиваются и взаимно уничтожают друг друга (огонь и вода). Почти одновременно с этим возникло учение о дискретном строении материи. Основопо­ложником этого учения считают Левкиппа (500—440 до н. э.) и его ученика Демокрита из Абдеры (470—360 до н.э.). По мне­нию этих философов, все вещи состоят из мельчайших неделимых частиц — атомов[[4]](#footnote-4). Демокрит говорил об атомах: «Начала все­ленной — атомы и пустота. Все же остальное существует лишь во мнении. Атомы не поддаются никакому воздействию (которое изменило бы их), и они неизменяемы вследствие твердости... Атомы суть всевозможные маленькие тела,не имеющие качества, пустота же — некоторое место, в котором все эти тела в течение всей вечности носятся вверх и вниз, или сплетаются каким-либо образом между собой, или наталкиваются друг на друга и отска-

1. От греческих слов **сіохіі**—начало, **аоі** ра — тело, **лдоітц** —началь­ная (первичная) материя.

ивают, расходятся и сходятся снова между собой в такие соеди- ения, и, таким образом, они производят и все прочие сложные а, и наши тела, и их состояния, и ощущения»1.

Атомистика Демокрита легла в основу естественнонаучного атериализма, противоположного идеалистическим религиозным ениям об одухотворенности материи, о неизменности мира, сотворенного божеством в определенном навсегда виде. Антич­ная атомистика в течение многих веков подвергалась поэтому гонениям со стороны духовенства различных религий и особенно преследовалась римско-католической церковью. Несмотря на это, передовые мыслители в течение многих веков постоянно воз­вращались к атомистическому учению, которое стало в конце концов прочной основой химии.

В древности и в средние века в различных натурфилософских построениях большое значение приобрело учение Аристотеля из Стагиры (384—322 до н. э.) о стихиях-качествах. Аристотель — ученик Платона, он основал свою школу в лицее в Афинах. Он был широко образованным философом-энциклопедистом и оста­вил много сочинений по естествознанию и философии, в частности по логике и диалектике.

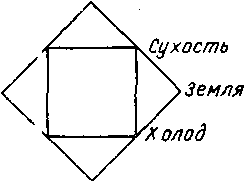
Аристотель признавал четыре начала Эмпедокла, полагая, что, кроме них, существует пятый всеобщий принцип — усия, т. е. сущность. В средние века этот принцип назывался-«пятой сущностью» или квинтэссенцией (quinta essentia). В отличие от Эмпедокла Аристотель считал четыре стихии не материальными субстанциями, а лишь носителями определенных качеств — теп­лоты, холода, сухости и влажности. Эти качества присущи в той или иной степени всем веществам и попарно противоположны друг другу. Каждая из стихий является носителем двух свойств. Так, вода — холодная и влажная, огонь — теплый и сухой и т. д. Количественное изменение одного из качеств стихий (входящих в состав тел), например, путем нагревания, сушки и т. д, при­водит их к превращению в другие стихии. Например, холодная и влажная вода при нагревании превращается в теплый и влажный воздух и т. д. Отсюда следует, что вполне возможны превраще­ния одних веществ в другие

Огонь**.**

теплота■,

Вода

***Стихии-качества Аристотеля***



***Воздух Влажноап Ъ***

хкях-качествах вскоре сдела­лось теоретической основой идеи о возможностях взаим­ного превращения металлов, в частности превращения (транс­мутации) неблагородных ме­таллов в золото. Эта идея легла в основу алхимии.

Греческое слово «стихия» (ряд солдат или букв в слове) на латинском языке стало обозначаться словами «элемент» (еіе- mentum), «принцип» (principium) или «первичная материя» (prima materia). Древнегреческий философ Эпикур (372—271) развил в своих сочинениях учение Демокрита об атомном строе­нии материи. Многие натурфилософы и естествоиспытатели в дальнейшем высказывали ^а основе античной атомистики собст­венные атомные (корпускулярные[[5]](#footnote-5)) теории при объяснении раз­личных явлений.

ХИМИЯ В ЭЛЛИНИСТИЧЕСКОМ ЕГИПТЕ И В ДРЕВНЕМ РИМЕ

В 332 г. до н. э. ученик Аристотеля — Александр Македонский завоевал Египет. Основанный им в дельте реки Нила город Алек­сандрия стал вскоре крупнейшим центром эллинистического Египта. После смерти Александра (323 до н. э.) его громадная империя распалась и в Египте воцарился один из военачальни­ков армии Александра — Птолемей-Сотэр (родоначальник ди­настии Птолемеев). По примеру египетских фараонов Птолемей завел роскошный двор. В качестве одного из придворных учреж­дений он основал Александрийскую академию, в которой обуча­лись наукам и искусствам молодые люди, преимущественно греки. При академии был учрежден Дом муз (музей) и собрана огромная библиотека. Преемники Сотэра продолжали пополнять музей и библиотеку. Академия объединила много ученых-препо- давателей. Среди них назовем здесь математика Эвклида и меха­ника Архимеда.

Химия в Александрийской академии еще не выделилась в самостоятельную область знаний. Она составляла часть «священ­ного тайного искусства» жрецов древнеегипетских храмов и была недоступна для широких масс. Сведения о переработке и под­делке благородных металлов жрецы записывали в особых рецеп­турных сборниках, где наряду с ними приводили данные по астрологии и магии. Изложение сопровождалось религиозно­мистическими отступлениями, молитвами и заклинаниями.

С течением времени, однако, секреты «священного тайного искусства» египтян оказались доступными для ученых, а затем и ремесленников-греков. Знания в области практической химии, накопленные в Древнем Египте, таким образом, скрестились с греческой натурфилософией и ремесленной техникой. С точки зрения господствовавшего в те времена мировоззрения древне­египетскую технику подделки золота и драгоценных металлов ремесленники рассматривали как подлинное «искусство превра­щения» одного металла в другой.

В уцелевших от времени Александрийской академии литера­турных памятниках «Лейденский папирус — X» и «Стокгольм­ский папирус» (III в.) описаны грубые приемы подделки золота,

I также операции подделки драгоценных камней.

Основателем «священного тайного искусства» авторы этих <очиненйй считают бога Озириса^ (Тота) или-же Гермеса, назы- і аёмого трисмегисгосом, т. е. трижды величайшим. По имени Гер- мёсаГ химия в средние века нередко называлась герметическим Искусством, т. е. тайным (замкнутым} искусством. В сочинении Зосимы, по-видимому, впервые встречается название «химия», которое связывается с именем библейского Хема (Хама). Однако, как показали исследования, наиболее вероятно, что название «химия» связано с древнеегипетским словом «хюма», означав­шим землю (ср. с лат. humus — земля).

Александрийская академия просуществовала почти тысячу лет. За это время ее библиотека и музей неоднократно подвер­гались пожарам и разрушениям по наущению реакционного духо­венства. В VII в. библиотека была окончательно уничтожена, прекратила свою деятельность и академия.

Эллинистический период развития «тайного священного ис- кусства» и соответствующих ремесел оставил определенные следы в развитии химии, В Александрии были усовершенствованы мно­гие приемы химическби техникщ особенно р области металдур- \_ 'Т1ЇЙ, обработки "металлов, а также красильного искусства, фар- \* мации и других отраслей. За это время значительно расширился ассортимент химикатов, применявшихся для различных целей

ремесленниками.

Александрийские ученые не внесли ничего нового в натурфи­лософию. Гностики и неоплатоники лишь исказили и мистифици­ровали материалистическое содержание учений Демокрита и Аристотеля. Получила распространение идея о б одухотворенно­сти вещей, которая в дальнейшем сталд\_.о£новой реакционного динамизма. Реакционная идеология создавала благоприятную почву для распространения магии, астрологии и искусства ѵ«Дрансмутации» металлов, получившего позднее название «ал- ѵхимия».

С реди других крупных центров культуры древнего мира выде­ляется Рим — столица огромной Римской империи. Здесь полу­чили широкое развитие ремесленные производства, и ученые раз­ных национальностей занимались преподаванием и научно-лите­ратурной деятельностью. О высоком уровне древнеримской натурфилософии и химико-технических производств свидетель­ствуют дошедшие до нас сочинения, относящиеся к началу новой эры, например поэма натурфилософского содержания Лукреция (99—55 до н. э.) «О природе вещей». Автор этого произведения — последователь материалистических учений Демокрита и Эпи­кура. В книге Лукреция содержится много высказываний о веч­ности материи, о сохранении вещества, об атомах. В частности, описано вечное движение первичных частиц.

Другое сочинение — «Естественная история» Плиния второго

(23—79 гг.) представляет собой обширную энциклопедию из 37 книг (глав). В последних книгах Плиний приводит много инте­ресных сведений о металлах, минералах, стекле, упоминает мно­жество известных ему веществ, применявшихся в то врейя ремесленниками. Большинство сведений заимствовано Плинием из источников, которые до нас не дошли. Среди них имеются и фантастические данные, почерпнутые из сомнительных источни­ков. При всем этом книга Плиния ярко иллюстрирует высокий уровень ремесленной химической техники в Древнем Риме.

Достижения практической и ремесленной техники в эллинисти­ческом Египте\_д .в.,Дим.е. с .точки зрения современного развития химии, конечно невелики. Но нельзя не отметить успехи древних металлургов, красильщиков н ф.чрмппептоп. Все эти три области ремесленной хішші стали ИСХОДНЫМИ „ для возникновения .ХИМИИ ^"позднейшее время.

ГЛАВА **//.**

АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

АРАБСКАЯ АЛХИМИЯ

После падения под напором варваров Западной Римской империи (V в.) в Италии и вообще в южной Европе, по выраже­нию Ф. Энгельса, наступила «темная ночь средневековья». Вос­точная Римская империя (Византия со столицей Константино­полем), провозгласившая христианство государственной рели­гией, продолжала еще в III—V вв. некоторые традиции античной науки. Однако в результате религиозных споров и преследова­ний еретиков (последователей античной натурфилософии) Ви­зантия лишилась своих наиболее видных ученых, вынужденных бежать от преследований на Восток.

Вследствие этого в Месопотамию и Персию переместились некоторые центры науки. В V и VI вв. были основаны, в частно­сти, Эдесская и Джунди-Шарпурская академии. Здесь в течение двух столетий преподавали античную науку. Некоторые из про­изведений греческих и александрийских ученых были переве­дены на сирийский и персидский языки. Деятельность этих ака­демий скоро прекратилась из-за отсутствия благоприятных усло­вий для работы ученых.

^В„.УІІ в.-в развитии химии и естествознания начался новый период, связанный с деятельностью арабов. Как известно, в VII в. возникла новая религия — ислам. И вскоре после этого нача­лись арабские завоевания. Подчинив себе многие страны Ближ­ней и Средней Азии, арабы овладели Египтом и Северной Афри­кой и, наконец, завоевали Испанию. Возникла огромная Араб­ская империя (халифат) с центром в Дамаске, а затем в Багдаде.

В начале завоевательных войн арабы не интересовались куль- урными и научными ценностями в покоренных странах. Но скоре халифы, подражая древним властителям, завели себе оскошные дворы с различными придворными учреждениями и лжностями врачей, философов, астрологов, магов, алхимиков т. д. и стали покровительствовать наукам.

Среди наук, получивших развитие в\_ столицах халифатов, >^ыла и химия. В 'ѴШ^ІХДмГарабские химикиГне'"' только воспринявшие знания- евоих алеке-аадрийских предшест- "венникоп, но и своеобразно развившие эти знания. Вместо греко- Йатин ского названия «химия» арабы ввели свое название — «алхимия». Главное место в алхимии отведено учению о метал- лахДТх получению и очистке, металлическим сплавам и трацсму- тацйй металлов.

Одним из первых крупных арабских алхимиков был Джабир- ибшТайянД(72Г—8Т5). Ему приписывается авторство «Книги 70», представляющей собой энциклопедию политических, теологиче­ских и натурфилософских знаний. Последние главы «Книги 70» содержат сведения о металлах, минералах, солях и других ве­ществах. Джабир — сторонник учения Аристотеля о стихиях, но оно не удовлетворяет его вполне., гак как стихии-качества не могли характеризовать\_такие свойства металлов, как блеск и ков- 1<сють. Джабцр ввел-,,-представление об особых элементах металлов — сере и ртути,, рассматривая их символически: серу, “как, принцип .„гарюне.г.ти. и ртуть как .принциц м.рталличности (блеска). Джабир развил теорию образования и созревания в недрах земли металлов из серу, л ртути. Соединяясь под влия­нием земной теплоты, сера и ртуть,образуют все семь металлов Г Труднее всего образуется .золото — н аи б од е е« с о ве рше н н ы и » мрталл. Но его образование под действием теплоты возможно ускорить, добавив в смесь ртути и серьГнё^ИІГмсдикамент, «вы­лечивающий» несовершенные'ДдётЗДШГ.алепг^лудю^

Ссир>>. Джабиру хорошо известны вещества, применявшиеся в «тайной науке» александрийцев для превращения металлов (соединения мышьяка, серы, сурьмы, нашатырь и т. д.).

К более позднему периоду относится деятельность другого арабского алхимика — Ар-Рази (865—925), занимавшегося ме­дициной "и алхимическими опытами. До нас дошли ёгбТочгінения ’ «Книга тайн», «Книга тайны тайн» (изданная на русском языке). Ар-Рази — атомист, вместе с тем он придерживался, учения Ари­стотеля о стихиях и верил в возможность трднсмутации метал­лов. В своих сочинениях он описал некоторые приемы приготов­ления золотоподобных сплавов, называя их операциями «стоя у горна». В сочинениях Ар-Рази упоминаются разнообразные ве­щества, описываются химическая посуда и различные лаборатор­ные приборы и приемы.

***Роджер Бэкон (1214*—*1294)***

Ap-Рази, по-видимому, первым дал классификацию веществ, известных в то время. Он разделил их на три большие группы: землистые (минеральные), растительные и животные, предвос­хищая распространенную впоследствии систему «трех царств при­роды». Наиболее^полно им разработана классификация мине­ральных веществ.

Арабские алхимические рукописи раннего периода (VIII— X вв.) в отличие от александрийских сочинений написаны доста­точно ясным языком без применения мистической 0МВОЛИКИ и заши фювок. С течением времени характер сочинений арабских авторов’изменился. Описания операций стали более туманными , резко возрос в них эле мент мистики. Позднейшие арабские сочи­нении по алхимии менее оригшальны и представляют собой ком­пиляции и комментарии трактатов раннего периода.

Однако в XI—XIII вв. в отдельных странах арабского мира время от времени появлялись еще крупные ученые. Назовем здесь, в частности, Ибн-Сина (Авиценну) — знаменитого врача, бухарца по национальности (980—1037). Ему принадлежит не­сколько широко известных в средние века и в новом времени сочинений, прежде всего «Канон медицины», а также «Книга исцеляющих средств». Эти книги были важнейшими руководст­вами для врачей в течение многих веков. Как химик Авиценна — последователь Аристотеля — был такие знаком с приемами хи­мической ремесленной техники. Он широко применял разно (б- разные химические вещества для лечения и решительно отрицал возможность трансмутации металлов.

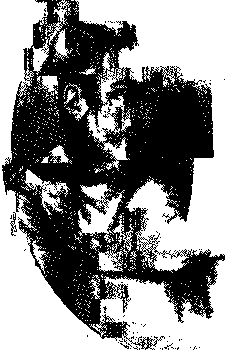
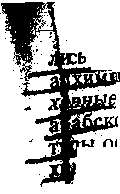
Достижения арабских" алхимиков и врачей, отраженные в соответствующих сочинениях', следует рассматривать как важное звено между античной и западноевропейской наук он.

АЛХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ

До XI в. население Западной Европы по культурному уровню мало чем отличалось от народов Востока. Эпоха феодализма, начавшаяся в Европе, ознаменовалась быстрым ростом городов, ставших центрами ремесленного производства. Одним из следст­вий этих перемен явилась потребность в подготовке образован­ных специалистов в области медицины (в связи с постоянными эпидемиями), юриспруденции и некоторых других наук. В круп­ных городах Европы наряду с ранее существовавшими духовными школами возникли университеты. Первые из них были основаны в Болонье (1119), Монпелье (1189) и Париже (1200).

В XII в. появились первые переводы арабских алхимических сочинений на латинский язык. Идея трансмутации металлов попала на благоприятную почву и получила широкое распростра­нение. Уже в XII в. алхимические занятия (поиски способов изго­товления искусственного золота) привлекли множество адептов (приверженцев) в Италии, Франции и Германии. Вскоре появи-

образованные европейские -7 \*



кй; главным обргазоіг ду- . лица, которые на базе эй алхимической литера-.

^ „сновали европейскую ал- лнческую литературу, Среди наиболее крупных алхимиков- ецршейцев был Альберт Болъш- тедтский, или Альберт Великий 7ТГ93 —1280), — монах, домини­канец ,Одно время он б ыл епис­копом но удалился в один из мѳ .настырен для научной работы.

Альберт занимался как теоре- ~тйчёской,’т а к и и р акти ч е ско й ал­химией

димому, первым- описал винный спирт, называемый. им . «водой

жизни» (aqua vitae.),и указал, что он может быть получен дистил- ляциёй виноградного вина. Оценивая силу, фидоо^щшш ДДМДО. Арнольд указывает, что добавка 1 % его к ртѵти способна превра- тить ее в настоящее золото.

В числе других алхимиков средневековья обычно называют РаймОПДГ ^ЛЛгог^^-і^Зб^ГЗІЗ), современника и ученика Р. Бэ- 'кона.' Основная область деятельности Р. Луллия '-^ЇХЗЗгаМиче- "СКая""философия и логика. Алхимические сочинения под его име­нем, широко распространенные в последующие столетия (^Заве­щание». «Путеводитель по алхимии» и др.), вероятно, ему не пфцнадееждт («Псевдолуллий»). " '

Значительная часть рукописей алхимической литературы, обращавшейся в, Европе в XIII—XVI вв., представляет собой переработки или компиляции сочинений Альберта великого, Р. Бэкона, Арнольда и др. Однако отдельные сочинения, извест­ные под псевдонимами, являются вполне оригинальными. Так, в XIV в. получила широкую известность книга араба Гебера, озаглавленная «Сумма совершенств». В этой книге, помимо чисто алхимических сведений, приведены описания некоторых химиче­ских операций и лабораторных приборов, а также даны сведения о кислотах, в том числе о крепкой водке (aqua fortis), т. е. селит­ряной, или азотной кислоте и царской водке (aqua regis). «Сум­ма совершенств», естественно, не могла принадлежать Джабирѵ (латинизированное имя — Гебер), а написана неизвестным автором, скрывшимся под именем знаменитого арабского алхи­мика.

В XIV- XVI вв. алхимические занятия получили чрезвычайно широкое распространение в различных странах Европы. В этот период ничего нового к старым теоретическим и эксперименталь­ным основам алхимии не было добавлено. Можно лишь отметить некаторОсрасшпрение сведений о способах получения и приме­нения различных веществ. В XVI в. в Западной Европе полу­чили громкую известность сочинения некоего Василия Вален­тина, особенно его книга «Триумфальная колесница антимония». ‘Оказалось, что имя Василия Валентина также псевдоним. По своим теоретическим воззрениям Василий Валентин — типичный алхимик. В его сочинениях приведено много новых для того вре­мени сведений химического и практического характера.

Василий Валентин впервые обстоятельно изложил концепцию о трех началах тел (tria prima) — ртути, сере и соли. Эти на­чала, как и стихии Аристотеля, нематериальны и лишь символи­зируют соответствующие свойства металлов' — металличность, окиелдемость (способность переходить в состояние «земли») и способность образовывать соли. По мнению Василия Валентина, металлы образуются в земле под влиянием космических причин. Эта идея не нова: еще александрийские авторы сопоставляли металлы с планетами и обозначали их символами планет.

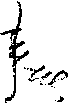
К. І Василий Валентин „.дштодит много сведений о различных I в&ществах д £посабях. дх-.долѵчёнйя('^ТгаЭДДШбйѴ^'1Ш ІЙЪІГйИ

И Ір^нает о «соляном спирте»4 (соляная ТГислота^Т” который

г. прісно получить нагреванием смеси" пов^реш^ро^іг^жіілоаііоро-^.. t стШЯІбса. Василий Валентин описывает также действие-'ббля- мУО спирта на металлы. О других кислотах — купоросном мдсле,' (рГпюй водке й царской водке — он говорит как о хорошо йзвеёт-

'мЫх веществах.

В книге «Триумфальная колесница антимония» описана сурь­ма. По-видимому, Василий Валентин понимал, что сурьма явля­ется металлом, но не решался прибавить к священному числу 7 металлов восьмой и потому называл сурьму «свинцовым анти­монием». Он упоминает также о многих веществах: нашатыре, солях ртути, цинка, сурьмы, олова и других металлов. Как алхи­мик Василий Валецшц -Шир.ОіШ пользовался в своих сочинениях “ аллегориями и символикой. Различные вещества, применявшиеся " в алхимичёскихПопёр^ацвд^ он ббо'Зпачал~тащ"^Жбедь», «черный 'ТГбрбн», «лев», «король и королева», «птица феникс» и др.



Начиная с середины XV а, с введением книгопечатания, алхи­мические сочинения стали распространяться в огромном числе экземпляров, привлекая все новых д,,щшых адептов. Алхимия^ Получила широкое распространение в эпоху безраздельного гос- Яіэдства над умами религиозной идеологии и тесно связана с , религиозными верованиями. Добиваясь заветной цели, алхцм.икД - прибегали к молитвам, заклййи^щ^колдбвству' некромантии Дмайипуляцйй с трупами), вызовам бесов й щТупГм' по^обнымТ\* приемам. Они рассчитывали на удачу трансмутацйи" каѴГна чудо, которое возможно совершить с помощью бога И дьявола.

В своей деятельности алхимики были изолированы от практи­ческих задач производства. Они считали ниже своего достоинст­ва общение с ремесленниками, которые были хорошо знакомы £'-■\* большинством применявшихся при алхимических операциях веществ и соответствующими операциями.

V- ^Положительное наследие алхимического периода "нёвёлшсД Т, Оно сбстбІГ1^1Ш~Йвё¥ётй" в л а б опатдр н ѵ юпр а кт и\_ку простейших рядов химической посуды и аппаратуры и в описании обычных химических операций. В тебрётйчерЩш^ртношении алхимики не внесли В ХИМИЮ чего-либо существенного, .ЧТрГіЯдаі.ОГ прогрессивное влияние на дальнейшее развитие ѵтііга

ских городах происходило значительное развитие ремесленных (в том числе химических) производств. Химйкй:оѴмёс7Генішки добились значительных успехов как в расширении ассортимента производимых химикатов и материалов, так и совершенствова- нйи аппаратуры и приемов производства. Свидетельствами до- Стижений ремесленников в эту эпоху могут служить крупнейшие изобретения, вошедшие в практику: введение пороха и огне- і стрельного оружия, изобретение граверного искусства, компаса,

очков, телескопа, усовершенствование техники часового дела И др.

Реальным прогрессом в средние века химия обязана в зна­чительно большей степени ремесленному производству, чем алхимии. ~

**'' ■** ГЛАВА III.

ЭПОХА ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ИАТРОХИМИИ

ЭПОХА ВОЗРОЖДЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ ХИМИИ

В конце XIII в. в Европе началась так называемая эпоха Воз­рождения, вызвавшая глубокие перемены во всех областях об­щественной жийни.

Распространению новых идей Возрождения в высшей степени содействовали изобретение книгопечатания (1440), быстрое раз­витие ремесел и торговли, путешествия в отдаленные страны, предпринимавшиеся смелыми мореплавателями. В области естественных наук эта эпоха ознаменовалась появлением ученых- новаторов, поколебавших своими открытиями основы религиозно­схоластической и аристотелевской науки. В 1542 г.Н. Коперник ниспроверг старую геоцентрическую систему мироздания, освя­щенную авторитетом библейских учений. Дальнейшее развитие гелиоцентрическая система Коперника получила в открытиях И. Кеплера и Г. Галилея, заложивших основы теоретической астрономии. Больших успехов в эту эпоху достигли механика, математика, физика и другие науки. Главным фактором прогрес­са науки были потребности производства, связанные с преобра­зованиями в способах и масштабах производства. На смену ста­ринному ремесленному мастерству пришла новая форма про­изводства —■ мануфактура (прообраз будущей фабрики). Мануфактура по существу представляла собой предприятие ка­питалистического типа, и ее появление ознаменовало зарождение буржуазного общественного строя.

Эти социально-экономические преобразования и научные открытия явились источником сдвигов в мышлении образованной части общества, что привело в дальнейшем к формированию но­вого буржуазного мировоззрения, отвергающего религиозную схоластику.

Одним из выдающихся ученых-энциклопедистов эпохи Воз­рождения был итальянец Леонардо да Винчи (1452—1519). В его деятельности сочетались труды и изобретения по математике, механике, инженерному делу, анатомии и живописи. Леонардо да Винчи как художник и инженер интересовался и химией. Им даны описания различной химической аппаратуры, в особенно­сти приборов для дистилляции, часть которых была сконструи­рована им самим.

1 СОЧИНЕНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ В ЭПОХУ ВОЗРОЖДЕНИЯ

J Эпоха Возрождения ознаменовалась значительными усовер­шенствованиями в различных отраслях производства, особенно металлургии. Некоторые металлурги собирали и обобщали веками накопленные сведения о технике добычи руд, выплавки и обработки металлов и сплавов. Появились своего рода энци­клопедии металлургической технологии. Среди сочинений такого рода необходимо отметить книгу «О пиротехнии», написанную итальянским металлургом и литейщиком Ваноччо Бирингуччо (1480—1539). Название этой книги не означает, что она посвя: щена пиротехнике. Пиротехния — это описание операций, осу­ществляемых с помощью огня, и представляет одно из названий химии. В книге приведены некоторые данные и по алхимии. Однако автор прочно стоит на почве..цр.актшш и далек от увле­чения алхимическими задачами. Сочинение по металлургии напи- ^ \*еано саксонским врачом и металлургом Георгием Агриколой (1494—1555), посвятившим всю жизнь из^чШий "КТбТаГЛлуфГййГ' Книга называется «12 книг по металлургии», в ней подробно описаны приемы разведки руд, их добычи и переработки. Специ­альные главы содержат сведения о добыче и переработке раз­личных солей и минералов. Автор сопровождает изложение

наглядными иллюстрациями. "

Как практик Г. Агрикола полностью отрицает химические фантазии о возможности трансмутации металлов и решительно высказывается против алхимии.

‘ Сочинения В Вирдпгувдіп, Г. Агрикплы. других

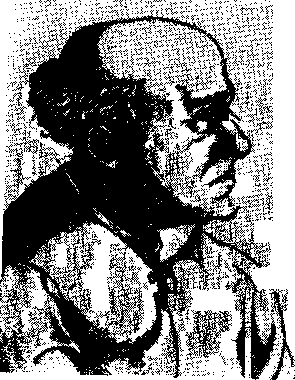
авторов,'появившиеся в XVI в., ознаменовали собой новое явле-, -ние в развитии химии и в химической литературе. Эти . книги Совершенно не похожи по своему содержанию и характеру изло­жения на туманно написанные алхимические сочинения, которые до XVI в. были единственным жанром химической литературы.

ИАТРОХИМИЯ

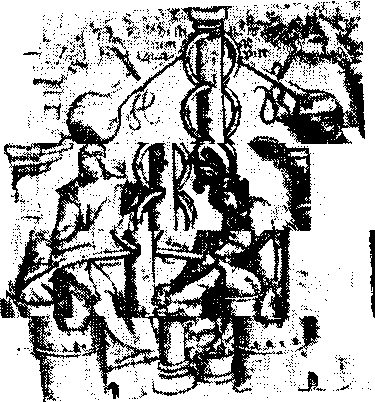
Наряду с появлением сочинений нового типа по металлургии и пробирному анализу в химии происходили и другие важные перемены, свидетельствующие о наступившем переломе в фор­мировании основных направлений развития науки, В XVI в. было основано новое направление ■— химия в медицине — иатрохи- Wfl, т. е. «врачебная химия».

Виднейшим представителем иатрохимии был Теофраст Бом- баст фон Гогенгейм (1493—1541), получивший громкую извест­ность под именем Парацельса, которое он сам себе присвоил. Парацельсу и принадлежит заслуга реформатора медицины и химии.

Будучи врачом, хорошо знакомым с химией, Парацельс пред­ложил объединить обе области в единую науку — иатрохимию [[6]](#footnote-6)



***Дистилляция спирта (аква вите) (1510)***



ЬйЛатаном. Несомненно, что ■г сочинения ок азали глгбо-

ШлЙТельное влТіяни~ё~на\*Ѵаз-' ■ЮПйёЖцшш^ихШи и ТТ а -' отделил.-ИД эт алх имии и ее стали

(врачебную химию). В этой науке главная роль отводилась медицине, химия же рассмотри- / валась им в качестве обслужи - із аЮщёЙ"ШУЩ1ину"н' ^ ауки

Теоретические воззрения j Парацельса в области химии и алхимии базировались "на при­знании им трех первоначал алхимиков — ртути, серы и соли. Учение о трех началах он распространил и на область I медицины, полагая, что орга­низм также состоит из этих трех начал. Таким образом, в противовес учению Аристоте­ля, на основе которого лечение прои зводилось веществами с Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм выраженными «качествами (Парацельс) (1493—1541) стихий», составляющих лекар­ственные препараты (горячи­тельные, охладительные и прочие средства), Парацельс-выдви- нул химическую теорию лечения болезней, основанную на том, что возникновение болезней связано с нарушением равно­весия в организме трех начал алхимиков. Исходя из этого, Пара­цельс стал применять для лечения различные минеральные вещества, в том числе сильнодействующие ртутные, мышьяковые и сурьмяные препараты. Большое значение он приписывал «зо­лотой тинктуре», т, е. коллоидному раствору золота (питьевое золото — aurum potabile). Главным же лекарством он считал приготовлявшуюся им самим смесь из минеральных и расти­тельных веществ, которую он называл квинт-эссенцией. В своей теории химических функций организма Парацельс отводил видное место фантастическому духу Архею, живущему будто бы в желудке человека и регулирующему пищеварение. Если сам Архей заболевал, то в организме начинался процесс отложения вредных осадков (тартара), подобных винному камню, осаждаю­щемуся на стенках бочек с вином.

Несмотря на подобные фантазии, Парацельс был одним из

образованных врачей и химиков своего времени. Он оставил

много сочинений как по медицине, так и по химии. Большая часть

их изложена туманным языком, по-видимому, вследствие того,

что эти сочинения Парацельс диктовал своим ученикам во время

путешествий. К тому же он^верил в существование философского

камня и усвоил приемы того времени туманного изложения алхи­миков.

Современники относились к Парацельсу различно. Одни счи­тали его великим врачом, а другие (их было большинство) —

**24**

Ирн плавать в университетах в ЩИТ ГГрРздела медицины

ЭДЁР' ' \Ш ' падда2і'"“''ішІІП1а- рйцельса ш«рвкдцащзд£стность Андреас^Дкблвий^О (ТЙЇЇ— Тбіб) котддцшбьиі-вр»-- И ~ чом и преподавателем химии Германий Хотя А ЛибавиІГ и ' неполностью следовал Пара­цельсу в применении сильно- действующих веществ при ле- • чении, он был типичным пред­ставителем иатрохимического направления.

В 1597 г. А. Либавий выпѵс- тал^рбшйрный -ку ре-химни^наз- V ванный «Алхимией»,\_— первый в истории учебник химии. В этом • курсе прежде всего рписана техника' )jx ~ операций:

ИЖическая посуда, и^различн ыё приборы, особенно нагреватель-

. ные и перегонные аппараты: “ ’\*\*“\*“

Во второй части курса А. Либавий рассматривает различные

вещества, способы их получения и применения. Простые веще- ства он делит на две большие группы — магистерии и экстракты. Большинство веществ, описанных в «Алхимии», имело большое \ практическое значение в медицинской практике, в частности ; магистерии «питьевых металлов» — золота, серебра, железа, так называемые экстракты, эссенции, водки, настойки и др. А. Либа- : вий и сам был, очевидно, не чужд занятиям препаративной хи­мией. Им впервые была установлена идентичность купоросного , масла (купоросного спирта), получавшегося при сильном нагре­вании купоросов, с серным маслом, получавшимся при сжигании у серы в смеси с селитрой. «Алхимия» Либавия была в течение мно- гих лет пособием для обучения химии врачей и аптекарей и ока- іі зала определенное влияние на развитие химического обра­зе зования.

(?• Крупнейшим -представителем иатрохимическога направления

$ был голландский ученый Йога нн Баптист Ван Еельмонт (1577—

; І664).

В трудах Ван Бельмонта — талантливого ученого сочеталось У новаторство в области химии и фантастические верования В " самые нелепые утверждения алхимиков и мистиков. Однако любознательный Ван Гельмонт интересовался теоретическими

**25**

проблемами и практическими вопросами иатрохимии — приго­товлением лекарств.

В области теоретической химии Ван Гельмонту принадлежит постановка вопроса об истинных составных частях (началах) сложных тёк. Он отвергал стихии Аристотеля и три начала алхимиков. По мнению Ван Гельмонта, только те тела могут быть признаны простыми, которые получаются в результате разложения сложных тел.

Так, при сгорании органических веществ всегда образуется вода; она и должна быть признана элементарным телом.

Для проверки этой теории Ван Гельмонт поставил опыт. Он посадил отросток ивы в горшок, наполненный предвари­тельно прокаленной землей, и в течение пяти лет ежедневно поли- , вал растение, следя за тем, чтобы в горшок не попадали посторон­ние вещества. Через пять лет он взвесил иву вместе с опавшими за этот срок листьями и установил, что масса растения увеличи­лась на 159 фунтов. При этом масса земли, которая была снова прокалена, практически не изменилась. Увеличение массы дерева произошло, по мнению Ван Гельмонта, только за счет воды, пре­вратившейся в древесину.

Несмотря на неправильный вывод, выдающийся опыт Ван

Гельмонта был примечателен тем, что он оказался одним из

первых в истории науки примеров количественного иссле­дования.

Помимо идеи о воде как элементарном теле органических веществ, Ван Гельмонт высказал важные соображения об эле­ментарных составных частях минеральных веществ. Так, он ука­зал, что при растворении серебра в селитряной кислоте, серебро не уничтожается, так как оно вновь может быть выделено в том же количестве в виде «рогового серебра» (хлорида) из раствора.

Большое значение имеют «пневматические»[[7]](#footnote-7) исследования Ван Гельмонта. В его эпоху не различали отдельных газов и счи­тали их разновидностями воздуха.

Занимаясь изучением процесса брожения, Ван Гельмонт обнаружил выделение при этом некоего воздуха («духа»). Тот же самый «дух» был получен им и при сжигании угля. Поэтому он назвал его «лесным духом» (лесным спиртом), или же «га­зом». «Этот дух, — писал он, — до сих пор неизвестный, я назы­ваю новым именем — газ»[[8]](#footnote-8). Таким образом, мы обязаны Ван Гельмонту введением в химию группового названия газообраз­ных продуктов.

Ван Гельмонт выдвинул также важную идею о роли фермен­тов й ферментации в живых организмах. По его мнению, фер­менты присутствуют во всех органах и «соках» живых организ­мов.

Теория ферментации была в дальнейшем развита последо­вателями Ван Гельмонта и явилась исходным пунктом учения о биокатализе.

Все эти выдающиеся исследования и открытия Ван Гельмон­та, так же как и его стремление объяснить химические явления с новых точек зрения, уживались у него с самыми отсталыми веро­ваниями и объяснениями мистического характера.

Так же как и Парацельс, Ван Гельмонт всегда верил в су­ществование духов, нимф и сильфидов, играющих будто бы ІШГЙую роль в жизненных процессах. Верил он и в парацель- Шсхого Архея, хотя и ограничивал его функции в организме.' ВгргтгЛ, он и в самозарождение, говоря, например, что, если в\_ "ТЙДку™: мукой бросить грязную рубаху, в ней сами собой заро­дятся "мыши. I

—^Странное сочетание передовых и крайне отсталых, реакцион- ншГ“воззрений, впрочем, характерно для большинства учёных-

иатрохимиков. " ' ^

““’“’ТГразвитии химии XVII в. прошел под зііаюм господства иа тд о химических идей. Иатрохимические методы лечения Полез­ней и связанные с этим поиски новых минеральных лечебных средств, создание иатрохимических рецептурных сборников и фармакопей — главные черты деятельности врачей и аптека­рей этого периода. Несмотря на то что в своем большинстве иатрохимики ограничивались в своей деятельности использова­нием наследия Парацельса, А. Либавия и Ван Гельмонта, неко­торые из них, особенно во второй половине XVII в., высказы­вали прогрессивные идеи и даже делали экспериментальные

открытия.

Иатрохимик Делебоэ Сильвий (1614—1672) усовершенство­вал учение о химических функциях организма и полностью отверг существование парацельсовского Архея. Он придавал первосте­пенное значение в процессе пищеварения «сокам» — слюне, же­лудочному соку, желчи и др. Сильвий определял медицину как прикладную химию, в то же время химии он отводил роль слу­жанки медицины.

Современник Сильвия — Отто Тахений (1620—1699) впервые указал, что все соли состоят из какой-то кислоты и щелочи. Он полагал, впрочем, что из этих двух веществ состоят все тела

мира.

О. Тахений разработал некоторые приемы качественного химического анализа и исследовал явление увеличения массы металлов при прокаливании их на воздухе.

Представители иатрохимического направления внесли опреде­ленный вклад в развитие химии. Однако ограничение ими задач

химии исключительно удовлетворением нужд медицины не только не содействовало, а скорее препятствовало развитию различных направлений технической химии и главное — возникновению новых теоретических представлений.

Традиций иатрохимической школы долгое времи—тяготели над химией, препятствуя развитию экспериментальных исследо­ваний и возникновению новых представлений о химических явлениях. . \*■

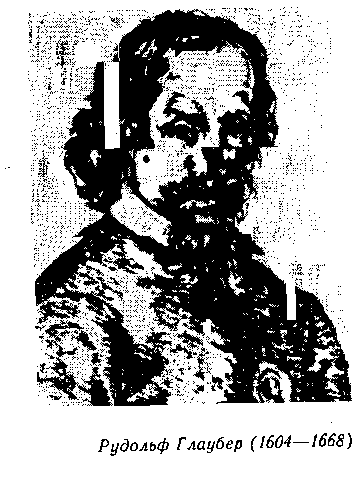
ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В XVI И XVII СТОЛЕТИЯХ

Наряду с появлением литературы по металлургии и возникно­вением иатрохимии следствием эпохи Возрождения было и воз­никновение технической химии, оказавшей значительное влияние на прогресс химических знаний.

В средние века и в эпоху Возрождения в Европе существовали лишь мелкие кустарные производства химикатов. Обычно ремес­ленники различных специальностей сами готовили для своих потребностей необходимые вещества в небольших количествах. Введение огнестрельного оружия и расширение потребностей в химикатах с возникновением мануфактурного производства при­вели к быстрому расширению производства селитры, пороха, кис­лот и щелочей, поташа, красок и других материалов и к укруп­нению существующих производств.

В результате этого уже в XVI в. появились видные специа­листы-производственники и химики-техники. Среди них следует назвать Франсуа Бернара Палисси (1510—1589). В молодости он специализировался в области производства соды и стекла, в 1539 г. заинтересовался рецептурами красителей и глазурей для фаянсовой посуды. В течение 15 лет он упорно искал спо­собы изготовления таких красителей и глазурей, дошел до нищенства, но все же добился успеха. Его рельефные, ярко рас­крашенные фаянсовые изделия пользовались огромным спросом и получили распространение во всей Европе. Секреты красок и глазурей Б. Палисси не опубликовал. Ему принадлежит идея при­менения извести в качестве удобрения для кислых почв.

Наиболее видным представителем химико-технического на­правления в XVII в. был Иоганн Рудольф Глаубер (1604—Ї668). Он был врачом по образованию и примыкал к иатрохимическому направлению. Главными его занятиями были разработка и совер­шенствование технологии различных химических производств, а также и алхимия. В одном из сочинений — «Новые философ­ские печи» — И. Глаубер описывает типы нагревательной аппа­ратуры, в частности различные типы лабораторных и производст­венных печей, сконструированных самим автором. Он рабо- ыіяЙі также над совершенство­ванием технологии производст­ва^' различных веществ, в част- к Й0СТИ уксуса из вина и винного камня. Наибольшее значение для р а з ви т й я' х й шШ'Ті'рй о бр ел рда^'абртанньій И. Глаубёром •СіТособ получения чистых соля- • н5В“и"азотной. кислот.



XV и XVI вв. соляную и ' азотную кислоты получали ста­ринным способом — прокали­ванием смеси поваренной соли и селитры с железным купоро­сом. Кислоты, отогнанные из смеси, были сильно загрязнены примесями железа и других , веществ. Изучив этот способ получения кислот, И. Глаубер пришел к выводу, что при на­гревании смеси купороса и соли вначале образуется купо­росное масло, которое затем вытесняет из поваренной соли и селитры их кислоты. Заменив в смеси железный купорос купо­росным маслом, И. Глаубер действительно получил обе кислоты в достаточно чистом виде. Ему удалось далее получить и кон­центрированные соляную и азотную кислоты.

И. Глаубер обратил внимание на остаток, полученный в ре­торте, после отгонки кислот. Растворив этот остаток в воде, он выделил кристаллы соли, обладающей сильным слабительным действием, и назвал ее удивительной (Sal mirabile). Современ­ники ученого назвали эту соль глауберовой солью, и это название

сохранилось до наших дней.

И. Глауберу принадлежат также некоторые рецептуры лечеб­ных препаратов. Этот раздел препаративной химии он назвал спагирической фармакопеей ‘. После И. Глаубера химию назы­вали поэтому спагирическим искусством или просто спагирией .

Быстрый прогресс в области технической химии отразился на расширении и совершенствовании химических производств в Европе и в России, где стали получать в больших количествах селитру, порох, поташ, краски, мыло и другие химикаты. К этому же времени относится возникновение железоделательных ману­фактур и заводов по выплавке цветных металлов. В Европе нача­лась эпоха капитализма, и развитие химии пошло по новым путям, в тесной связи с новыми потребностями производства

и общества.

1 «Спагирия» (от греческих слов **ayelQto** — соединяю и ояао) разде­ляю) — искусство соединения и разделения.

ГЛАВА IV.

ЭПОХА ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

\* УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XVII в.

Во второй половине XVII в. мануфактура как форма зарож­дающегося капиталистического производства получила в Европе широкое развитие. Переход от ремесленного производства к мануфактуре ознаменовался появлением различных механиче­ских устройств (вододействующие машины, подъемные устрой­ства и т. д.), вытеснявших тяжелый ручной труд. Значительно расширилась и торговля. Эти изменения привели к ломке старых феодальных крепостнических производственных отношений в европейских странах.

Одновременно происходили и крупные перемены в области идеологии. В ряде стран Европы еще в XVI в. возникло движение против власти Ватикана и высшего католического духовенства. Наступила эпоха реформации в церковном управ­лении. В Германии, Англии и Швейцарии возникли самостоя­тельные, независимые от Ватикана церковные организации (лю­теранство, кальвинизм, англиканская церковь) и многочислен­ные религиозные секты. Движение реформизма сопровождалось длительными религиозными войнами и социальными потря­сениями.

Эти явления и события привели к крушению господствовав­шего в Европе в течение многих веков религиозно-схоластиче­ского мировоззрения и к возникновению буржуазного мировоз­зрения, носившего черты механического материализма. В XVII в. в практику исследований прочно вошел экспериментальный ме­тод, который привел к ряду крупных открытий.

Большие успехи были достигнуты в области механики, мате­матики, астрономии и физики. Г. Галилей (1564—1642) основал механику. Его ученик Э. Торричелли (1608—1647) открыл существование атмосферного давления. Б. Паскаль (1623—1662) продолжил исследования Э. Торричелли. Хр. Гюйгенс (1629— 1695) создал волновую теорию света. Крупнейший вклад в меха­нику и астрономию внес И. Ньютон (1643—1727). Он опублико­вал в 1687 г. свою знаменитую работу «Математические начала натуральной философии». В конце XVII в. Г. В. Лейбниц (1647— 1716) и И. Ньютон открыли дифференциальное исчисление. Все эти и другие открытия ознаменовали наступление эпохи первой научной революции.

Быстрому развитию химии способствовало возникновение научных обществ и академий наук. В начале XVII в. в Риме возникла Академия зорких (Accademia dei lincei), просущество­вавшая, однако, недолго. В Германии в 1652 г. была основана

Академия естествоиспытателей, получившая название Леополь- дина. Эта академия существует и теперь. В 1657 г. во Флоренции начала свою деятельность Академия опыта (Accademia del Cimento). В 1662 г. в Лондоне было основано Королевское общество (Royal Society), т. е. Английская академия наук. Нако­нец, в 1666 г. возникла Парижская академия наук. Несколько позднее академии наук и многочисленные научные общества были учреждены и в других странах Европы. Многие из них

стали выпускать научные журналы.

К XVII в. относится появление крупных философских произ­ведений, оказавших влияние на развитие естествознания. Так, английский философ Фрэнсис Бэкон Веруламский (1561—1626) в своих сочинениях предложил вместо старого, основанного на религиозной схоластике дедуктивного метода исследования ин­дуктивный метод, поставив перед естествоиспытателями задачу опытного исследования. Основным методом научного исследова­ния Ф. Бэкон провозгласил организованный и планируемый экс­перимент. Индуктивная философия Ф. Бэкона получила широкое признание в Англии, а затем в других странах.

В XVII в. возродилась античная атомистика. Как и вся наука того времени, она носила механический характер (корпускуляр­ная теория)[[9]](#footnote-9).

Известный основатель аналитической геометрии, философ Рене Декарт (1596—1650) считал, что все тела состоят из много­численных мелких частиц различной формы и размеров, между которыми содержится «весьма разреженная материя». Форма частиц характерна для различных веществ. Так, вода, по Декар­ту, состоит из длинных, гладких и скользких частиц, наподобие маленьких угрей. В то же время Р. Декарт полагал, что кор­пускулы делимы и состоят из единой материи. Корпускулы первоначал алхимиков обладают, по Декарту, различной фор­мой-. острые частицы образуют соль, мягкие — серу, тяжелые и

круглые — ртуть.

Более близки к античным представлениям корпускулярные идеи П. Гассенди (1592—1655). Пересказывая атомистику Эпи­кура, он явно стремился примирить Эпикура с религиозными догматами. Однако П. Гассенди признавав существование ато­мов и пустоты. Группы атомов, образующие соединения, П. Гас­сенди называл молекулами (от лат. moles — масса, кучка). Корпускулярные представления П. Гассенди были приняты мно­гими естествоиспытателями, но не получили дальнейшего развития.

Упомянем здесь о динамической корпускулярной теории Г. В. Лейбница. Принимая существование первичных частиц материи, называемых монадами[[10]](#footnote-10), Г. Лейбниц считал, что эти

элементы вещей одухотворены. Монады, по Лейбницу, божествен­ного происхождения, причем само божество является начальной монадой — первоосновой всех вещей. Материя, по Лейбницу, представляет собой форму существования одухотворенных монад, способных к самодвижению. В отличие от монад материя к само­движению не способна. Монадология Лейбница была воспринята некоторыми немецкими учеными, в том числе известным фило­софом и физиком X. Вольфом —■ учителем М. В. Ломоносова.

Все эти корпускулярные теории не оказали непосредствен­ного влияния на развитие химии. Хотя и не отвергали химики существование корпускул, но фактически они не применяли при объяснении структуры тел и химических процессов. В первой половине XVIII в. интерес к корпускулярным представлениям даже снизился.

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОРЕНИИ И ДЫХАНИИ

Несмотря на наступление научной революции, развитие химии в XVII в. шло значительно медленнее по сравнению с физико- математическими науками. В химии еще в полной мере господст­вовали традиции иатрохимической школы с ее отсталыми пред­ставлениями. Большинство химиков, вербовавшихся из среды врачей и аптекарей, видели главную задачу в разработке и со­вершенствовании рецептур лекарственных средств и игнориро­вали другие области химии. В таких условиях теоретические вопросы химии разрабатывались вслепую, идеи, высказывав­шиеся натурфилософами, воспринимались химиками, но не при­менялись при объяснении химических явлений. Многие продол­жали еще верить в возможность трансмутации металлов и зани­мались алхимией.

Одной из проблем, возникших в XVII в. в связи с развитием мануфактур, была проблема горения. Новые производства, осо­бенно металлургические, требовали много топлива. Леса в Евро­пе были уже почти вырублены, и во весь рост встала задача поисков новых видов топлива и рационального использования природных ресурсов. С другой стороны, металлурги настоятель­но требовали изучения и объяснения процессов восстановления металлов из руд и окисления металлов.

С давних пор считалось, что при обжигании на воздухе метал­лы умирают, превращаясь в землю или известь (лат. calx), по­этому процесс обжига металлов стал называться кальцинацией. Исходя из общих представлений о горении как о распаде веществ, кальцинацию объясняли как распад металла на известь и некоторые летучие продукты. Роль воздуха при этом игнори­ровалась, несмотря на то что с давних пор некоторые ученые (например, Леонардо да Винчи) указывали, что без воздуха го­рение невозможно.

В XVII в. вопрос о механизме процесса горения стал особен-

но актуальным и привлек внимание многих ученых. Химик и ;врач Жан Рей (1583—1645) на основании собственных экспери­ментов дал в 1630 г. более рациональное объяснение кальцина­ции металлов по сравнению с современниками. В своей книге, посвященной этому объяснению, он писал: «Увеличение веса металла при прокаливании происходит от воздуха, который в сосуде был сгущен, утяжелен и благодаря сильному продолжи­тельному жару печи стал как бы липким-, этот воздух смеши­вается с окалиной и пристает к ее мельчайшим частицам, по­добно тому как вода утяжеляет песок, который вы в нее бро­саете» ’. Книга Жан Рея, однако, не была оценена современни­ками и только спустя 150 лет получила признание.

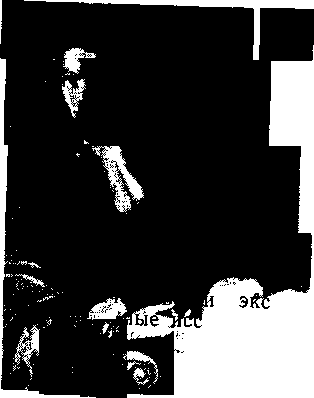
В 1665 г. английский физик Роберт Гук (1636—1703) в своей книге «Микрография» рассмотрел роль воздуха в процессе горе­ния. Гук пришел к выводу, что в воздухе содержится особое вещество, подобное веществу, содержащемуся в селитре в свя­занном состоянии. Это вещество растворяет горючие тела при высокой температуре. При этом возникает огонь — результат быстрого движения частиц. Горение в замкнутом пространстве , прекращается, как только горящее тело будет насыщено этим растворителем.

Подобные представления были развиты в сочинениях англий­ского химика Дж. Мэйова (1640—1679). В книге «О селитре и воздушном спирте селитры», вышедшей в 1669 г., Дж. Мэйов называет растворитель Гука воздушным спиртом селитры. Он высказал мысль, что это вещество в составе селитры, произвед­шей переворот в военном деле, и в составе воздуха также произ­ведет переворот в науке. По его мнению, селитра состоит из двух частей: кислого селитряного спирта и щелочного вещества. В воздухе содержится лишь составная часть селитряного спир­та — воздушный спирт селитры. Это вещество поддерживает горение и необходимо для дыхания животных.

Дж. Мэйов первым поставил опыты горения и дыхания под колоколом над водой. Если под колоколом горит свеча и одно­временно находится живая мышь, то горение скоро прекраща­ется. «Я придерживаюсь такого взгляда, — писал'Дж. Мэйов, — что у животных и у растений селитряный воздушный спирт есть главный источник жизни и дыхания»[[11]](#footnote-11).

Казалось бы, что эти новые взгляды должны были привести к полному перевороту в объяснениях явления горения. Однако главным образом из-за недостатка экспериментальных данных и недоверия к новым объяснениям такого переворота не про­изошло и традиционные представления о горении как о распаде вещества еще около 100 лет после Дж. Мэйова оставались обще­принятыми.

РОБЕРТ БОЙЛЬ



авные части, из которых составлены все так называемые иные тела и на которые последние в конце концов могут ||\*азло жены»[[12]](#footnote-12)

кое определение выдвигало перед химиками задачу искать ледние, далее уже неразложимые составные части сложных Цел. Скептицизм Р. Бойля при анализе господствовавших в его |ремя учений принес богатые плоды.

;; Однако далеко не во всех отношениях Р. Бойль был новато­ром. Несомненно зная йб опытахР .Г ука иД ж.М эиова, он аб ъ- дснил собственные опыты по кальцинации металлов со старых традиционных позиций. Р. Бойль полагал, что увеличение массы металлов при кальцинации связано с проникновением через поры в стекле реторты в которой производился опыт, тончайшей мате- перименталь- рИИ огня, которая, соединяясь с металлом, превращала его в |

ЛмашнейЯ В АВое^ до' известь Концепция «огненной материи», проникающей через

да, ла оратории в Лон- поры стекла и материализующейся при связывании с металлом,!

Новые веяния в науке во- второй половине XVII в. нашли і отражение в научной деятель­ности и воззрениях английского фізика и химика Роберта Бой­ля 0627—1691).

Р. Бойль был сыном ир­ландского богача аристократа, графа Корк. Он получил хоро­шее обрование на родине и за границей. С 1646 г. Р. Бойл^.

МИ-

**wu^UOUlU Ѵ-О'**

изобрел воздушный насос, с помощью которого про­извел ряд исследований. Работал он и с простейшими приборами. Тац с помощью U образной трубки, запаянной с одного конца и частично заполненной ртутью, он исследовал зависимость

между давлением и объемом воздуха и открыл свой известный закон \*.

В 1661 г. вышла книга Р. Бойля «Скептик-химик». Ее содер­жание посвящено проблеме, какие именно вещества следует счи­тать элементами. Обсуждая этот вопрос, ученый пришел к вы­воду, что ни стихии Аристотеля, ни три первоначала алхимиков не могут быть признаны в качестве элементов. Только конечные вещественные продукты, получающиеся при разложении слож­ных тел, могут быть признаны элементами.

«Я понимаю под элементами, — писал Р. Бойль, — в том смысле, как некоторые химики ясно говорят о принципах, опре­деленные, первоначальные и простые, вполне несмешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой

доне В\* 1654 г он переехал в Оксфорд и здесь вошел в кру - жок ученых, называвшийся Роберт Бойль (1627-1691) «Невидимой коллегией». Впо­следствии этот кружок стал основой для учреждения Королевского общества. В 1668 г.

Р. Бойль переехал в Лондон и стал одним из деятельных членов Королевского общества

Р. Бойль принадлежал к числу ученых-богачей. Он организо­вал в Лондоне собственную, прекрасно оборудованную лабора­торию, в которой работало несколько ассистентов и мастеров, изготовлявших изобретенные им приборы. В начале своей дея­тельности Р. Бойль изучал главным образом свойства газов. В 1660 Г. ОН ИЗОбвеЛ ВОЯЛѴІІІНый ~ .

те

**вновь открь^Т«е(за6кон спй„С17Пл0еМт0ІЦЬЮ ПОДОбнОГО же приспособления**

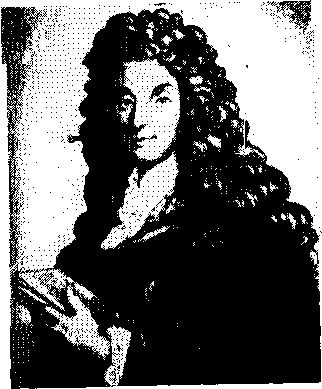
Вызвала впоследствии справедздавкритику М В .Ломоі Р .Бойлю принадлежит заслуга одного из основате| тической химии. Современники его не уделяли вниманТ ческому анализу, ограничиваясь обычно пробирным анализом металлов. Р. Бойль ввел в химию термин «анали »(разложение) . Для качественног о анализа он предложил несколько реактивов. Серную кислоту он определял по белому осадку при прибавлении извести, соляную кислоту — по осадку, образующемуся при до­бавке ляписа (нитрата серебра), соли меди — по синему окра­шиванию раствора при действии аммиака и т. д. Р. Бойль ввел в употребление некоторые индикаторы — настойки лакмуса, цве­тов фиалок, васильков и др. Такими настойками он пропитывал пропускную бумагу.

«Химикц — писал оц — до сих пор руководствовались черес­чур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они видели свою задачу в приготовлении лекарств, в получении и превращении металів. Я с мэтрю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее фило­соф. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями»2. Р. Бойль предложил новые пути для развития химии. Во многих отношениях они были предварены Ван Бель­монтом, труды которого Р. Бойль тщательно изучал и на кото­рого часто ссылался как на авторитет.

Оценивая деятельность Р. Бойля — сделанные им открытия и, главное, его новые теоретические представления, Ф. Энгельс отметил: «Бойль делает из химии науку»3.

1. **Цит. по кн.: Boyle R. Der skeptische Chemiker. Ostwalds Klass. exakt. Wissenschaften. № 239. Leipzig, 1929.**
2. **Цит .по кн:.Мейер Э .История химии. Спб., 1889, с. 86.**
3. **Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 501.**

***Николя Лемери (1645*—*1716)***



В связи с обзором деяте лшо сти Р . Б оиля можно упомянуть об открытии во второй половине XVII в. фосфора. Это открытие произвело огромное впечатление в ученом мире. Светящиеся в темноте вещества были известны с глубокой древности. Тем не менее появление сведений о новых светящихся веществах вызы­вало в те времена самый широкий интерес.

В 1669 г. гамбургский алхимик Хенниг Бранд, разорившийся на алхимических занятиях, исходя из предположения, что про­дукты жизнедеятельности организма содержат первичную мате­рию, из которой можно приготовить философский камень, занялся перегонкой человеческой мочи. Прокалив остаток от отгонки жидкости, он получил в реторте светящуюся пыль, кото­рую принял за элементарный огонь. Некоторое время X. Бранд хранил свое открытие в тайне, но, нуждаясь в деньгах, продал секрет врачу И. Д. Крафту, который немедленно воспользовался приобретением для коммерческих целей. Он предпринял поездку по Европе и при дворах королей и богачей демонстрировал уди­вительные свойства фосфора за большую плату.

Открытием заинтересовался видный алхимик И. Кункель, которому в результате разговора с X. Брандом и И. Крафтом удалось расшифровать способ приготовления фосфора. В отличие от И. Крафта И. Кункель широко разрекламировал фосфор и его свойства в печати, не раскрывая секрета его изготовления.

В 1690 г. Р. Бойль также разгадал секрет изготовления фос­фора. Он описал свойства фосфора в нескольких статьях, секрет же его получения сообщил лишь Королевскому обществу в за­крытом пакете. Только после смерти Р. Бойля секрет получения фосфора был опубликован (1694).

ХИМИКИ — СОВРЕМЕННИКИ Р. БОЙЛЯ

Среди видных химиков — современников Р. Бойля в Англии следует назвать И. Ньютона (1643—1727). Он занимался мно­гими химическими проблемами, связанными, в частности, с кон­струированием астрономических приборов и управлением монет­ным двором в Англии. И. Ньютон усовершенствовал пробирный анализ, разработал несколько новых монетных сплавов и рецеп­тур для изготовления зеркал для астрономических инструментов. Увлекался И. Ньютон и алхимией , развив для обоснования воз - можности трансмутации металлов оригинальную теорию ма­терии.

Современник И. Ньютона, физик Т. Виллис (1621— 1675) еще за два года до появления книги Р. Бойля «Химик-скептик» высказывал идею об основных составных частях сложных тел как о веществах, на которые эти тела могут быть разложены. Однако Т. Виллис был далек от понимания элементов в смысле определения Р. Бойля, развив эклектическую теорию первона­чал, в которой стихии Аристотеля скомбинированы с первонача-

jbmh алхимиков . По Виллису,

«началами тел являются дух (соответствует ртути), сера, соль, вода и земля.

Независимо от Т. Виллиса подобные эклектические систе­мы первоначал предлагали в этот период и другие ученые, например французские химики Н. Лефевр (1620—1674) и Н. Лемери (1645—1715).

Н. Лемери был врачом и фармацевтом. Будучи владель­цем аптеки в Париже, он в 1672 г. объявил публичный курс лекций по химии, который и начал читать для всех же­лающих в увлекательной фор­ме. Материал этих лекций Н. Лемери обобщил в книге «Курс химии» (1675), которая

имела огромный успех. Н. Лемери, будучи гугенотом (протес­тантом), подвергся религиозным преследованиям. В 1681 г. он был вынужден бежать в Англию, но через три года возвратился на родину и жил в крайней бедности, пока не решился перейти в католичество. В 1699 г. он был избран членом Парижской ака­демии «наук.

Задачи химии Н. Лемери определял следующим образом: «Химия есть искусство, учащее, как разделять различные веще­ства, содержащиеся в смешанных телах. Я понимаю под смешан­ными телами те, которые образуются в природе, а именно мине­ральные, растительные и животные в ещф тва»! Эклектическая теория первоначал Лемери такова: основным первоначалом явля­ется «универсальный дух», затем идут спирт, масло, соль, вода и земля. Увеличение массы металлов при кальцинации Н Ле­мери объяснял в духе своего времени — присоединением «огнен­ной материи». Будучи еще в значительной степени во власти иатрохимических традиций, он целиком отвергал алхимию.

Среди других химиков конца XVII в. назовем В. Гомберга (1652—1715) — члена Парижской академии наук. Теоретиче­ские представления его были отсталыми, но ему принадлежит несколько важных экспериментальных исследований. О н впер­вые получил борную кислоту («седативная», т. е успокоитель­ная соль Гомберга), исследовал воспламеняемость органических веществ при действии на них смеси азотной и серной кислот. В 1699 г. В. Гомберг изучал процесс нейтрализации кислот щело­чами. Он нашел, что унция поташа нейтрализуется 14 унциями

лучшего уксуса. В. Гомберг разработал рецепты нескольких легкоплавких сплавов, лаков, тушей, симпатических чернил и др.

Конец XVII в. ознаменовался появлением в Европе химиков, в деятельности которых сочетались и традиции старой иатрохи­мической шкс&іы, и новые задачи, выдвигавшиеся для решения вопросов быстро развивающихся мануфактурных производств.

ТЕОРИЯ ФЛОГИСТОНА

Процесс горения и кальцинации металлов в конце XVII в. привлекал к себе особое внимание химиков. Объяснения явлений горения, однако, могли базироваться в то время лишь на сло­жившихся представлениях о горении как распаде веществ. В свою очередь эти представления вытекали из общепризнанных в то время учений о первоначалах тел — стихиях Аристотеля или трех началах алхимиков. Каждое из этих учений, отдельно в зятое, уже не могло удовлетворять ученых, в связи с чем и появились эклектические теори первоначал. Нвые представле­ния об элементах, высказанные Р. Бойлем, не получили к началу XVIII в. ни признания, ни дальнейшего развития.

В такой обстановке и возникла теория флогистона. Исходным пунктом для появления этой теории служило стремление уточ­нить феноменологическую картину горения. Длительные наблю­дения указывали, что при кальцинации металлов образуется похожий на золу продукт — известь металлов. Кроме того, те же наблюдения приводили к выводу, что из обжигаемого металла улетают какие-то газообразные продукты, подобно дыму при горении органических тел. Вопрос о том, какова природа этих летучих продуктов, оставался открытым, несмотря на то что еще В ан Г ельмонт установил образование при горении угля «лес­ного газа».

Основателем теории флогистона считают химиков-врачей И. Бехера и его последователя Г. Шталя. И. Г. Бехер (1635— 1682) приобрел путем самообразования теоретические и практи­ческие познания в области химии и медицины. Затем, окончив университет, он стал врачом и был даже профессором медицины в Майнце и лейб-медиком у тамошнего курф юрста. Б удучи крайне неуживчивым, И. Бехер вскоре переехал из Майнца в Мюнхен, а затем — в Вену. В 1678 г. он переехал в Голландию, а позднее — в Англию, где занимался горным делом.

Теоретические воззрения И. Бехера были весьма отсталыми и неясными. № его сочинений, написанных запутанным языком, не всегда можно п онять, о чем идет речь, к тому же изложение их полно противо речий И Бехер верил в трансмутацию метал­лов и в возможность их самозарождения в земных недрах. Для доказательства того, что железо самозарождается в глине, он обжигал смесь глины с маслом и после измельчения полученного

продукта отделял с помощью магнита небольшое количес тво железа.

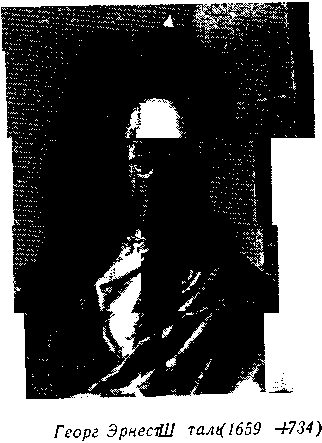
В 1667 г. появилась книга И. Бехера «Подземная физика», в которой нашли отражение идеи автора о составных первона­чалах сложных тел. Первоначалами всех минеральных, расти­тельных и животных тел он считал землю и воду. Но И. Бехер различал три вида земли: «первая земля» плавкая и каменистая, «вторая земля» жирш (terra pinguis) и «третья земля» лету­чая. Ясно что земли Бехера представляют не что иное, как моди­фицированные начала алхимиков. Система первоначал И. Бехера так же эклектична, как и другие системы его современников.

При объяснении явления горения И Втер исходи л из обще принятого положеям НТО горение — это процесс разложения горящих тел огнем Горючесть тел связана с присутствием в их составе «второй земли» (жирной). И. Бехер указывал, что при­чиной горючести может быть и содержащаяся в телах сера. Обычную серу он считал сложным телом, состоящим из кислоты

и «второй емли» .

Увеличение массы металлов при кальцинации И. Бехер объ­яснял в соответствии с традицией — присоединением «огненной" материи». Он полагал также, что все кислоты и соли образованы из элементарных земель путем соединения их с водой. Основой всех кислот при этом является некая «первоначальная» кислота (Acidum primigenium). Все эти запутанные воззрения И. Бехера стали неожиданно основой теории, разработанной несколько

позднее немецким химича Э Шталем .



Георг Эрнест Шталь (1659—1734) был профессором меди­цины в Галле-Виттенбергском университете и преподавал, в част­ности, химию. В течение 22-летней преподавательской деятель­ности Г. Шталь подготовил много учеников, ставших в дальнейшем горячими поклон­никами и пропагандистами уче­ния Шталя. В 1717 г. он пере­ехал в Берлин , где стал коро­левским лейб-медиком, его из­брали членом Прусской акаде­мии наук. В Берлине была опубликована основная работа Шталя — «Основы догматиче­ской и экспериментальной хи­мии» (1723). В качестве эле­ментарных составных частей тел Шталь принимал первона­чала алхимиков и утверждал, что элементами тел являются последние, получаемые при разложении тел составные час­ти, далее уже неразложимые.

Придерживаясь традиционной

точки зрения на горение как разложение тел, Г. Шталь еще в ранней работе («Зимотехния», 1697) говорил об особой роли в процессах кальцинации металлов и вообще горючих тел некой составной части, которая и делает тела способными гореть. На этом основании он считал серу сложным веществом, состоящим из серной Лислоты и «горючего начала», и даже приводил в дока­зательство этого возможность «синтеза» серы из серной кислоты. Конечно, и металлы причислялись Г. Шталем к сложным веще­ствам.

Для обозначения «принципа горючести», содержащегося во всех горючих телах, Г. Шталь ввел название «флогистон»1. В 1703 г. он переиздал книгу И. Бехера «Подземная физика», снабдив ее предисловием, в котором высоко оценил заслуги ее автора в создании теории горения, заметив, что он сам выска­зывает по этому вопросу то, что принадлежит не ему, а И. Бе- херу. Однако в отличие от него Г. Шталь принимал в качестве принципа горючести не «жирную землю», а некую тонкую газо­образную материю, невесомое и неуловимое вещество — фло­гистон. При этом он особо оговаривал, что флогистон — это вовсе не «огонь» Аристотеля. При выделении из горючих тел в процессе горения флогистон создает вихреобразные движения, соединяясь с воздухом. Это и есть огонь. Выделившийся флогистон рассеи­вается в воздухе так, что его уже невозможно отделить от послед­него. Только растения способны извлекать флогистон из воздуха. Через растения флогистон попадает и в животные организмы.

Наиболее чистый флогистон содержится в саже и других ве­ществах, сгорающих без остатка. В этих веществах флогистон принимает «вещественную форму». Но вообще «вещественный» флогистон всегда находится в сочетании с другими веществами и поэтому не может быть сам по себе изучен. Присутствием фло­гистона в различных веществах Г. Шталь объяснял их цвет, за­пах и другие свойства.

Объяснение Г. Шталем явлений окисления и восстановления металлов — это «кислородная теория», поставленная на голову. Действительно, выражая, например, процесс кальцинации метал­лов уравнением, имеем:

металл — флогистон = металлическая известь (оксид).

То же уравнение согласно кислородной теории:

металл -f кислород = оксид металла (известь флогистиков).

Таким образом, флогистон можно рассматривать как «отрица­тельный» кислород.

Учение о флогистоне, развитое на основе некоторых ошибоч­ных положений, так же как и соответствующее этому учению

**41**

От греческих слов tpXog — огонь, фХоуісгтод — горючий.

представление об элементах, лишено здравого смысла. Самому ; Г. Шталю флогистон представлялся абстрактным понятием, а не

«вещественным» телом.

\* Однако при всех недостатках ,и ошибочных концепциях тео- рия флогистона сыграла и положительную роль в развитии хи- мии. Эта теория позволила рассматривать и объяснять совер­шенно различные явления с единой точки зрения, что способст­вовало в известной степени прогрессу химии. В то же время весьма простое объяснение с помощью флогистона явлений окисления-восстановления металлов (прокаливанием с углем, содержащим много флогистона) как бы «ослепило» Г. Шталя и его последователей, так что они лишились способности заме­чать вопиющие противоречия между теорией и эксперименталь­ными фактами.

В конце XVIII в. в развитии химии наблюдался быстрый прог­ресс. Многие историки относят его исключительно за счет теории флогистона. В действительности же успехи химии этого периода связаны с иными причинами. Быстрое развитие промышленного производства, начавшаяся в Англии промышленная революция, а также социальные процессы во Франции и т. д. потребовали решения многих химико-технических проблем, и прежде всего поисков новых видов сырья, особенно металлических руд, и источ­ников энергии. В свою очередь вновь открытые руды и минералы требовали соответствующей оценки (пригодности) и химико­аналитического исследования. Все это привело к развитию мето­дов химического анализа. С середины XVIII в. в химии начался длительный химико-аналитический период. Его непосредствен­ными результатами было быстрое расширение фактического экс­периментального материала, что вскоре и привело р «химиче осой

революции» конца XVIII в.

Теория флогистона, в эпоху господства которой в науке про­исходили эти явления, далеко не сразу была воспринята всеми химиками. В первой половине XVIII в. некоторые ученые высту­пили против нее. Коллега Г. Шталя по университету в Галле, профессор медицины Ф. Гофман (1660—1742) выступил с воз­ражениями Г. Шталю, указывая, что в металлических известях содержится некая «кислая соль». Природы этой соли он, естест­венно, не смог уточнить. Ф. Гофман получил известность иссле­дованиями и классификацией минеральных вод, анализом кото­рых в дальнейшем занимались многие видные химики.

Голландский ученый Г. Бургаве (1668—1738) был профессо­ром медицины и химии в Лейденском университете. Он выполнил несколько важных для развития химии исследований. Главная же его заслуга состоит в создании учебника «Элементы химии» (1732). Это обстоятельное двухтомное сочинение служило руко­водством при изучении химии для нескольких поколений студен­тов, в частности для первых студентов-медиков Московского уни­верситета.

В курсе Г. Бургаве о теории флогистона не упоминается. Автор, однако, подробно рассматривает учение об огне, воздухе, воде и земле не только как о стихиях, но и как о вещественных телах и средствах исследований. Г. Бургаве решительно высту­пав против алхимических заблуждений и опытным путем дока­зывал несостоятельность утверждений алхимиков. Так, отвергая возможность фиксации (т. е. затвердевания) ртути при ее много­кратной перегонке, Г. Бургаве сам пятьсот раз перегонял одну и ту же порцию ртути и, естественно, не обнаружил никакой фик­сации. Но в духе своего времени Г. Бургаве считал металлы и серу сложными телами. В сере, по его мнению, содержится сер­ная кислота и некоторое вещество, которое он называл «пищей огня». Привес металлов при кальцинации Г. Бургаве объяснял присоединением к металлу соляных и серных частиц из воздуха. Он экспериментально доказывал невозможность объяснения привеса металлов при кальцинации присоединением «огненной материи». Г. Бургаве взвесил большой кусок металла в холод­ном и в сильно раскаленном состоянии и не обнаружил при этом разницы в массе.

С начала XVIII в. в химии возникли новые представления и о химическом сродстве. Они нашли выражение, в частности, в «Таблице сродства», составленной французским химиком

Э. Ф. Жоффруа (1672—1731). В основу таблицы были положены результаты, полученные самим автором, о вытеснении кислот и оснований из солей при действии более сильных кислот и осно­ваний. Э. Жоффруа не был флогистиком, но его объяснения хи­мических явлений близки к флогистическим.

С течением времени представления о флогистоне несколько видоизменились. Так, один из учеников Г. Шталя, его преемник по кафедре в Галле И. Юнкер (1683—1759) в своих сочинениях подчеркивал «абсолютную легкость» флогистона, говоря об этом в том смысле, будто флогистон обладает «отрицательным весом».

Эпоха возникновения теории флогистона может быть оценена как переходная эпоха в развитии химии. Отвергая некоторые алхимические верования и традиции и пытаясь по-новому объ­яснить химические явления, флогистики не смогли преодолеть старых традиционных взглядов о горении.

Главной причиной живучести в химии традиционных пред­ставлений следует прежде всего считать крайнюю ограничен­ность фактического экспериментального материала, которым рас­полагала химия в первой половине XVIII в.

ГЛАВА V.

КРИЗИС ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XVIII к

В середине и особенно во второй половине XVIII в. в химии начался процесс быстрого накопления экспериментального мате­риала о составе сложных тел. Основным методом исследований стал метод химического анализа.

В рамках химико-аналитического периода, начиная с 60-х гг. XVIII в., химики заинтересовались изучением газов, выделяю­щихся при некоторых химических превращениях. С этого времени начался короткий, но исключительно важный в развитии химии этап развития «пневматической химии».

Полученные на основе химико-аналитических исследований и пневматических опытов новые экспериментальные факты ока­зались в резком противоречии с теорией флогистона. Поэтому она была отвергнута в конце XVIII в. в результате так называе­мой «химической революции».

Развитие химии в разных странах Европы в эту эпоху проис­ходило неравномерно. В Германии большинство химиков, дер­жавшихся флогистических представлении, занимались во второй половине XVIII в. решеніем различных химико-технических проблем в связи с нуждами мануфактурного производства. В Англии и Швеции виднейшие химики эпохи разрабатывали химико-аналитические и пневматические вопросы. Вэ «Іранции конец столетия ознаменовался рядом крупных открвтий и иссле - дований, приведших к «химической революции».

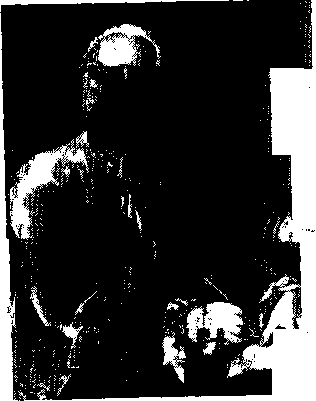
В эту эпоху впервые на историко-химической арене высту­пила Россия в лице М. В. Ломоносова и других химиков, внесших значительный вклад в развитие химии.

В конце XVIII в. в Англии началась промышленная рев олк> ция, возникшая вначале в текстильной промышленности и рас­пространившаяся на другие отрасли производства. Замена руч­ного труда машинным производством и другие следствия про­мышленной революции способствовали созданию новых произ­водств и возникновению новых направлении в химических исследованиях (например, отбелка и крашение тканей и др.), что в дальнейшем отразилось, например, в возникновении органиче­ской химии.

Новая идеология быстро развивающегося буржуазного обще­ства также оказала влияние на развитие химии. В этом отноше­нии существенной оказалась деятельность французских филосо­фов и естествоиспытателей в период, предшествовавший Фран­цузской буржуазной революции (Вольтер, Д. Дидро, энциклопе­дисты, ученые-биологи и т. д.).

Все эти новые социально-экономические явления, новая идео­логия буржуазного строя и в связи с этим новые задачи, воз­никшие перед естествознанием, и химией в частности, ознаме­новали в истории химии эпоху подготовки к химической револю­ции, вызвавшую кризис теории флогистона.

***Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765)***



ХИМИЯ В РОССИИ В XVIII в. М. В. ЛОМОНОСОВ

В XVIII в. в России начались систематические исследования в области естествознания и математики, сразу же выдвинувшие русскую науку на одно из ведущих мест в Европе.

Еще в первые десятилетия XVIII в. в России не существовало ни научных учреждений, ни видных ученых. Текущие потребно­сти в химикатах и фармацевтических препаратах удовлетворя­лись небольшими кустарными производствами, в том числе лабо­раториями Аптекарского приказа и Медицинского ведомства. Многие химикаты ввозились из-за рубежа.

Быстрое развитие в конце XVII в. и в начале XVIII в. метал­лургической, пороховой, поташной, мыловаренной и других от­раслей промышленности настоятельно требовало новых источ­ников сырья. Еще в Петровскую эпоху специальные экспедиции направлялись на Урал и в Сибирь для поисков новых природных ископаемых. Были открыты месторождения золота, железа и цветных металлов, возникли мануфактуры по добыче, обогаще­нию и выплавке руд.

В 1725 г. в Петербурге была основана Академия наук. На первых порах ее членами были большей частью молодые ученые, приглашенные по контрактам из-за границы. Некоторые из них (J1. Эйлер, Д. Бернулли и др.) выполнили уже в первые годы своей деятельности выдающиеся исследования, благодаря чему Петербургская академия скоро приобрела широкую известность и авторитет в научных кругах Европы.

Кафедра химии Академии наук долгое время оставалась ва­кантной и замещалась временно случайными людьми, академи­ками нехимической специальности. Начало систематической исследовательской деятельности на этой кафедре относится к 1741 г., когда приступил к работе М. В. Ломоносов.

Михаил Васильевич Ломоносов родился 19 ноября 1711 г. близ г. Холмогоры Архангельской области в семье крестьянина- помора. В детстве ему удалось научиться грамоте и самостоя­тельно овладеть основами грамматики и арифметики. Стремясь получить систематическое образование, М. В. Ломоносов в 1730 г. отправился в Москву и здесь в течение 5 лет обучался в Славяно-греко-латинской академии. В конце 1735 г. он был направлен для продолжения образования в Петербургскую ака­демию наук. Вскоре (1736) он вместе с двумя товарищами был командирован в Германию для изучения горного дела и метал­лургии.

Прибыв в Марбург, М. В. Ло- .моносов поступил в университет,

■где занимался физикой, химией,

«■изучением иностранных языков %юд руководством и наблюде- IIнем известного немецкого физи­ка и философа Христиана Воль- .фа (1679—1754). Летом 1739 г., і по окончании обучения в уни­верситете, он переехал в г. Фрей- . берг, где под руководством из­вестного специалиста И. Ф. Ген- келя (1679—1744), последова­теля теории Бехера о трех зем­лях и флогистонской теории Шталя, занимался химией и ме­таллургией. Неудовлетворенный преподаванием и отношением к себе И. Генкеля, М. В. Ломоно­сов ушел от него и после не­скольких месяцев скитаний по Германии и другим странам вер­нулся в Петербург в 1741 г.

Положение Академии наук в то время значительно ухудши­лось по сравнению с первыми годами ее существования. Тем не менее М. В. Ломоносов, назначенный адъіонктом физического класса, смог успешно начать свои научные исследования. В тече­ние 1741—1745 гг. он произвел ряд анализов солей и руд и напи­сал несколько теоретических диссертаций по химии и физике. В 1745 г. М. В. Ломоносов был избран членом академии и полу­чил кафедру химии. В 1748 г. вступила в строй построенная по его плану Химическая лаборатория — одно из первых исследо­вательских учреждений России. В этой лаборатории М. В. Ломо­носов выполнил несколько экспериментальных исследований по химико-техническим вопросам, в частности разработал множе­ство рецептур для изготовления окрашенных в различные цвета стекол (смальт). Одновременно он занимался и важными теоретическими исследованиями. Умер Ломоносов 4 апреля 1765 г.

М. В. Ломоносов был ученым-энциклопедистом. Его любимой областью всегда была химия, особенно теоретическая, или, как он ее называл,ф изическаяхимия .Основой научного мировоззре­ния М В Ломоносова была корпускулярная философия. М. В. Ломоносов не только-признавал существование корпускул, но и считал причиной физических и химических явлений непре­рывное их движение (кинетическая теория материи). При всем этом он базировался на законе сохранения вещества и дви­жения.

**с. 37—39.**

Еще в своих ранних работах М. В . Ломоносов развил собст - венные корпускулярные представления. Корпускулы, по Ло­моносову, состоят из элементов, т. е. атомов. Он различал однородные корпускулу состояіще из одинаковых атомов, и разнородные корпускулы, состоящие из атомов различной при­роды. Корпускулам и атомам М. В. Ломоносов приписывал протяженность, тяжесть и шарообразную форму.

Эти корпускулярные представления М. В. Ломоносов приме­нил прежде всего к теории теплоты .В его время в науке безраз­дельно господствовала старая теория невесомой теплотворной материи. Эта материя связывалась (вступала в соединение) с телами и обладала способностью переливаться из одного тела в другое наподобие жидкости М. В. Ломоносов решительно отверг концепцию существования теплотворной материи и в про­тив овес ёи выдвинул принцип: теплота состоит в движении ко рпускул собственна “материи. Вокончательном виде кинети­ческая теория теплоты была четко сформулирована в диссерта­ции М. В. Ломоносова «Размышление о причине теплоты и холо­да», написанной им в 1740 г. и опубликованной в 1750 г. В этой классической работе М, В. Ломоносов не только излагает основ­ные положения молекулярно-кинетической теории теплоты, но и делает на ее основе важные выводы. Так, он доказывает теорему о невозможности передачи теплоты от менее нагретого к более нагретому телу и формулирует фундаментальное положение, впоследствии получившее название второго начала термодина­мики. Рассуждая далее о пределах интенсивности молекулярного движения, М. В. Ломоносов доказывает существование темпера­туры абсолютного нуля, когда движение корпускул останавли­вается (температуры абсолютного холода).

Критйкуя воззрения Р. Бойля (с. 35) об «огненной материи», М. В. Ломоносов приходит к замечательному выводу: «... почти все его (Бойля) опыты над увеличением веса при действии огня сводятся к тому, что весом обладают либо части пламени, сжигающего тела (имеется в виду пламя горящей серы. —

Н. Ф.}, либо части воздуха, во время обжигания проходящего над прокаливаемым телом»'.

Новаторские теоретические представления М. В. Ломоносова вызвали нападки на него со стороны последователей теории теп­лотворной материи. Однако передовые ученые (Л. Эйлер) высоко оценили новизну воззрений, высказанных М. В. Ломоносовым.

В тесной связи с корпускулярными Представлениями и кинети­ческой теорией теплоты следует поставить и учение М . В . Ломо - носова о сохранении вещества и движения. Закон сохранения сформулирован М. В. Ломоносовым в следующих словах: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько у одного тела отнимется, столько присовокупится к дру­г­ому; так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... С ей всеоб щий естественный закон простира­ется в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое столько же оные у себя теряет, сколько сообщает дру­гому, которое от него движение получает»[[13]](#footnote-13).

Деятельность М. В. Ломоносова протекала в эпоху расцвета йгории фоги стона Будучи противником теории невесомых жид­костей (флюидов), к числу которых относился и флогистон,

М.. В. Ломоносов между тем не мог игнорировать руководящего Jjb то время учения о флогистоне просто потому, что не существо- гвало фактическихэкспериментальных данных, на основе кото­рых было бы возможно заменить теорию флогистона рациональ- ной теорией горения. Естественно поэтому, что в рудах I М. В. Ломоносова встречаются ссылк и на теорию флогистона.

I Но он принимал флогистон не в качестве невесомого флюида і !ил и какого то тонкого газа с отрицательной массой, а как мате- ; риальное тело. В диссертации «О металлическом йеске» (1745)

; М. В. Ломоносов высказал мысль, что флогистон — это не что иное, как водород. «При растворении, — писал он, — какого- • либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных - спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар, который 1 представляет собой не что иное, как флогистон (курсив мой. —

Н. Ф.), выделяющийся от трения растворителя с молекулами металла и увлеченный вырывающимся воздухом с более тон- ; ким и частями спирта...»2. Впоследствии, через 20 лет после этой диссертации, к тому же самому выводу о природе флогисто­на пришел Г. Кавендиш (с. Щ .Э тот выгод Г .Кавендиша про­извел сенсацию в ученом яре .

Помимо теоретических диссертаций, М. В. Ломоносову при­надлежат и значительные экспериментальные работы. В 1 749 г. он исследовал явления растворения металлов в кислотах и солей в воде и установил различие механизма растворения в обоих слу­чаях. Однако Ломоносов был принужден в значительной степени отказаться от экспериментальных исследований для проверки своих теоретических гипотез. Постановка таких исследований не могла быть понята ни его коллегами по академии,ни тем более влиятельннми покровителями науки. Он время от времени пред­принимал некоторые такого рода исследования; в отчете за 1756 г. он писал: «Между разными химическими опытами, кото­рых журнал на 13 ли стах деланы опыты в заплавленных на­крепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару; оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойла мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной

мере»3

1. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., т. III. М.—Л., с. 383.
2. Там же , т. I, с. 399.

Там же, т. X, с. 392.

Выполняя исследования в Химической лаборатории, М. В. Ло­моносов изобрел и сконструировал несколько приборов, в том числе точило для испытания материалов на твердость, вискози­метр и др. Кроме того, он разработал рецептуры нескольких ми­неральных красок, ввозившихся в то время в Россию, а также способы получения окрашенных в различные цвета стекол для создания задуманных им мозаичных картин. Впоследствии (1753) М. В. Ломоносов построил фабрику для изготовления стеклянных изделий и окрашенных стекол, из которых было создано несколько мозаичных картин.

В 1752 г. в Химической лаборатории М. В. Ломоносов читал нескольким студентам Академического университета курс физи­ческой химии. Сохранился конспект этого курса и отдельные его фрагменты.

Исследования М. В. Ломоносова далеко опередили свое вре­мя. Он поставил и решил несколько важнейших проблем, зани­мавших передовых ученых конца XVIII и начала XIX в. С боль­шим пафосом он изложил основы естественнонаучного мировоз­зрения и сформулировал задачи химии (в частности, в знамени­том «Слове о пользе химии»).

По инициативе М. В. Ломоносова в 1755 г. был основан Московский университет — старейшее высшее учебное заведе­ние страны, носящее имя своего великого основателя. Роль Мос­ковского университета в развитии науки и образовании в России невозможно переоценить. М. В. Ломоносов был первым крупней­шим ученым флогистического периода, в научной деятельности которого отчетливо отразился начавшийся кризис тео рии ф ло- гистона. Таким образом, М. В. Ломоносова следует считать про­возвестником приближавшейся «химической революции».

ХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ В СЕРЕДИНЕ XVIII в.

Так же как и в России, в странах Западной Европы в XVIII в. интенсивно вели поиски полезных ископаемых, которые могли бы служить сырьем для промышленной переработки. В связи с этим большое значение приобрели как химико-аналитические исследования, так и химико-технические работы.

Одним из видных химиков середины XVIII в. был А. С. Марг- граф (1709—1782), по образованию врач. Он несколько ранее М. В. Ломоносова учился у И Ф. Генкеля в Фрейберге и стал флогистиком-доктринером. Ему принадлежат, в частности, иссле­дования по разработке методов получения фосфора и фосфорной кислоты. Сжигая фосфор, А. Маргграф получил фосфорную кис­лоту. Констатировав, что масса кислоты больше массы исход­ного фосфора, А. Маргграф объяснил этот привес потерей фло­гистона фосфором. А флогистон, по его мнению, обладал отри­цательной массой. А. Маргграф получил соединение фосфора с серой и усовершенствовал способ приготовления фосфора из мочи.

В процеосе выполнения химико-технических исследований А Маргграф установил различие между глиноземом и магне­зией, считавшимися в то время разновидностями одного и того же минерала. Он нашел также, что гипс состоит из извести, сер­ной кислоты и воды. Осаждая щелочами из кислых растворов некоторые металлы, А. Маргграф обнаружил, что в некоторых случаях избыток щелочи растворяет образовавшийся осадок. Он нолучил впервые желтую кровяную соль и цианид калия, разра­ботал способ извлечения сахара из свеклы и других сахаросо- держащихся растений севера (1747).

Еще большую известность приобрел благодаря своим иссле­дованиям и литературной деятельности П. Ж.Маке (1718—1784). Сочинения П. Маке «Элементы химии» (два тома 1749—1751) и «Химический словарь» (1766) получили широкую известность. Теоретические воззрения его целиком базировались на теории флогистона. Публикуя статьи по различным химическим и хи­мико-техническим вопросам, П. Маке всюду подчеркивал особое значение теории флогистона и страстно выступал в поддержку этой теории против естествоиспытателей, высказывавших сомне­ния в ее справедливости.

В качестве примера доктринерства Маке-флогистика приве­дем объяснение химика Гитона де Морво (с 68) об отрицатель­ной массе флогистона/ «Приведем в равновесие на весах под водой два свинцовых шара, приблизительно одного веса, затем к одной чашке весов подвесим кусок пробки, предмет более лег - кий, чем вода; тогда эта чашка со свинцовым шаром поднимется ввгр хи будет казаться более легкой, несмотря на то, что вес ее, очевидно, увеличился. Подобное же происходит при горении, только здесь взвешивание происходит в воздухе; металл — соеди­нение металлической извести с флогистоном — кажется легче извести, так как удельный вес флогистона, точно так же как и пробки, легче среды, в которой мы производим взвешивание»

П. Маке считал это объяснение достойным удивления.

Современник П. Маке — Г. Ф. Руэль (1705—1770), фарма­цевт по образованию, приобрел известность как талантливый преподаватель химии. Публичные лекции его собирали большую аудиторию. В числе слушателей Т. Руэля были П. Маке, А. Ла­вуазье, Ж. Пруст, Н. Леблан и другие видные химики, а также Д. Дидро, Ж- Руссо. Между тем идейную основу Т. Руэля нельзя считать прогрессивной, так как она целиком базировалась на тео­рии флогистона. Т. Руэль представил Парижской академии наук доклад о существовании кислых и нейтральных солей.

Одним из наиболее видных химиков этого периода был швед­ский ученый Т. У. Бергман (1735—1784). С 1767 г. он работал профессором химии Упсальского университета и приобрел широ-

1 Цит. по кн.: **Фигуровский** Н. А. Очерк общей истории химии до начала XIX в. М., 1969, с. 283.

4 Заказ № 4541 4д

кую известность своими химико­аналитическими исследования­ми. Т. Бергману принадлежит заслуга разработки методов ка­чественного анализа «мокрым» путем. Он предложил несколько частных реакций и изложил уче­ние о реактивах и систематиче­ском качественном анализе. Предложенные им реакции для определения меди, извести, ба­рита и некоторых кислот сохра­нили свое значение до сих пор. Т. Бергман разработал метод анализа силикатных минералов, переводя их в раствор сплавле­нием с поташом в серебряном тигле. Он занимался также ана­лизом минеральных вод и пред- Торберн Улаф Бергман (1735—1784) ЛОЖИЛ МЄТОД определения в НИХ

углекислого газа.

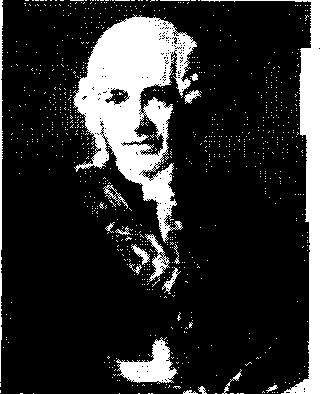
Историческое значение получили исследования Т. Бергманом проблемы химического сродства. Причину сродства он видел в силе притяжения между взаимодействующими частицами. Сродство кислот к щелочам он оценивал количеством (эквива­лентом) веществ, связывающих друг друга. Т. Бергман опубли­ковал большие таблицы сродства, наподобие таблиц Жоффруа (с. 42).

Среди других химиков второй половины XVIII в. упомянем А. Ф. Кронштедта (1722—1765), получившего известность так­же своими химико-аналитическими исследованиями. А. Крон- штедт ввел в практику анализа паяльную трубку. В 1751 г. он открыл в кобальтовой земле новый металл — никель.

Из этого весьма беглого обзора становится очевидным, что в середине XVIII в. в химии начался интенсивный процесс накоп­ления экспериментального материала, прежде всего в области изучения состава солей, минералов и руд. Многие химики, кроме того, занимались химико-техническими вопросами, участвовали в организации новых производств и в разработке путей исполь­зования новых видов природного сырья.

Во второй половине XVIII в. было издано несколько руко­водств и учебных пособий по химии, научно-популярных изда­ний, а также монографий по вопросам главным образом хими­ческого анализа.

ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

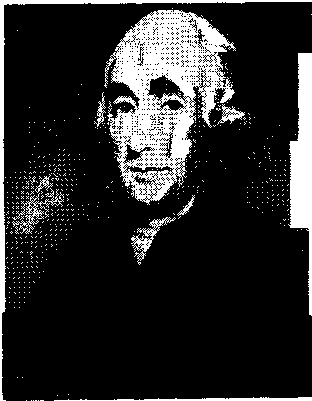


Во второй" половине ХѴІІІв. большое значение в развитии химии получило исследование газов, выделяющихся при разло­жении различных вещств .

До второй половины XVIII в. к изучению природы газов не проявлялось особого интереса В последние десятилетия поло­жение изменилось и было открыто несколько новых, неизвестных до тех пор газов.

Получение отдельных газов и изучение их свойств стало воз­можным в результате изобретения пневматической ванны, т. е. прибора для получения и собирания газов. Такая ванна была предложена С. Гейлсом (1667—1761), священником, естество- испытателем-любителем. Свою пневматическую ванну, в кото­рой генератор газа был отделен от приемника, С. Гейле приме­нил для сбора газов, выделяющихся при сухой перегонке дерева.

Первым химиком-пневматиком1 был англичанин Дж. Блэк (1728—1799). Он был врачом, и первые его исследования стояли в связи с медицинскими проблемами. В 1756 г. он стал профес­сором университета в Глазго, а через 10 лет перешел в Эдин­бургский университет. Докторскую работу Дж. Блэк посвятил разработке рецепта препарата, растворяющего камни в мочевом пузыре. Для этой цели в те времена применяли едкие щелочи. Имея в виду смягчить действие щелочи, Дж. Блэк приступил к изучению причины едкости щелоче?., объясняемой наличием в них аристотелевского «огня». Осуществив переход от мягкой ще­лочи к едкой — от карбоната кальция к едкой извести, Дж.



***Джозеф Блэк (1728*—*1799*)**

Блэк убедился, что при прокали­вании известняка к нему не толь­ко присоединяется какое-либо вещество («огонь»), но, наобо­рот, происходит выделение боль­шого количества «воздуха». Этот «воздух», связанный или фикси­рованный в известняке, Дж. Блэк и назвал «фиксируемым возду­хом», поскольку к тому же он легко поглощался едкой изве­стью. Опыты с магнезией вполне подтвердили тот же вывод. Ока­залось, что «фиксируемый воз­дух» выделяется также из изве­стняка и магнезии при действии кислот. Пользуясь весами, Дж.

Блэк установил потерю в весе

От греческого слова Jivei5[xa —

Г!П TTXfY nVliriRPWHR.

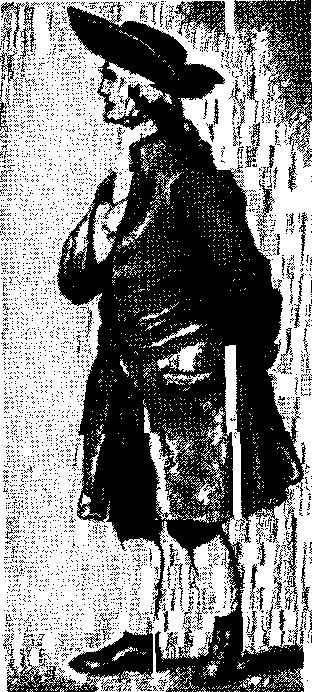
извести после выделения газа. Результаты этих исследований Дж. Блэка находились в противоречии с флогистическими воз­зрениями, и долгое время их отвергали многие ученые. Дж. Блэку принадлежит также открытие скрытой теплоты плавления. Он установил, что смесь воды комнатной температуры и льда не имеет, как можно было ожидать, средней температуры, а сохра­няет температуру льда, пока он не растает.

Пневматические исследования Дж. Блэка вскоре были значи­тельно расширены его соотечественниками и химиками других стран. Английский ученый Г. Кавендиш (1731 —1810) был само­учкой, но благодаря упорному, систематическому труду он не только усвоил основы науки, но смог получить важные для науки результаты. Г. Кавендиш организовал собственную лабораторию и один, без ассистентов выполнял свои исследования. Он был флогЛтиком и все свои результаты объяснял с позиций теории флогистона.

Первая из опубликованных Г. Кавендишем работ была посвя­щена различным видам «искусственного воздуха». Под «искус­ственным воздухом» Г. Кавендиш понимал «всякий вид воздуха, который содержится в веществах в неупругом (связанном) состоя­нии и может быть из них выделен», 'например водород. Г. Кавен­диш получил водород действием кислот на металлы и объяснил образование водорода разложением металла, т. е. принял водо­род в качестве флогистона. За 20 лет до этого М. В. Ломоносов пришел к такому же выводу. Необычайная легкость водорода казалась вполне соответствующей концепции об отрицательной массе флогистона. Изучая свойства «горючего воздуха», Г. Кавен­диш обнаружил, что он имеет вес. Взвесив колбу, содержащую кислоту и металл, до и после выделения водорода и определив объем выделившегося газа, ученый нашел его плотность, оказавшуюся равной 0,09. Поэтому ему пришлось отказаться от заключения, что флогистон — это чистый водород, и принять, что водород выделяется при реакции в сочетании с водяным паром. Все же этот вывод был встречен с восторгом химиками- флогистиками, давно стремившимися получить свободный фло­гистон.

Г. Кавендиш исследовал и другой вид «искусственного воз­духа» — «фиксируемый воздух» Дж. Блэка. Его плотность ока­залась равной 1,57 (по воздуху). Был исследован также и воздух, образующийся при брожении. Заслугой Г. Кавендиша надо признать определение некоторых физических постоянных, что впервые позволило объективно отличать газы друг от друга.

В 1783 г. Г. Кавендиш опубликовал работу «О новом эвдио­метре» — приборе для анализа воздуха[[14]](#footnote-14), с помощью которого было отвергнуто мнение о различии состава воздуха, отобран­ного в разных местах (на горе, в лесу и т. д.). Состав воз­духа всюду оказался одинако­вым. Г. К авендиш — один из уча­стников открытия азота. Еще в 1772 г. он получил этот газ, на­званный им «флогистированным воздухом». Однако он не опубли­ковал сообщения об этом и при­оритет открытия азота формаль­но принадлежит А. Рутерфорду (1749—1819) — ученику Дж. Блэ­ка, описавшему в диссертации свойства «фиксируемого мефити- ческого воздуха». Но Г. Кавен­диш подробно изучил свойства азота, так же как и «огненного воздуха», открытого К. Шееле.



***Генри Кавендиш. (1731*—*1810)***

Г. Кавендиш изучил также свой­ства оксидов азота и использо­вал способность оксида азота (II) при окислении присоединять кислород для анализа воздуха.

Все это и было описано в статье «О новом эвдиометре».

Желая выяснить причину уменьшения объема воздуха при флогистировании (при горении в нем), он приготовил смесь из горючего (водорода) и «дефло- гистированного воздуха» (кисло­рода) в длинной трубке и с по­мощью электрической искры под­жег смесь. В результате взрыва была получена чистая вода.

Г. Кавендиш объяснил этот результат тем, что при фло­гистировании воздуха (отнятия кислорода) образуется вода. Пытаясь связать «флогистированный воздух» (азот), ученый подверг обогащенный кислородом воздух действию электриче­ских разрядов. Образующиеся при этом оксиды азота поглоща­лись щелочью.

Таким путем Г. Кавендишу удалось окислить весь азот, и только небольшой пузырек воздуха, оставшийся в трубке, не поддавался действию электрических разрядов. Впоследствии, в конце XIX в., было установлено, что этот пузырек воздуха

представляет собой аргон.

До конца своих дней Г. Кавендиш остался верным теории флогистона, и, несмотря на то что многие его собственные опыты

^поместить в нем на некотфое время растение (1771) .Вскоре  
ѵпосле этого открытия Дж. Пристлей, действуя селитряным

воздухом на влажные железные опилки, получил оксид  
азота.

Наиболее крупное открытие б ыло сделано Д ж. Пристлеем

1 августа 1774 г Нагревая оксид ртути в пробирке с помощью  
зажигательной линзы, он получил газ, в котором свеча горела

.олее ярко, чем в обычном воздухе, а тлеющая лучинка ярко

вспыхивала. Смешивая новый" газ, названный" «де фюгисти рован

ным воздухом» , с оксидом азота (II) он получил оранжевого  
цвета газ, обнаружив при этом, что объем смеси уменьшился.

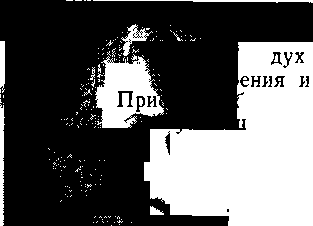
Однако за два года перед этим кислород был открыт швед-  
ским химиком К. Шееле и назван «огненным воздухом». Н о  
К. Шееле не мог сразу опу (ликовать соо бдение о св оем открьг  
тии. В 1775 г. французский химик А. Лавуазье также самостоя-  
тельно открыл кислород. В связи с одновременностью этого важ-  
ного открытия возник спор о приоритете, продолжающийся и в  
наши дни.

Следует отметить, что представления жПристлея о кисло -  
роде были неопределенными Будучи флогистиком, он полагал,  
что воспламенение тлеющей лучинки в новом газе — явление  
чисто случайное, а также что кислород представляет собой смесь  
азотной кислоты, земли и флогистона. Только в 1786 г. он, нако-  
нец, признал, что кислород — элементарное вещество.

Дж Пристлею принадлежит и несколько других открытий.  
Так, действием серной кислоты на поваренную соль он получил  
газообразный хлороводород, а нагреванием смеси нашатыря с  
известью — аммиак. Эти газы

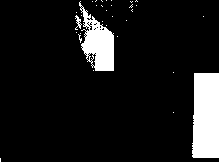
ему удалось собрать и исследо-

а в своей ш



в ть

***Карл Вильгельм Шееле (17•***



ский ученый К В, Ш

(1742—1786). С ранни

до конца жизни он работал в  
аптеках, постоянно совершенст-  
вуя путем самообразования

противоречили этой теории ,он предпочитал пользоваться ею при  
объяснениях.

Современник Г. Кавендиша — английский ученый-любитель  
Дж. Пристлей (1733—1801) получил теологическое образование,  
изучил много языков , был священником одной из сект, в свобод -  
ное время занимался научными исследованиями. За свое попу-  
лярное сочинение по истории электричества он был избран чле-  
ном Королевского общества. Будучи литературным секретарем  
у богатого аристократа, лорда Шельборна, Дж. Пристлей вместе  
с ним совершил путешествие в Париж, где познакомился с мно-  
гими французскими химиками, в том числе и с А. Лавуазье.

Дж. Пристлей занимался философскими проблемами, но одно  
время целиком переключился на пневматические опыты. Он был  
деятельным членом одного из научных обществ — Лунного  
общества любителей науки. С большим сочувствием он отно-  
сился к французской революции и ее идеям, за что подвергся  
гонениям и был принужден эмигрировать в Америку, где и про-  
вел последние годы жизни.

В\*области пневматической химии Дж. Пристлею принадле-  
жит прежде всего усовершенствование пневматической ванны  
С. Гейлса. Он заменил в приемнике газа (ванны) воду ртутью и  
получил тем самым возможность собирать легкорастворимые  
в воде газы — аммиак, хлороводород и др.

В 1767 г. Дж Пристлей изучил селитряный газ — оксид азо-  
та (II) и с его помощью, как и Г. Кавендиш, производил  
анализы воздуха в эвдиометре. Добавляя оксид азота (II) к  
воздуху и поглощая щелочью об разовавшийся оксид азота (IV),

Дж. Пристлей обнаружил, что  
объем взятого для опыта воз-  
духа уменьшается на Vs и воз-

становится непригодным ванне с ртутью Позднее

дыхания. Дж. получил сернистый газ> Я

знаружил такое же будучи уже в Америке — оксид

іение объема воздуха углерода (II) . г ■

при сжигании в нем горючих д0 самой смерти^ж,, П

|еществ и кальцинации метал- стлей оставался верным теорий

лов. При этом в отдельных опы- флогистона и ревностно в

гах он обнаружил образование ■ пал в ееіщягу НЦ'

«фиксируемого воздуха» Дж . рытижткэпохи химической

Блэка, который удалялся раст- .революции полностью

ворением в известковой воде вергавшие эту теорию ?

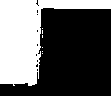
В процессе этих опытов Дж . Современником Г Кавенди-

Пристлей сделал крупное от- ша и дж. Пристлея был

крытие. Он обнаружил, что воз-  
дух после сгорания в нем горю-  
чих тел , непригодны “и для ды-  
хания, вновь приобретает свой-

Джозеф Пристлей (1733—1804) ства обычного -воздуха, если

**54**



свои познания в области химии и фармации. Научная деятель­ность К. Шееле протекала в трудных условиях. Работая у раз­личных владельцев аптек, он мог лишь урывками заниматься научными исследованиями, которые с самого начала приносили богатейшие плоды. Только в самом конце жизни К. Шееле стал владельцем аптеки.

В 28-летнем возрасте К- Шееле познакомился с Т. Бергма­ном, и между ними установились дружеские взаимоотношения. В 1775 г. К. Шееле был избран членом Стокгольмской академии наук. С одинаковым успехом он работал как в области аналити­ческой и фармацевтической, так и пневматической химии. Свои исследования он опубликовал лишь в 1777 г. в книге «Химиче­ский трактат о воздухе и огне», когда многие сделанные им открытия были уже опубликованы другими. Однако приоритет К. Шееле на эти открытия не подлежит сомнению.

В «Трактате» К. Шееле прежде всего описывает опыт «пре­вращения» воды в землю с целью опровергнуть традиционное мнение о возможности такого превращения. При длительном кипячении воды в стеклянном сосуде К. Шееле обнаружил в ней землю в виде хлопьев и пластинок. После тщательного химиче­ского анализа стало ясно, что эти хлопья и пластинки состоят из кремневой земли и небольшого количества извести — продук­тов" растворения стекла сосуда, в котором производили опыт.

Далее в «Трактате» описаны опыты по определению состава воздуха. В 1772 г. К. Шееле открыл кислород («огненный воз­дух»), получил его различными путями. С помощью различных средств он связывал «огненный воздух», содержащийся в обыч­ном воздухе, и определил, что объем обычного воздуха при этом уменьшается на Ѵз—Vs- Таким офазом, К ІІЬеле показал, что воздух состоит «из упругих флюидов двух родов».

Не менее знаменательны опыты К- Шееле в области аналити­ческой и фармацевтической химии. В 1769 г. он открыл винную кислоту разложением тартрата кальция, полученного из винного камня. Предположив, что многие растительные соки также содержат кислоты, К. Шееле обрабатывал соки известью, а за­тем действием серной кислоты выделял из полученных продуктов кислоты. В 1784 г. он выделил таким путем лимонную, в 1785 — яблочную и в 1786 — галловую кислоты. Еще ранее (1776) действием азотной кислоты на сахар он получил сахарную кис­лоту (название было дано Т. Бергманом). В дальнейшем, иссле­дуя эту кислоту, он установил ее идентичность с щавелевой кислотой, полученной из щавеля.

Действуя на оливковое масло оксидом свинца, К Шееле получил вязкую жидкость сладкого вкуса, получившую в даль­нейшем название глицерина. Он пытался превратить глицерин в сахар, но при действии азотной кислоты получил лишь щаве­левую кислоту.

Примечательны также ранние работы К. Шееле по получе­нию сложных эфиров. Еще в 1770 г. он получил азотнокислый и солянокислый эфиры, позднее — уксусный и бензойный эфиры. Изучая проблему об окрашивающем начале берлинской лазури, он пришел к выводу, что эта материя состоит из кислоты, даю­щей с поташом кристаллическую соль (цианид калия). В 1782 г. он получил свободную синильную кислоту. Все эти открытия характеризуют К- Шееле как одного из основоположников орга­нической химии.

К. Шееле установил, что железо, медь и ртуть могут быть окислены в различной степени. Он доказал также, что молиб­деновый блеск и графит, считавшиеся в то время разновидно­стью одного и того же минерала, в действительности существенно различаются друг от друга. Исследуя минерал тунгстен (кальциевая соль вольфрамовой кислоты), он нашел, что этот минерал представляет собой сочетание извести с особой кисло­той. Тунгстен в честь К. Шееле был назван шеелитом.

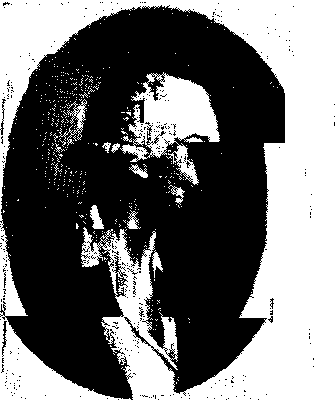
Интересное исследование было выполнено К. Шееле также с оксидом марганца. Действием соляной кислоты он получил «дефлогистированную» соляную кислоту (хлор) и установил, что «черная магнезия» не имеет отношения (к магнию, а содержит особое металлическое тело, названное впоследствии манганом. В России еще в середине XVIII в. ремесленники-стекольщики называли оксид марганца (IV) манганесом (марганец).

К- Шееле принадлежит заслуга исследования фосфора. Изучая фармацевтический препарат — золу оленьего рога, он нашел в ней особую кислоту, которую и назвал фосфорной. Эта работа была выполнена совместно с И. Ганом (1745—1818). В сотрудничестве с ним К. Шееле разработал способ получения фосфора из костей животных.

Блестящие результаты исследов аний К Шееле не соответст­вовали его теоретическим воззрениям. Он был убежденным фло- гистиком и постоянно прибегал к флогистическим объяснениям явлений. Однако многочисленные открытия К- Шееле, сделан­ные им в течение короткого промежутка времени (он умер 44 лет), до сих пор удивляют химиков.

Из приведенного обзора деятельности химиков-пневматиков становится очевидным, каким быстрым был процесс накопления фактического материала в конце XVIII в. в условиях господства теории флогистона. Новые данные, полученные в этот период, вскоре привели к падению теории флогистона и к наступлению эпохи химической революции.

ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ



ФРАНЦУЗСКАЯ БУРЖУАЗНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ И НАУКА

Переворот в химии, связанный с ниспровержением теории флогистона, по времени совпал с французской буржуазной рево­люцией. Этот факт, конечно, нельзя считать случайным. Хими­ческая революция в значительной степени оказалась следствием социально-экономических перемен и сдвигов в умственной жизни общества. Ф. Энгельс в следующих словах характеризовал эти явления: «Великие люди, которые во Франции просвещали головы для приближающейся революции, сами выступали крайне революционно. Никаких внешних авторитетов какого-бы то ни было рода они не признавали. Религия, понимание при­роды, общество, государственный строй — все это было подверг­нуто самой беспощадной критике; все должно было предстать перед судом разума и либо оправдать свое существование, либо отказаться от него... Все прежние формы общества и государ­ства, все традиционные представления были признаны неразум­ными и отброшены, как старый хлам; мир до сих пор руководст­вовался одними предрассудками, и все прошлое достойно лишь сожаления и презрения»[[15]](#footnote-15).

Химическая революция одновременно была и частью глубо­ких перемен в науке, прежде всего в химии и физике.

Многие французские ученые приняли непосредственное учас­тие в общественно-политической деятельности в эпоху револю­ции (Г. Монж, Л. Карно, Ф. Фуркруа и др.). По их предложе­ниям была проведена полная реформа образования в стране. Университеты дореволюционной Франции безраздельно находи­лись под влиянием католического духовенства, преподавали в них по устаревшей системе. Связей университетов с промышлен­ностью страны не существовало. Парижская академия наук и другие научные учреждения были также фактически оторваны от жизни. В результате предложений ученых Конвентом в І793г. была одобрена новая система организации высшей школы. В 1794 г. была учреждена Нормальная школа для обучения искусству преподавания, открыта Политехническая школа для подготовки гражданских инженеров. Возникли и другие специ­альные учебные заведения. Старый Королевский ботанический сад был преобразован в Музей естественной истории. Была осно­вана Национальная консерватория (хранилище) наук и реме­сел. Все эти меры были направлены на приближение науки и образования к запросам жизни и производства.

Эпоха буржуазной революции ознаменовалась расцветом науки во Франции. В конце XVIII в. во Франции выдвинулись

многие талантливые ученые (Ж. Лагранж, Г. Монж, Н. Кар­но, П. Лаплас) и плеяда вы­дающихся химиков и биологов.

Авторитет французской науки настолько возрос, что открытия и новые научные положения, выдвинутые французскими уче­ными, поддерживали многие ученые других стран Европы.

А. Л. ЛАВУАЗЬЕ

В развитии химии в эпоху французской буржуазной рево­люции виднейшая роль принад­лежит А. Л. Лавуазье. Выдаю­щаяся научная деятельность этого ученого сочеталась с ти­пичными для крупного буржуа н зье (І743\_т4)

темными финансовыми опера­циями. Общественно-политиче­ские взгляды А. Лавуазье нельзя назвать передовыми и соответ­ствующими его новаторской научной деятельности.

Антуан Лоран Лавуазье родился 26 августа 1743 г. Он полу­чил юридическое образование, но интересовался естественными науками, особенно химией, занимался также и литературой. По окончании университета А. Лавуазье отказался от юридической карьеры и сосредоточил свое внимание на работах в области естествознания. Он совершил несколько минералогических экс­курсий, в ходе которых интересовался химическим составом ряда минералов и вод питьевых источников.

В 1764 г. А. Лавуазье принял участие в конкурсе, объявлен­ном Парижской академией, на лучший способ освещения улиц. При разработке новых типов светильников он проявил большую настойчивость и получил золотую медаль. В 1768 г. А. Лавуазье был избран адъюнктом Академии наук и одновременно стал пайщиком откупа по сбору налогов от населения. Получая огром­ные барыши, пайщики откупа были окружены всеобщей нена­вистью народа. В 1771 г. он женился на дочери богатого откуп­щика — Анне Марии Польз.

В 1775 г. А. Лавуазье был назначен управляющим пороховым и селитряным делом Франции. Он переехал в Арсенал и устроил на собственные средства хорошо оборудованную лабораторию. Здесь в течение 15 лет он вел напряженные экспериментальные исследования и постоянно участвовал в различных ученых ко­миссиях.

Начавшаяся в 1789 г. революция оторвала А. Лавуазье от

научной работы по химии. В первые годы революции он зани­мался экономическими проблемами, был членом комиссии по мерам и весам, комиссаром национального казначейства и т. д. К революции он вскоре стал относиться отрицательно.

В 1792 г. из-за связей с роялистами он был освобожден от должности управляющего пороховым делом. В марте 1792 г. декретом Национального собрания был ликвидирован откуп. В августе 1793 г. была закрыта Академия наук, а в октябре того же года Конвент принял решение об аресте бывших откуп­щиков. После следствия 28 бывших откупщиков, в том числе и А. Лавуазье, были приговорены революционным трибуналом к казни. 8 мая 1794 г. Лавуазье был гильотинирован.

Некоторые ученые (Дж. Пристлей, Ш. Благден, Дж. Уатт и др.) оспаривали приоритет ряда его крупных открытий. Сле­дует, однако, отметить, что продолжающаяся и поныне дискус­сия вокруг имени Лавуазье носит буржуазно-националистиче­скую окраску.

КИСЛОРОДНАЯ ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

Одной из первых публикаций А. Лавуазье был мемуар «О природе воды» (1769). Работа была посвящена вопросу о возможнбсти превращения воды в землю. В течение 101 дня А. Лавуазье нагревал воду в стеклянном сосуде «пеликан» и обнаружил (как и К. Шееле) образование в воде листочков сероватой земли. В отличие от К- Шееле А. Лавуазье не произ­водил химического анализа этой земли, но путем взвешивания сосуда и высушенных листочков установил, что они получаются в результате растворения стекла .

Решив таким образом вопрос, занимающий в то время уче­ных, А. Лавуазье наметил исследование «О природе воздуха». Изучив и проанализировав данные о поглощении воздуха в раз­личных химических процессах, он составил обширный план ис­следования: «Операции, посредством которых, — писал он, — можно добиться связывания воздуха, суть: рост растений, дыха­ние животных, при некоторых обстоятельствах — обжиг, нако­нец, некоторые (другие) химические реакции. Я признал, что должен начать с этих экспериментов» '.

Во второй половине 1772 г. А. Лавуазье уже был занят опы­тами сжигания различных веществ, прежде всего фосфора. Он установил, что для полного сжигания фосфора потребно боль­шое количество воздуха. Объяснение этого факта, данное им, было еще флогистическим. Однако вскоре он представил Ака­демии наук мемуар, в котором писал: «... я открыл, что сера при горении вовсе не теряет в весе, а, напротив, увеличивается, т. е. из 1 фунта серы можно получить значительно больше, чем 1 фунт купоросной кислоты ... то же самое можно сказать о фосфоре;

1 Цит. по кн.: Д о р ф м а н Я. Г. Лавуазье, М., 1948, с. 95.

это увеличение происходит благодаря громадному количеству воздуха, который связывается при горении»[[16]](#footnote-16). Далее А. Лавуазье высказывает предположение, что увеличение массы металлов при кальцинации также объясняется поглощением воздуха.

В следующем году А. Лавуазье поставил исследования по кальцинации металлов. Он сообщает также о дальнейших опы­тах по поглощению воздуха в процессах горения и высказывается (пока еще не в категорической форме) о субстанции, содержа­щейся в воздухе и связывающейся с горящими веществами в процессе горения. Описывая опыты кальцинации металлов, А. Лавуазье подтвердил факт поглощения при этом воздуха.

Для всестороннего изучения процессов горения и действия на различные вещества высоких температур А. Лавуазье по­строил большую зажигательную машину с двумя большими лин­зами, с помощью которой произвел сжигание алмаза. Резуль­таты всех этих исследований стояли в полном противоречии с теорией флогистона. А. Лавуазье приходилось соблюдать край­нюю осторожность в формулировках выводов. Но он продолжал работать по намеченному плану, все более и более убеждаясь в полной необоснованности теории флогистона. В 1774 г. А. Ла­вуазье начал прямую атаку на эту теорию. Анализируя резуль­таты своих опытов по сжиганию различных веществ, он вскоре пришел к выводу, что воздух — не простое тело, как думали уче­ные XVIII в., а смесь различных по свойствам газов. Одна из частей смеси поддерживала горение. Опытным путем А. Ла­вуазье отверг предположение, что это «фиксируемый воздух» Блэка, наоборот, он утверждал, что эта часть «наиболее удобна для дыхания».

В это время (70-е гг.) открытие кислорода «носилось в воз­духе» и стало уже неиз бгжным. Действительно, К ИБеле открыл кислород в 1772, а Дж. Пристлей — в 1774 гг. А. Лавуазье не сразу пришел к открытию кислорода. Изучая кальцинацию металлов с образованием «извести», он полагал, что «наиболее пригодная для дыхания» часть воздуха может быть получена из металлической «извести», т. е. из оксидов любых металлов. Однако его попытки не увенчались успехом, и только в ноябре 1774 г. (после свидания с Дж. Пристлеем) он перешел к опытам с оксидом ртути.

Эти опыты А. Лавуазье выполнил двумя путями. Он прока­ливал оксид ртути с углем и получил «фиксируемый воздух» Блэка, а также просто нагревал оксид ртути. Полученный при этом газ представлял, по его мнению, наиболее чистую часть воз­духа. А. Лавуазье пришел также к заключению, что «фиксируе­мый воздух» представляет собой соединение «чистого» воздуха с углем. В своем докладе академии он называл «наиболее чистую часть воздуха» также «весьма удобовдыхаемым» или «живитель­ным воздухом».

Важные выводы были сформулированы А. Лавуазье в мему- аре «Опыты над дыханием животных»: 1. При дыхании проис­ходит взаимодействие только с чистой «наиболее пригодной для дыхания» частью атмосферного воздуха. Остальная часть воз­духа представляет собой лишь инертную среду, которая не изме­няется при дыхании. 2. Свойства испорченного воздуха, остаю­щегося в реторте после прокаливания металлов, ничем не отли­чаются от свойств воздуха, в котором некоторое время находилось животное.

Начиная с 1777 г. А. Лавуазье выступил открыто против тео­рии флогистона. В одном из мемуаров он писал: «Химики сде­лали из флогистона смутное начало, которое не определено в точной мере и которое поэтому пригодно для любых объяснений, в которые его хотят ввести. Иногда это начало весомо, иногда оно таковым не является; иногда это свободный огонь, иногда это огонь, соединенный с землистым элементом; иногда оно про­ходит сквозь поры сосудов, иногда они непроницаемы для него. Он объясняет одновременно и щелочность и нейтральность, про­зрачность и непрозрачность, окраску и отсутствие окраски; это настоящий Протей, который меняет свой облик каждое мгновение»'.

Интересно, что эти слова А. Лавуазье напоминают формули­ровки М. В. Ломоносова, писавшего в 1744 г. об «огненной мате­рии», которая то входит в поры тел, «... как бы привлекаемая каким-то приворотным зельем, то бурно покидает их, как бы объятая ужасом»[[17]](#footnote-17).

В мемуаре «О горении вообще» (1777) А. Лавуазье дал сле­дующую характеристику явлений горения: «1. При всяком горе­нии происходит выделение «огненной материи», или света.

1. Тела могут гореть только в очень немногих видах воздуха, или, вернее, горение может происходить лишь только в одном виде воздуха, который Пристлей называл безфлогистонным и кото­рый я буду называть «чистым» воздухом. Тела, которые мы на­зываем горючими, не только не горят в пустоте, или каком-либо другом воздухе, но там они гаснут так быстро, как если бы их погружали в воду... 3. При всяком горении происходит разру­шение, или разложение «чистого» воздуха, а вес сгоревшего тела увеличивается точно на количество поглощенного воздуха. 4. При всяком горении горящее тело превращается в кислоту... так, если под колоколом сжигать серу, то продуктом горения будет серная кислота...»[[18]](#footnote-18).

Основываясь на последнем положении, А. Лавуазье создает теорию кислот, которые образуются при соединении кислотооб­разующего начала с горючими веществами. Этому кислотообра­зующему началу в связи с этим он дал название «оксиген» (ро­дящий кислоту, или кислород). Теория кислот А. Лавуазье оказалась, однако, не соответствующей многим известным фак­там. Так, соляная кислота образуется без всякого участия кисло­рода. А. Лавуазье в данном случае принужден был прибегнуть к фантазии для объяснения состава этой кислоты. Он допустил, что в соляной кислоте содержится особое простое тело — мурий, — находящееся в кислоте в окисленном состоянии. Поэто­му до недавнего времени соляная кислота называлась у фарма­цевтов муриевой кислотой.

Противоречил теории кислот Лавуазье и факт образования воды при сжигании водорода. В течение нескольких лет Лавуазье безуспешно пытался обнаружить в воде следы кислоты. При этом он установил даже объемные отношения водорода и кисло­рода в воде (12:22,9, т. е. почти как 1:2). Этому результату он, однако, не придал значения. При разложении воды он, действуя на воду железными опилками, получил водород. Эти исследо­вания были завершающими в запланированной серии опытов, поставленных с целью ниспровержения теории флогистона.

Упомянем, что претензии со стороны некоторых ученых на приоритет открытий А. Лавуазье оказались неосновательными. Действительно, открытие кислорода по существу принадлежит именно А. Лавуазье, а не К. Шееле и Дж. Пристлею, оставав­шихся, по словам Ф. Энгельса, «в плену флогистических катего­рий» и не понимавших, что именно они открыли. «И если даже, — писал далее Энгельс, — А. Лавуазье и не дал описания кисло­рода, как он утверждал впоследствии, одновременно с другими и независимо от них, то все же, по существу дела, открыл кис­лород он, а не те двое, которые только описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали» ■.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КУРС ХИМИИ ЛАВУАЗЬЕ

В процессе разработки основ антифлогистической кислород­ной теории горения и дыхания у А. Лавуазье не было недостатка в критиках его новых взглядов. В связи с этой критикой ему приходилось ставить новые опыты, высказыв ать новые обобще­ния, шаг за шагом доказывать несостоятельность выдвигав­шихся возражений. При этом он решал различные вопросы, не имеющие прямого отношения к намеченному плану исследова­ний. Так, ему пришлось опровергать объяснение Г. Кавендиша по вопросу о механизме образования водорода при действии разбавленных кислот на металл. А. Лавуазье указал, что водо­род в данном случае выделяется не в результате разложения металла, а в результате разложения воды, разбавляющей кис­лоту (кислотой в то время считали кислотные оксиды).

К числу вопросов, вызывавших споры при объяснении явле­ний горения, относился вопрос о природе теплоты. А. Лавуазье была хорошо известна кинетическая теория теплоты, но он не был атомистом и поэтому остался на позициях теплотворной материи в отличие от М. В. Ломоносова. При этом он считал теплород одним из элементарных флюидов, и, таким образом, в этом вопросе его позиция совпадала с позицией ортодоксаль­ных флогистиков.

А. Лавуазье принадлежит заслуга первоисследователя теп­ловых эффектов реакций. Совместно с П. Лапласом он сконстру­ировал калориметр и в течение 15 лет работал над определе­нием тепловых эффектов, положив тем самым основание термо­химии. А. Лавуазье принадлежит также заслуга в установлении особенностей состава органических веществ. На основе анализов он нашел, что органические вещества состоят из углерода, водо­рода и кислорода. Затем к этим простым телам были добавлены азот и фосфор.

Лавуазье считал одним из важнейших положений химии прин­цип неуничтожаемости материи. Флогистики, как известно, игно­рировали этот принцип, например, при объяснении увеличения массы металлов npnf кальцинации. Сформулировав этот принцип, А. Лавуазье иллюстрировал его примером образования алко­голя, в результате брожения виноградного сока:

виноградный сок угольная кислота + алкоголь.

Около 178 5г. у А Лавуазье возникла мысль систематически изложить открытые им новые факты и объяснения различных явлений с точки зрения кислородной теории в кратком «Элемен­тарном курсе химии». При подготовке этого курса ему пришлось дополнительно исследовать и решить несколько принципиальных вопросов, связанных, в частности с разработкой учения о нача­лах, или простых веществах,с созданием химической номенкла­туры и с формулировкой новых задач химии, возникших на основе кислородной теории.

Во введении к «Элементарному курсу химии» А. Лавуазье писал: «Отсутствие в начальном курсе химии главы о составных и элементарных частях тел неминуемо вызовет удивление, но я позволю себе здесь заметить, что стремление считать все тела природы состоящими лишь из трех или четырех элементов происходит от предрассудка, перешедшего к нам от греческих философов» '.

**64**

**65**

5 Заказ № 4541

Для решения вопроса об элементарных составных частях тел А. Лавуазье не располагал необходимыми фактическими дан­ными и принужден был базироваться в основном на результатах своих собственных исследований. Вероятно, поэтому его взгля­ды отличаются неопределенностью и непоследовательностью.

■«‘«Предварительном рассуждении» к курсу А. Лавуазье говорит В® простых телах: «Итак, химия идет к своей цели, к своему со- Гж-вершенству, разделяя, подразделяя и еще подразделяя тела, и ®мы не знаем, каков будет предел ее успехов. Мы не можем Г Ж поэтому утверждать, что то, что сегодня признается простым, if действительно является простым. Мы можем только сказать, ‘что то или иное вещество является лишь пределом делимости 'посредством химического анализа и что оно не может быть раз­делено далее при современном состоянии наших знаний»[[19]](#footnote-19). f Говоря далее об элементах, А Лавуазье не дает однознач­ного определения этого понятия: «Итак, я скажу, что если назва- шем элементов обозначить простые или неделимые молекулы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов, или начал, пред- / ставление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никоим образом разложить,

• являются для нас элементами»2.

Это определение по существу совпадает с бойлевским.

^ Другим вопросом, который в озник перед А Лавуазье при '. работе над «Элементарным курсом химии», была разработка ”. химической номенклатуры. В алхимическом периоде, когда сим- $ волика и стремление зашифровать обычные названия веществ : І были широко распространены, многие вещества получили случай- [ f ные и часто различные у разных авторов названия. Традиция [ •’ присвашать вновь открываемым веществам случайные названия і сохранилась и в дальнейшем. В таких условиях никакой системы : химической номенклатуры не могло быть создано. ц: В XVIII в. даже химикщфлогистики ощушрли острую нужду

I в создании системы химической номенклатуры, поскольку число I известных веществ во второй половине столетия быстро увели-

I чивалось. Один из видных химиков-флогистиков Гитон де Морво

(с. 68) еще в 1782 г. начал разработку системы химической но менклатуры на основе теории флогистона .А .Лавуазье .занятый той же проблемой, приложил усилия для привлечения на свою сторону де Морво, что ему удалось в 1786 г. Несколько ранее к А. Лавуазье примкнул один из виднейших химиков того вре- ■ мени — К. Л. Бертолле (с. 68), а вслед за ним — А. Фуркруа.

В союзе с этими учеными А. Лавуазье организовал номенкла­турную комиссию Парижской академии, которая и приступила к работе в 1786 г. Через год разработанная номенклатура была ‘^опубликована. Она базировалась на названиях простых тел, спи­сок (и классификация) которых был составлен самим А. Лаву­азье. В числе новых названий комиссия утвердила названия для кислорода (оксиген), водорода (гидроген) и азота. Последнее название, отличающееся от международного «нитрогениум», было предложено А. Лавуазье и принято, несмотря на то что

1. «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 342.
2. Там же, с. 362.

члены комиссии считали его неудачным и предлагали названия «нитроген»,, «селитроген», «алкалиген». Слово «азот» по пред­ложению А. Лавуазье, переводится словом «безжизненный». Такой перевод, однако, неправилен. В действительности, слово «азот», не существующее в греческом языке, взято из алхими­ческого лексикона, где оно обозначало «философскую ртуть».

Названия сложных веществ (кислот, щелочей, солей и др.) были установлены как производные от простых тел. Названия кислот и солей видоизменялись (в окончаниях) в зависимости от степени окисления кислотообразующего элемента (сульфат, сульфит, сульфид и т. д.). Соли азотной кислоты, вопреки назва­нию элемента, были названы нитратами.

В связи с новой номенклатурой в «Элементарном курсе»

А. Лавуазье приведены классификационные таблицы кислот, солей и других соединений по степеням окисления кислотообра­зующих элементов. В приложении к «Химической номенклатуре» приведены предложенные химиками П. А. Аде (1763—1834) и Ж. А. Гассенфратцем (1755—1827) символы простых тел, не получившие, однако, признания.

Что касается самых простых тел, то в «Элементарном кур­се» А. Лавуазье привел их список, выделив следующие четыре группы: ,

1. Простые вещества, представленные во всех трех царствах природы, которые можно рассматривать как элементы тел: свет, теплород, кислород, азот и водород.
2. Простые неметаллические вещества, окисляющиеся и дающие кислоты: сера, фосфор, уголь\* радикал муриевой кис­лоты, радикал плавиковой кислоты, радикал буровой (борной) кислоты.
3. Простые металлические вещества, окисляемые и дающие кислоты: сурьма, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, сви­нец, вольфрам, цинк.
4. Простые вещества, солеобразующие и землистые: известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем.

В примечании к этой таблице А. Лавуазье отметил, что он не внес в список простых веществ «постоянные» (едкие) щелочи, поскольку эти вещества, по-видимому, сложного состава.

В таблице А. Лавуазье фигурирует 23 простых тела, 3 ради­кала[[20]](#footnote-20) кислот, 5 земель и 2 невесомых флюида. В таблице име- l'CH явные несообразности. Помимо внесения невесомых флюи­да, в ней фигурируют в качестве простых веществ «земли» и, іконец, металлы отнесены в соответствии с общей теорией кис­лот к числу кислотообразующих элементов. Эта таблица была іервой в истории науки попыткой' классификации простых тел.

I- «Элементарный курс химии» А. Лавуазье с прекрасно выпол- шенными его женой (М. Лавуазье) иллюстрациями появился в 1789 г., почти одновременно с началом французской буржуазной (революции. Появление этого курса собственно и ознаменовало ^химическую революцию, на что указал в курсе сам А. Лавуазье. ІПравда, еще оставалось немало противников новой химии, тй- |ких, как Дж. Пристлей, активно выступавших в защиту теории ‘^флогистона. Но число противников быстро уменьшалось. Так, ^английский ученый-флогистик Р. Кирван (1733—1812) выпустил Йв 1787 г. книгу «Очерк о флогистоне и конституции кислот». |,;А. Лавуазье и его соратники ответили на выход этой книги сле- ідующим образом: книга Р. Кирвана была переведена на фран­цузский язык и издана с комментариями к каждой главе, напи- Ісанными самим А Лавуазье К Бертолле Г- де Морве А Фурк- ■'руа и Г. Монжем. В этих комментариях все основные положения ?\Р. Кирвана подверглись уничтожающей критике. В конце кон- <, цов он принужден был признать ошибочность своих взглядов и примкнул к кислородной теории в 1796 г.

;3г Несмотря, однако, на возражения представителей теории фло- Іі гистона, принадлежащих к старшему поколению химиков, кисло- ( родная теория и построенная на ее основе новая химия одер- жали крупную победу. И все же нельзя сказать, что «химическая революция» была завершена, как думал сам А. Лавуазье, выхо­дом «Элементарного курса химии». Новые воззрения были раз­виты и получили достаточно полное завершение последующим ^поколением химиков лишь после внедрения в химию атоми­стики.

ГЛАВА VII.

ХИМИЯ НА РУБЕЖЕ XVIII И XIX СТОЛЕТИЙ

▲. ЛАВУАЗЬЕ И ЕГО ПОСЛЕДОВАТЕЛИ ВО ФРАНЦИИ

Создание антифлогистической химии благотворно отразилось на развитии как теоретических, так и экспериментальных иссле­дований. На рубеже XV11I и XIX вв. единомышленники и после­дователи А. Лавуазье во Франции успешно продолжали разви­вать основные положения кислородной теории горения и дыха­ния, объясняя с новых позиций различные химические явления и устраняя остатки флогистических воззрений и устаревших тра­диционных представлений.

67

Деятельность французских ученых в этот период протекала в условиях войн, упадка экономики страны и континентальной блокады. В стране ощущался острый недостаток в самых необ­ходимых материалах, особенно для военных целей. Поэтому мно­гие ученые наряду с теоретическими исследованиями приняли самое непосредственное участие в решении многих химико-тех­нологических вопросов, связанных с организацией, расширением и совершенствованием производства металлов, селитры, пороха, соды и многих других важнейших материалов.

Среди виднейших соратников А. Лавуазье следует назвать Гитона де Морво (1737—1816). Он был профессором Политех­нической школы, а затем ее директором. Исследования Гитона де Морво посвящены в основном химико-аналитическим и химико- технологическим проблемам. Он изучал кристаллизацию метал­лов из расплавов, плавкость различных земель, способы окраски стекол, растворимость солей в алкоголе, исследовал висмут и платину. До 1786 г. Гитон де Морво был последователем учения о флогистоне.

Признав кислородную теорию А. Лавуазье, Гитон де Морво играл главную роль в создании химической номенклатуры. Он придерживался мнения, что названия простых тел должны отра­жать главные их свойства, в связи с чем поддержал в номенкла­турной комиссии А. Лавуазье, предложившего не вполне удач­ные названия: «кислород», «водород» и «азот». Последователем кислородной теории был А. Ф. Фуркруа (1755—1811). Он полу­чил медицинское образование, однако посвятил свою деятель­ность химии и преподавал ее во многих учебных заведениях

***Клод Луи Бертолле (1748*—*1822)***



Парижа. Известен он также как организатор реформы на­родного образования и новой j системы обучения. Будучи еще { флогистиком, он выпустил кни­гу «Элементы естественной ис­тории и химии», в которой из­ложил как флогистическую, так и кислородную химию. Извест- р ность получила его небольшая JL работа «Химическая филосо - фия», переведенная на русский язык .Сочинения А .Фуркруа в дальнейшем способствовали распространению в странах Ев­ропы идей кислородной теории.

Крупнейшим среди едино­мышленников А. Лавуазье сле­дует считать К. Л. Бертолле (1748—1822). Он учился в Ита­лии, некоторое время был лейб- медиком герцога Орлеанского. К. Бертолле заинтересовался хи­мией еще в молодости н уже тогда начал исследования в этой области. В 1784 г. К. Бертолле, будучи назначен правительствен­ным инспектором красильных фабрик, внес некоторые усовершен­ствования в процессы крашения и отделки тканей, в частности предложил способ отбелки хлором. В годы революции К. Бер­толле занимался научно-техническими проблемами и содейство­вал обеспечению страны необходимыми материалами (селитрой, некоторыми металлами и др.).

В 1799 г. К. Бертолле, участвуя в египетском походе Напо­леона, заинтересовался составом рассолов содовых озер. На основе данных анализа этих рассолов он развил теорию химиче- ж ского сродства. В первые годы империи Наполеона К. Бертолле % отказался от профессуры и поселился в своем имении «Аркей» '$\* близ Парижа, где организовал научное общество из избранных ш ученых. К. Бертолле первым признал кислородную теорию в Ж. і 1785 г. С этого времени его исследования стали более значитель- Л ными. Так, он действием электрических искр разложил аммиак І и установил, что он состоит из водорода и азота. При этом до-

М вольно точно были определены объемные отношения обоих газов

!?т в аммиаке. Изучая синильную кислоту, К Бертолле, вопреки ожиданиям, не обнаружил в ней кислорода. При действии хлора на синильную кислоту он получил соединение, названное им ц «окисленной синильной кислотой» (хлорциан). Это название Ь было дано на основании муриевой теории Лавуазье .Полагая,что хлор представляет оксид муриевой кислоты, К. Бертолле принял,

/ что этот оксид и вошел в состав соединения. Далее К. Бертолле

у, исследовал сероводород и также не обнаружил в нем кислорода.

1

уТ Он сделал вывод что существуют кислоты, не содержащие в своем со ставе кислорода Однако он настолько был уверен в жраведливости муриевой теории ,что предпринял анализ , хлора (окисленной муриевой кислоты) и нашел в его составе г 87$ соляной кислоты и 13% кислорода. Действуя хлором на щелочи, К. Б ертолле голучил две соли — хлорид калия и еще у неизвестную, но бгатую ки слородом солі? оказавшуюся сильным окислитеіем .Эту соль К .Бертолле предложил в качестве состав­ной части пороха взамен селитры. Во время опытов значительное количество нового пороха внезап но взорвалось в Арсенате при этом К- Бертолле и А. Лавуазье едва не погй ли.

Представителем ѲЬлее молодого пок оления французских хи­миков был Н. Л. Воклен (1763 —4829) .О н начал с должности аптекарского ученика, а затем стал препаратором у А. Фуркруа и увлекся химией. Впоследствии он был профессором Горной и Политехнической школ и медицинского факультета.

Н. Воклен был выдающимся представителем химико-анали­тического направления. По соглашению с известным минероло- гом Р. Ж. Гаюи (1743—1822) он подробно изучал минералы, которые были характеризованы Р. Гаюи кристаллографически.

Эти исследования привели к крупным открытиям. Так, в красной сибирской свинцовой руде он обнаружил хром (1797). В следую­щем году в минерале берилле он открыл еще один элемент — глюциний (соли его сладкие на вкус), названный впоследствии бериллием. Н. Воклен произвел анализ квасцов и установил со­держание в них калия. В 1813—1814 гг. Н. Воклен опубликовал работу о методах исследования и разделения платиновых метал­лов, а в 1817 г. подтвердил открытие лития. В области органи­ческой химии Н. Воклену принадлежит открытие хинной кислоты (1806), циановой кислоты (1818) и подробное исследование нескольких растительных и животных кислот.

В развитии химической промышленности Франции и других стран большое значение получил способ производства соды, открытый Н. Лебланом (1742—1806), прокаливанием смеси сульфата натрия с углем и мелом. Этот способ был запатентован и осуществлен Н. Лебланом на специально построенном в 1791 г. заводе. В начале XIX в. завод оказался бесперспективным, и

Н. Леблан обанкротился.

РАЗВИТИЕ ХИМИИ В СТРАНАХ ЕВРОПЫ

К концу XVIII в. научная4 деятельность ученых во многих странах Европы значительно оживилась. Так, в Англии успешно развивались исследования химиков-пневматиков Дж. Блэка, Г. Кавендиша, Дж. Пристлея и др. В Швеции вели химико-ана­литические эксперименты Т. Бергман и К- Шееле. Подъем иссле­довательских работ наблюдался также в Германии и России. Основным методом исследований стал химический анализ. Изучая с его помощью состав различных минералов, руд, соков растений и т. д., химики открыли несколько новых элементов и выделили несколько растительных кислот.

В Германии в этот период приобрел известность М. Г. Кдапрот (1743—1817). С детских лет он работал в аптеках и в одной из них в Берлине начал свои исследования. В 1809 г. М. Клапрот стал профессором химии только что основанного Берлинского университета (ныне имени А. Гумбольдта).

Первые работы М. Клапрота посвящены фармации. Но уже в 80-х гг. XVIII в. он переключился на изучение минералов.

В 1789 г. он открыл в смоляной обманке новую землю, содержа­щую металл, названный им уранием (уран). В том же году М. Клапрот повторил опыты Н. Воклена по получению глюци- ния. Позднее он нашел этот металл в сибирском берилле и назвал его бериллием. Далее, при анализе цейлонского гиацинта он выделил и идентифицировал цирконовую землю. В это же время английский химик-любитель Р. В. Грегор открыл в черном песке новую землю, названную им- меначином. В 1792 г. М. Клапрот обнаружил ту же землю в венгерском рутиле и назвал содержа­щийся в ней металл титаном. В отличие от А. Лавуазье, называв-

ёго вновь открываемые элементы по их свойствам (кислород — родящий кислоту, азот — безжизненный и т. д.), М. Клапрот /давал элементам названия планет и космических тел или мифо­логических героев. «Лучше всего подбирать такие названия, кото­рые ничего не говорили бы о свойствах и не давали бы, таким образом, повода для неправильных суждений» \*.

При исследовании в 1797 г. сибирского крокоита М. Клапрот подтвердил наличие в нем хрома, открытого Н. Вокленом. В 1798 г. М. Клапрот произвел опыты, установившие существо­вание нового элемента — теллура в одной из тирольских руд. Наконец, в 1803 г. М. Клапрот независимо от Я- Берцелиуса и

В. Гизингера нашел в минерале церите цериевую землю, содер­жащую металл церий.

До 1792 г. теоретические воззрения М. Клапрота были осно­ваны на теории флогистона. Будучи членом Прусской академии наук, он по просьбе академиков выступил с докладом о кисло­родной теории А. Лавуазье, подтверждая ее демонстрацией опы­тов. В результате этого доклада как сам М. Клапрот, так и его слушатели признали справедливость кислородной теории. Вслед за ними эта теория была принята и другими немецкими учеными.

Большинство других химиков Германии в это время занима­лось химико-аналитическими и химико-технологическими пробле­мами.

В России в послеломоносовскик период представителем химико-аналитического направления был Т. Е. Ловиц (1757— 1804). Он учился в Академической гимназии, а затем был апте­карским учеником в Петербургской главной аптеке, где упорно занимался и приобрел обширные познания по химии и фармации. Несколько лет он провел в Германии, слушал лекции в Геттин- гентском университете, вернувшись в Петербург, продолжал ра­боты в Главной аптеке.

Т. Ловицу принадлежит ряд крупных исследований. В 1785 г., пытаясь получить бесцветные кристаллы винной кислоты, он слу­чайно обнаружил явление адсорбции. Это открытие было широко использовано им для различных технических целей, в частности для очистки спирта, органических веществ, воды и т. д. Большое научное и практическое значение получили работы Т. Ловица по кристаллизации. Он выяснил роль затравки в процессе кристал­лообразования, открыл и изучил явление пересыщения растворов и разработал способы выращивания крупных кристаллов. Т. Ло­виц предложил метод качественного анализа веществ по рисун­кам кристаллических налетов на стекле, образующихся после выпаривания капель раствора, которые можно наблюдать с по­мощью микроскопа.

Т. Ловиц произвел много разнообразных анализов минералов и руд. Большие заслуги принадлежат ему в открытии и иссле­довании стронция, изучении соединений хрома, титана и других металлов. Он ввел в практику известный способ растворения силикатов в растворе едких щелочей при кипячении. Т. Ловиц впервые получил ледяную уксусную кислоту, абсолютный спирт, усовершенствовал методы получения эфиров и т. д.

Все свои исследования ученый вел в лаборатории Главной аптеки в то время, когда в Академической лаборатории, основан­ной М. В. Ломоносовым (в конце XVIII и начале XIX в.), работал академик Я- Д. Захаров (1775—1836). Он занимался главным образом химико-технологическими вопросами, был пропаган­дистом кислородной теории А. Лавуазье, а также принимал участие в разработке химической номенклатуры в России.

Большая роль в развитии химии в России принадлежит ака­демику В. М. Севергину (1765—1826), получившему широкую известность главным образом своей научно-литературной дея­тельностью. Он выпустил много руководств по химическому ана­лизу, химических и минералогических словарей и т. д. К этому же периоду относится и деятельность А. А. Мусина-Пушкина (1760—1805), получившего известность своими открытиями хлороплатинатов щелочных металлов.

Научная деятельность химиков разных стран Европы на ру­беже XVIII и XIX столетий свидетельствует об общности их научных интересов. Все онй в основном занимались химико-ана­литическими и химико-технологическими проблемами. Этот факт прекрасно иллюстрирует значение потребности производства в развитии науки в период быстрого роста производитель­ных сил.

СТЕХИОМЕТРИЯ

Одной из теоретических проблем, с давних пор интересовав­ших химиков, была проблема химического сродства В конце XVIII в. вопросом о природе сил сродства занимались многие химики ,в том числе Т. Бергман. В 1777 г. вышла книга «Учение о химическом сродстве тел», принадлежащая немецкому умному К. Ф. Венцелю (1740—1793), медику по образованию, работав­шему директором Фрейбергских рудников в Саксонии. Изучая состав солей и явления вытеснения из них кислот и оснований [[21]](#footnote-21) более сильными кислотами и основаниями, К- Венцель устано­вил, что при взаимодействии двух нейтральных солей с двойным обменом всегда получаются нейтральные продукты. Он сделал вывод, что для нейтрализации одного и того же количества кис­лоты или основания требуются различные количества других кислот или оснований. Зная количество кислоты и основания в

**72**

**73**

1 В то время кислотой считали кислотный оксид, а основанием — оксид металла.

солях, оказывается можно рассчитать отношения их масс в двух других солях, получаемых при двойном обмене. Открыв это важ­ное положение, К. Венцель оказался не в состоянии развить его. Он был далек от признания атомистического строения веществ, а в идейном отношении не придерживался прогрессивных взгля­дов В своем сочинении «Введение в высшую химию» (1773) он высказывает даже алхимические идеи.

Другой немецкий химик, зани мавшийся проб темой отношений кислот и оснований в солях, — И. В. Рихтер (1762—1807), уче­ник И. Канта, был горным секретарем и пробирером, а затем работал на фарфоровой мануфактуре в Берлине.

И. Рихтер рассматривал химию как раздел прикладной мате­матики и выпустил даже книгу «О применении математики в хи­мии» (1789). В 1792—1794 гг. вышла его основная работа — «Стехиометрия, или искусство измерения химических элементов». Первая часть книги посвящена термометрии и флогиметрии, остальные две части содержат данные по прикладной стехио­метрии.

О сновываясь на анализах солей, И. Рихтер составил ряды относительных весовых количеств кислот и оснований, составляю­щих соли, и назвал их рядами нейтрализации. Р асчеты состава солей на основе этих рядов он и назвалстехиометрией 1 .

И. Рихтер исходил из зак она нейтральности ранее установ­ленного К Венцелем В своих рядах он видел закон природы, выражающий силу сродства между кислотами и основаниями н(а основе соединительных масс). И. Рихтер пытался составь гео - метрическую прогрессию численных отношений кислот и осно­ваний в солях длядоказательства мнимого закона. Он не призна­вал атомную теорию, поэтому не мог развить открытой им сте­хиометрии. Однако его ряды привлекли внимание некоторых химиков. Г. Фишер поместил таблицу (рядов) во введении к не­мецкому изданию книги К. Бертолле. В дальнейшем сам К. Бер- толле включил в другую свою книгу — «Опыт химической ста­тики» (1803) — эту же таблицу. Несмотря на это, идеи, поло­женные в основу рядов неи"трализ ацщ не получили дальнейшего развития в работах ученых начала XIX в.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСЮГО СРОДСТВА БЕРТОЛЛЕ .

ПОЛЕМИКА МЕЖДУ К. БЕРТОЛЛЕ И Ж. ПРУСТОМ О ПОСТОЯНСТВЕ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На рубеже XVIII и XIX вв. возникла еще одна теория срод­ства К. Л. Бертолле. Он исходил из того, что силы сродства ана­логичны ньютоновским силам притяжения. Однако в отли чиє от взаимодействия космических тел силы химического притяжения проявляются на очень малых расстояниях, причем в условиях иногда неопределенных. В числе таких условий К. Бертолле

называет температуру, давление и особенно плотность взаимо­действующих веществ. По мнению К. Бертолле, плотность явля­ется функцией двух сил — сцепления и упругости. При преобла­дании силы сцепления над упругостью вещество переходит в твердое состояние и выделяется, например, в виде осадка. В про­тивоположном случае образуется газ. Жидкое состояние харак­теризуется равновесием обеих сил. Химическое взаимодействие возможно лишь при непосредственном соприкосновении реаги­рующих веществ.

Рассматривая явление нейтрализации, К. Бертолле характе­ризует его, с одной стороны, как проявление сил притяжения, а с другой — как взаимодействие количеств реагирующих ве­ществ. Сродство пропорционально обоим факторам и, следова­тельно, равно их произведению. Это произведение К. Бертолле обозначил термином «химическая масса».

При вытеснении из солей кислот и оснований более сильными кислотами и основаниями, а также при двойном обмене, соглас­но К. Бертолле, происходит распределение кислоты между двумя основаниями (и наоборот) в соответствии с силой сродства, т. е. пропорционально химическим массам кислот и оснований. Если при этом не образуется осадок и не выделяется газ, то обе соли в растворе находятся в состоянии равновесия. В этом случае их невозможно отделить друг от друга. Но такое равновесие может быть нарушено, например, при выпаривании, и тогда соли оказы­ваются разделимыми.

На основе этих соображений К- Бертолле высказал мнение, что сама по себе способность кислот и оснований вытеснять из солей соответствующие кислоты и основания не может служить критерием для суждения о силе сродства. Тем самым он опро­верг точку зрения Т. Бергмана о природе сил сродства. Прида­вая особое значение силам сцепления и упругости, К. Бертолле полагал, что в зависимости от них могут изменяться и отноше­ния масс веществ, образующих химические соединения. Совсем не обязательно, чтобы отношения составных частей в соедине­нии было постоянным. Такие постоянные отношения К. Бертолле считал скорее исключением, чем правилом.

С точки зрения этих представлений К. Бертолле рассматри­вал различные случаи образования соединений переменного состава. Он утверждал, в частности, что оксиды имеют перемен­ный состав. Книга К- Бертолле «Опыт химической статики» (1803), в которой изложены все эти воззрения, получила широ­кую известность. Учение о переменном составе химических соеди­нений было встречено очень сдержанно. Но никто из ученых не решался высказаться против такого авторитета. Лишь малоиз­вестный химик Ж. Л. Пруст[[22]](#footnote-22) выступил с критикой учения

1 **Жозеф Луи Пруст** (1754—1826) — французский химик, получил пер­вые уроки химии в аптеке своего отца. По окончании университета в Париже и нескольких лет практической деятельности он занял в 1791 г. кафедру химии

К. Бертолле. Между ними воз­никла полемика, которая про­должалась несколько лет. В итоге многие химики приняли точку зрения Ж. Пруста и при­знали его закон постоянства состава химических соедине­ний.



***Жозеф Луи Пруст (1754*—*1826)***

Ж. Пруст был выдающимся представителем химико-анали­тического направления.Он раз­работал сероводородный метод группового осаждения метал­лов.

Ему принадлежит заслуга открытия первого фундамен­тального закона химии — зако­на постоянства состава химиче­ских соединений. Он писал:

«Соединение есть привилегиро­ванный продукт, которому при­рода дала постоянный состав. Природа даже через посредство людей не производит соединений иначе, как с весами в руках — по мере и весу. От одного полюса к другому соединения имеют тождественный состав. Их внешний вид может различаться, но их свойства никогда не бывают различными. Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и север­ного; японская киноварь имеет тот же состав, что и испанская киноварь; хлористое серебро совершенно тождественно, происхо­дит ли оно из Перу или 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.

Установление закона постоянства состава явилось крупной победой передовой научно-материалистической мысли, которая могла быть подтверждена только на основе высококачествен­ного экспериментального материала.

Быстрый прогресс химии, начавшийся после химической рево­люции, связан прежде всего с развитием химико-аналитических исследований состава солей, минералов и других веществ и с накоплением экспериментального материала, на основе которого можно было сделать важные теоретические обобщения. Именно в этот период химия и стала экспериментальной наукой.

К началу XIX в. химия, освободившаяся от реакционного на­следия и отсталых традиций алхимического, иатрохимического и флогистического периодов, вышла на широкую дорогу экспе­риментального и теоретического развития. Перед нею открылись необъятные перспективы разработки важнейших проблем, выдви­гаемых потребностями быстро растущего производства.

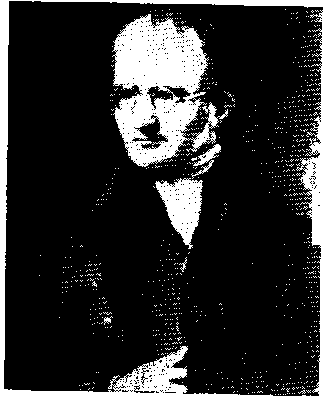
ГЛАВА VIII.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

ДЖОН ДАЛЬТОН И ЕГО АТОМНОЕ УЧЕНИЕ

Во второй половине XVIII в. естествоиспытатели считали атомное строение материи само собой разумеющимся. Однако его рассматривали лишь в качестве натурфилософской теории и не применяли при объяснении химических явлений. Господст­вовавшее в то время представление об особой роли в составе тел невесомых флюидов (свет, теплота и др.) не содействовало внедрению атомистики в химию. Заслуга в использовании атом­ного учения для объяснения закономерностей состава веществ принадлежит английскому ученому Джону Дальтону (1766— 1844). Он был сыном ткача и систематического образования не

76



получил. С четырнадцатилетне­го возраста Дж. Дальтон рабо­тал в качестве помощника учи- т еля и в дальнейшем в течение всей жизни занимался препода­ванием. В юности он интересо­вался метеорологией, занимал­ся журналистикой. В 1794 г.

Д ж.Д альтон вступил в Манчес­терское литературн ое и ф ило- софское общество, и вся его дальнейшая научная деятель­ность была связана с этим об­ществом. Первые исследования Дж. Дальтона посвящены изу­чению состояния атмосферы.

В 1793 г. появилась его книга о метеорологических наблюде н иях и опытах.В этой работе Дж. Дальтон выступил против Джон Дальтон (1766—1844) господствовавшей в то время

теории растворения водяных паров в атмосфере. Он показал, что водяные пары являются составной частью смеси газов атмосферы и их содержание зависит от температуры. Про­должая свои исследования смесей газов, Дж. Дальтон в самом начале XIX в. воспользовался при объяснении их свойств кор­пускулярной теорией. Он высказал мысль, что частицы газов отталкиваются друг от друга с одинаковой силой независимо от их природы, и на этой основе высказал, а затем и доказал экспе­риментально закон парциальных давлений. В частности, он сде­лал обобщающий вывод: «Все газы объединяют свои усилия, чтобы противодействовать давлению атмосферы или иному дав­лению, которое может на них действовать» ’. <

Физическую теорию газовой смеси критиковал К. Бертолле и другие ученые, которые поддерживали теорию химического растворения газов атмосферы. Это помогло Дж. Дальтону под­твердить свои идеи. Вместе с У. Генри Дж. Дальтон сформули­ровал закон растворимости газов в жидкостях: «Если некоторое количество воды, свободной от воздуха, взбалтывается со смесью двух или более газов, то вода . поглотит такое же количество каждого газа, как если бы он присутствовал отдельно при той же плотности»[[23]](#footnote-23).

Разработка Дж. Дальтоном теории газовых смесей оказалась логической ступенью в развитии химической атомистики. Он не совершил никакого прыжка в переходе от физической к химиче­ской атомистике. Корпускулярные представления привели его к выводу о величине частиц различных газов, или, как он выра­жался, атомов (1803). После этого он и перешел к изучению различий в величине частиц газов по массе.

Еще при объяснении взаимной ди ффузии газов Дж. Дальтон разработал модель газовой частицы, или атома. С целью на­глядности (для целей преподавания) он изображал атомы газов в виде кубов различной величины и окраски. В центре куба — ядро атома, от которого расходятся лучи, изображающие тепло­вую атмосферу атома. Плотность ее уменьшается с расстоянием от ядра. На основе такой грубой модели были сделаны важные умозаключения. Так, Дж. Дальтон установил, что число частиц в определенном объеме газа пропорционально массе газа в этом объеме. Отсюда следует, что плотность газа, отнесенная к плот­ности наиболее легкого газа (водорода) при постоянных усло­виях, представляет собой относительную массу атомов.

В дальнейшем Дж. Дальтон принял в качестве модели атома сферу, также окруженную тепловой атмосферой (теплородом). Он искал доказательство гипотезы о различии размеров и массы атомов различных газов. В процессе этих поисков он обратил внимание на реакцию образования оксида азота (II) из азота и кислорода. Щи о Уяснении этой "реакции он рассуждал так:

если равные объемы обоих газов дают соединение, то из двух исходных объемов должны получиться два объема оксида азота (II). При этом число частиц нового газа должно быть вдвое меньше числа частиц исходных газов, но масса газа остается той же самой. При этом Дж. Дальтон с самого начала отверг идею о том, что в равных объемах газов содержится равное число час­тиц (видимо, основывался на результате несовершенного опыта).

При решении этого вопроса (о числе частиц газа в опреде­ленном объеме) Дж. Дальтон пользовался различными доступ­ными ему примерами, в частности, он заинтересовался отноше­ниями чисел атомов азота и кислорода в трех известных тогда

оксидах азота. Этот пример оказался полезным при установле­

нии относительных масс атомов. В сентябре 1803 г. Дж. Дальтон записал в рабочей тетради рассчитанные им (на основе анали­зов, выполненных различными авторами) первые атомные массы. Он не пользовался понятием «молекула», а применял вместо него понятие «сложный атом». Таблица первых относительных масс атомов (атомных весов) такова:

**Водород**

**Кислород**

**Азот**

**Углерод (уголь) Вода**

Простые атомы (последние атомы)

1 Аммиак 5 Сернистый газ 22,66

1. Окись азота 9,66 Серная кислота

4 Закись азота (N02) 13,66 (S03) ' 28,32

4,5 Азотная кислота 15,32 Угольная кислота 15,8

1. Сера 17 Окись углерода 10,2

**ELEM ENTS**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Q Hydrogen I | Strontiah | 4Ґ |
| (J) -Atoce 5 | Barytes | 6л |
| Carbon ^ | 0 Iron | 50 |
| Oxygen J | 0 Zinc | j6 |
| Phosphorus у | Copper s6 | |
| Ф Sulphur ;э | 0 Lead | SO |
| Magnesia HO | (S) Silver | tyo |
| Lime 24 | Gold | yo |
| Soda 28 | (p) Platina | Igo |
| ф "Potash 41 | Mercury i6j | |
| Атомы (элементы Дальтона) | | |

Одновременно Дж. Дальтон стал пользоваться обозначениями атомов в виде кружков с различ­ными фигурами внутри. В том же 1803 г. он приступил к более подробному изучению отношений между азотом и кислородом в оксидах азота и пришел к важно­му открытию, обнаружив, что эти соединения образуются в простых отношениях, а именно для оксида азота (I) — 2:1, оксида азота (II) — 1:1 и азотной кислоты — 1 :2. В 1804 г. Дж. Дальтон ис­следовал подобные же отношения углерода и водорода в масло­родном газе (этилене) — 1 : 1 и в марш-газе (метане) — 1:2. Эти опыты подтвердили вывод о су­ществовании простых отношений между атомами элементов в сое-

Единениях и привели Дж. Дальтона к формулировке закона крат­ных отношений в бинарных соединениях.

НОВАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЛОСОФИИ

Дж. Дальтон не придавал особого значения своему открытию закона кратных отношений и введению атомных масс. Сведения об этом появились впервые в печати лишь в 1807 г. в курсе «Сис­тема химии» Томаса Томсона (1773—1852) — видного англий­ского химика. Т. Томсон был учеником Дж. Блэка в Эдинбурге и здесь же в дальнейшем читал курс химии. Т. Томсон-издавал журнал «Анналы философии» и написал двухтомную «Историю химии». После короткого разговора с Дж. Дальтоном и с его согласия Т. Томсон сообщил в своем курсе «Система химии» о главнейших идеях Дж. Дальтона, отметив, что гипотеза Дж. Дальтона легко объясцяет состав простейших соединений. Это содействовало распространению атомной теории.

В 1808 г. вышла в свет и книга Дж. Дальтона «Новая систе­ма химической философии» [[24]](#footnote-24). Было бы естественно ожидать, что это сочинение целиком посвящено атомной теории и ее примене­нию в химии. В действительности же в книге рассматривалось учение о теплоте в связи с исследованиями свойств атмосферы, смеси газов, жидкостей и твердых тел. Лишь в последней главе были изложены основные положения химической атомистики. В одной из своих лекций (1810) Дж. Дальтон объяснил, почему он из различных возможных названий первичных частиц избрал- название «атом»: «Я избрал слово атом для обозначения этих первичных частиц, предпочитая его словам частица, молекула или другим уменьшительным названиям потому, что это слово кажется мне значительно более выразительным; оно включает 3 себя представление о неделимости, чего нет в других обозна­чениях. Можно, однако, сказать, что я распространяю это слово слишком далеко, когда говорю о сложных атомах, например, я называю частицу угольной кислоты сложным атоійом .. .»[[25]](#footnote-25).

Этим и объясняется, что Дж. Дальтон приводит в,своих конс­титуционных формулах атомные массы и структуры ряда простых и сложных тел. Он привел и классификацию сложных атомов по степени их сложности:

1 атом А + 1 атом В = атому С — двойному

1. атом А + 2 атома В = атому D — тройному
2. атома А + 1 атом В = 1 атому Е — тройному

1 атом А + 3 атома В = 1 атому F — четверному и т. д.[[26]](#footnote-26).

Отсутствие в распоряжении Дж. Дальтона точных данных о составе двойных соединений заставило его прибегнуть к допу­

щениям на основе «принципа максимальной простоты». В прави­лах образования химических соединений Дж. Дальтон указы­вает: «Если возможно получить только одно соединение из двух веществ, можно предположить, что оно будет двойным при отсутствии других данных, свидетельствующих о противном»[[27]](#footnote-27).

На основании этого правила Дж. Дальтон принимал, что вода — это двойное соединение кислорода и водорода (пероксид водорода тогда не был известен). К таким же соединениям он относил и аммиак, который состоит, по его мнению, из одного атома водорода и одного атома азота. Теперь понятно, почему атомные массы для кислорода и азота были определены непра­вильно.

Во второй части книги «Новая система химической филосо­фии» Дж. Дальтон дает определение понятия «элемент». Он отме­чал, что огнеупорные щелочи и земли были недавно разложены. Поэтому все земли он объединяет в один класс как оксиды метал­лов. Обосновывая закон кратных отношений, Дж.‘Дальтон при­водит здесь же отношения азота и кислорода в пяти оксидах азота.

Спустя семнадцать лет после выхода второй части первога тома «Новая система химической философии» Дж. Дальтон выпустил первую часть второго тома. За это время атомная тео­рия получила не только широкое признание, но и развитие. Между тем характер изложения (выпуск посвящен металлам) остался на уровне 1805—1807 гг. Следует отметить, что некото­рые критики видели в этой теории повторение давно высказанных идей (И. Рихтером, Бр. Хиггинсом и др.). Один немецкий уче­ный дал такую характеристику открытия Дж. Дальтона: «За­слуги Дальтона состоят только в том, что он одел доброго Рих­тера (которого он знал...) в разорванную, сшитую из атомов мантию, и теперь бедный Рихтер в этом рубище, подобно Уллису, возвратился в свое отечество и никем не был узнан»[[28]](#footnote-28). Несом­ненно также, что на Дж. Дальтона как ученого-самоучку неко­торые авторитеты химии того времени, в том числе и Г. Дэви, смотрели свысока, пытаясь преуменьшить его заслуги и припи­сать их другим.

Но были и действительные поводы для скептического отно­шения ученых к некоторым дальтоновским построениям, особенно к его правилам о формулах соединений. Нельзя также не при­знать, что борьба Дж. Дальтона за свои идеи в самом начале столетия была недостаточно активной. К тому же он был излиш­не самоуверен и считал высказанные им идеи непогрешимыми. Историк химии Г. Копп дал следующую характеристику. Дж. Дальтона: «Подобно тому как Дальтону рано пришлось са­мому прокладывать себе дорогу в жизни, так и в науке им были

1. **Dalton** J. A new system of chemical philosophy. Part I. Manchester, 1808, p. 214.
2. **Уэвел** В. История индуктивных наук, т. III. Спб., 1869, с. 213.

80

вскоре отысканы самостоятельные пути. Но как у всех самоучек, в нем было меньше развито желание знать, что сделали дру­гие, чем твердая уверенность в правильности найденного им самим»1.

При всем этом можно утверждать, что именно Дж. Дальтону принадлежит величайшая заслуга основателя атомной теории и одно из центральных мест в истории химии. Основные идеи Дж. Дальтона стали исходным пунктом для всего дальнейшего развития науки.

Замечательная оценка роли Дж. Дальтона в развитии химии была дана Ф. Энгельсом: «Новая эпоха в химии начинается с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии)»2.

ГЛАВА IX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОТКРЫТИЯ

В ХИМИИ В НАЧАЛЕ XIX В.

ОТКРЫТИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Начало XIX в. было временем полной перестройки химии на базе кислородной теории и химической атомистики. Это отрази­лось и на экспериментальных исследованиях. Химико-аналити­ческий метод продолжал оставаться основным, но наряду с ним были разработаны и новые методы исследования. В частности, большое значение в развитии химии получил электрохимический анализ, который возник в результате открытия гальванического электричества.

В 1780 г. итальянский медик Л. Гальвани (1737—1798) слу­чайно обнаружил, что если к препарированной лапке лягушки, подвешенной на металлическом крючке, прикоснуться металличе­ским предметом, то наблюдается сокращение мускулов лапки. Л. Гальвани пришел к заключению, что такое явление может быть объяснено существованием животного электричества. Соотечественник Л. Гальвани, профессор физики А. Вольта (1745—1827) выступил с критикой взглядов Л. Гальвани. По его мнению, мышцы лягушки сокращаются лишь тогда, когда электрическая цепь состоит из двух разных металлов, находя­щихся в контакте, поэтому лягушка в опыте Гальвани играла роль лишь чувствительного гальванометра. Истинным же источ­ником электричества следует, по мнению А. Вольта, считать электрическую силу, возникающую при соприкосновении двух различных металлов, или контактное электричество.

Он ставил опыты с различными парами металлов, определяя знак и величину заряда одних металлов по отношению к другим. В результате он установил ряд напряжений. В это время боль­шое значение получило открытие А. Вольта источника электри­ческого тока — вольтова столба (1799), который состоял из кружков цинка и меди. Между ними помещали полоску шерстя­ной ткани, пропитанную щелочным раствором (число пар круж­ков металлов в столбе было различным в зависимости от требо­вавшегося напряжения тока). Вскоре оказалось, что новый при­бор дает широкие возможности для исследования. Уже в 1800 г., когда в Англии стало известно об изобретении А. Вольта, А. Карлейль и У. Никольсон собрали по описанию вольтов столб (из 17 серебряных и 17 цинковых кружков) и установили, что лакмусовая бумажка меняет свой цвет на разных полюсах прибора. Затем они с помощью этого прибора разложили воду.

Со времени опубликования А. Карлейлем и У. Никольсоном результатов этих опытов вольтов столб стал приборЬм для опы­тов во всех странах Европы. С его помощью стали осуществлять электролиз растворов солей и других веществ и на основе полу­ченных данных высказывали различные гипотезы и теории о природе гальванического электричества и механизме явлений электролиза.

Большое значение для выяснения механизма электролиза получили опыты латвийского физика Т. Гротгуса (1785—1822), который в 1805 г. высказал мнение, что при действии, тока на воду образуются частицы водорода и кислорода, несущие элект­рические заряды. В зависимости от знака заряда они отталки­ваются от одноименно заряженных полюсов и, притягиваясь к противоположно заряженному полюсу, теряют свой заряд и вы­деляются в виде газов. В качестве иллюстрации Т. Гротгус при­вел наглядную схему процесса, показывающую, что он прочно стоит на почве химической атомистики. Несколько ранее Т. Гротгуса Я- Берцелиус и У. Гизингер (1766—1852) также пытались объяснить механизм электролиза солеи в растворах. В своей статье (1803) они высказали мнение, что при прохожде­нии тока через растворы солей они распадаются на кислоты и основания.

В России с вольтовым столбом в начале XIX в. работал про­фессор Медико-хирургической академии в Петербурге В. В. Пет­ров (1761 —1834). Он осуществил многочисленные опыты по электролизу солей, а в 1802 г. собрал огромную батарею из 4200 медных и цинковых кружков и провел с ней много опытов, открыв при этом вольтову дугу. Профессор Московского универ­ситета Ф. Ф. Рейс (1778—1852) предпринял в 1807—1808 гг. опыты по изучению действия гальванического электричества на различные объекты и открыл явление электрофореза. Все эти и другие многочисленные работы с вольтовым столбом ознамено-

Івали важный этап накопления экспериментального материала,

І послужившего в дальнейшем фактической основой физи- I Ческой химии.

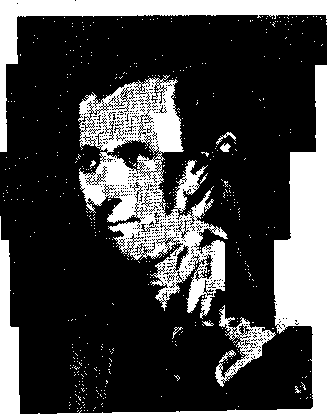
ИССЛЕДОВАНИЯ Г. ДЭВИ

Гемфри Дэви (1788—1829) был одним из наиболее выдаю­щихся исследователей начала XIX в. Он не получил системати­ческого образования. Будучи учеником врача, он с 1797 г. само- : стоятельно изучал химию по учебнику А. Лавуазье. Далее он Г работал ассистентом в Пневматическом институте. Здесь Г. Дэви I сделал свое первое открытие, установив опьяняющее действие на ’ человека оксида азота (II) — веселящего газа. Это открытие в сделало его имя известным во всей Англии. Через год Г. Дэви ^ был приглашен ассистентом и заведующим химической лабора - торией в Королевский институт в Лондоне,' а еще через год он занял место профессора химии в этом институте.

Блестящие лекции Г. Дэви в Королевском институте привле- I' кали множество слушателей из различных слоев лондонского І общества. Одновременно он вел в институте крупные исследова- І ния. В 1803 г. его избрали членом Королевского общества, а в р 1820 г. он стал президентом этого общества и получил множество

I

других научных отличий.



Электрохимические опыты Г. Дэви были посвящены разложе­нию воды Он установид что при этом получается водорода в I два раза больше, чем кислорода. Вместе с тем он высказал неко- [ торые обобщения о механизме электролиза. В 1805 г. Г. Дэви f начал опыты по разложению едких щелочей. Вначале он безус- пешно пыагл я ыделить метал - К’ лы, содержащиеся в щелочах,

I электролизом растворов и рас- Г плавов. После этого он взял не- Г большой кусочек высушенного , едкого калц который в течение ' нескольких секунд подвергся действию влажного воздуха , по­местил его на платиновый диск !• отрицательного полюса батареи jr и замкнул через этот кусочек ток. Тотчас же он заметил обра­зование щарика металла, похо­жего на ртуть. Таким способом был впервые получен металличе­ский калий (потассий) и натрий (содий).

Э то открытие Г. Д эви произ­вело огромное впечатление на ученых Европы. Оно вызвало ес­тественный интерес К необыч- Гемфри Дэви (1788—1829)

ным свойствам щелочных металлов и к поискам путей их полу­чения химическими методами. Продолжая свои исследования, Г. Дэви получил и щелочноземельные металлы, несколько видо­изменив условия опыта и применив в качестве катода ртуть так, что при электролизе была получена амальгама этих металлов. Он пытался также разложить борную кислоту с помощью воль­това столба. Но это ему не удалось, и он предпринял попытку выделения свободного бора химическим путем. В конце концов ему удалось получить «элементарный принцип» борацидной (борной) кислоты, и он назвал его борацием. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар, работавшие в том же направлении, также получили этот «принцип» и предложили назвать его бором.

Г. Дэви потратил много сил и времени на выделение свобод­ного аммония, дающего соли, близкие по свойствам к калийным и натриевым. В 1808 г. Я- Берцелиус вместе с М. Понтиным так­же предприняли попытку получить свободный аммоний. Им уда­лось выделить только амальгаму аммония, что и было подтверж­дено затем Г. Дэви. В начале XIX в. считали, что хАор является продуктом окисления муриевой (соляной) кислоты, и называли его окисленной муриевой кислотой. Нагревая металлический калий в парах соляной кислоты, Г. Дэви получил хлорид калия. Тот же результат был получен и при сжигании калия в парах оксимуриевой кислоты (хлора). В то же время (1809) Ж. Гей- Люссак и Л. Тенар, желая отнять кислород из оксимуриевой кислоты, пропускали обезвоженный газ через фарфоровую труб­ку с раскаленным углем и пришли к выводу, что эта кислота, возможно, является элементарным веществом. Однако решающие опыты в этом направлении были выполнены Г. Дэви. Он полу­чил соляную кислоту из смеси оксимуриевой кислоты и водорода (на свету со взрывом). Он пытался также разложить оксимурие- вую кислоту в пламени вольтовой дуги между угольными элект­родами. На основе результатов этих опытов Г. Дэви пришел к выводу (1810), что оксимуриевая кислота является элементар- -ным веществом. Новый элемент Г. Дэви назвал хлорином (Гей- Люссак сократил это название до хлора) и пытался выделить также свободный фтор. В 1812 г. он высказал мнение, что фторид бора и фторид кремния представляют собой соединения неиз­вестного элемента, аналогичного хлору и содержащегося также в плавиковой кислоте. Попытки его выделить этот элемент окон­чились неудачей. Но неизвестный в свободном виде элемент получил название «флюорин».

В 1815 г. Г. Дэви занялся разработкой безопасной лампы для шахтеров. В те времена взрывы в шахтах были причиной гибели многих шахтеров. Он блестяще решил поставленную задачу, сконструировав безопасную лампу, пламя которой было окру­жено мелкоячеистой металлической сеткой. Г. Дэви — один из основоположников электрохимии. Он автор первой электрохими­ческой теории, согласно которой между химическими свойст-

'|#й и электрическим состоянием вещества существует прямая ;эь. Химическое соединение образуется в результате электри­чкой нейтрализации противоположно заряженных исходных ■продуктов. Химическое сродство также стали объяснять электри­ческим состоянием реагирующих веществ.

>■ Процесс развития химии в первые десятилетия XIX в прохо­дил под воздействием потребностей быстро развивавшейся про­мышленности, в условиях продолжавшейся промышленной рево­люции, выдвинувшей перед наукой новые и важные задачи.

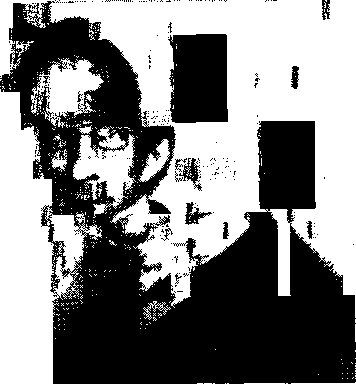
ГЛАВА X.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

В НАЧАЛЕ XIX в.

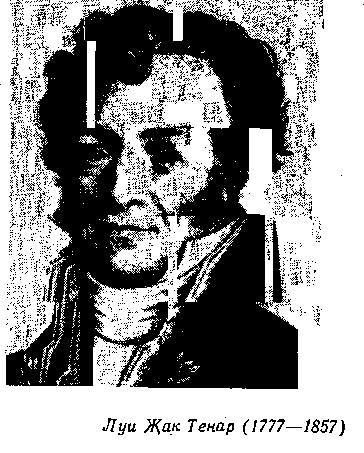
Брошенное Дж. Дальтоном зерно химической атомистики вскоре дало богатые всходы. Уже во втором десятилетии XIX В. многие ученые стремились к усовершенствованию атомной тео­рии, к устранению в ней противоречий. Одним из крупных науч­ных достижений, получивших большое значение в развитии хи­мической атсмистикц явилось открытие Ж Гей-Люссаком зако­на постоянства объемных отношений, в которых газы вступают в химическое взаимодействие.



Французский физик и химик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778— 1850) еще в студенческие годы вел исследования по от ебке холста вместе с сыном К. Бер­толле (А. Б. Бертолле) вАркеі ском имении. В 1802 г. он ст| репетитором в ПолитехничесЦр школе и некоторое время за?' нял здесь А Фуркруа в качеств! профессора химии. В 1804 г.Іоі получил известность благодаря; полету на воздушном шаре с нзЦ учными целями '. С молодых летТ/]

Ж. Гей-Л юссак также пользовал-""\* ся покровительством известного

натуралиста-путешественника А. Гумбольдта. В 1805 г. они со­вершили путешествие по Европе, а затем некоторое время рабо­тали вместе. В 1809 г. он стал профессором в Сорбонне. В даль­нейшем Ж- Гей-Люссак занимал видные государственные долж­ности, был управляющим пороховым и селитряным делом, директором монетного двора и т. д. В 1805 г. Ж. Гей-Люссак по поручению А. Гумбольдта выполнил анализы проб воздуха, собранных во время путешествия по Южной Америке. В одном из опытов он установил, что воду можно получить из кислорода и водорода в объемном отношении газов 1:2. Заинтересо­вавшись этим результатом, Ж- Гей-Люссак позднее (1808) дока­зал, что определенные объемные отношения существуют не только между объемами вступающих в реакцию газов, но и между объемами исходных и конечных продуктов реакций. Он иллюстрировал этот закон многими примерами газовых реакций, в частности исследовал отношения объемов при образовании оксидов азота (1812). Используя основные положения теории Дж. Дальтона, Ж. Гей-Люссак объяснил свои результаты тем, что в равных объемах газов при одинаковых условиях содержат­ся равные числа атомов. При этом он не делал различия между простыми и сложными атомами.



ЭКВИВАЛЕНТЫ ВОЛЛАСТОНА

Дж. Дальтон допускал, что между объемами реагирующих газов существуют простые отношения, но отказался от этой идеи на основании анализов. Он выступил против вывода Ж- Гей- Люссака, приведя, между прочим, странный аргумент: «Ни в одном случае, пожалуй, нет лучшего приближения к математи­ческой точности, чем в случае отношения 1 объема кислорода и 2 объемов водорода; но даже и здесь самые точные измере­ния, которые я когда-либо производил, дали отношение 197 во­дорода к 1 кислорода» По мнению Дж. Дальтона, из такого отношения нельзя делать определенного вывода.

Видимо, основоположник химической атомистики не смог ни понять, ни оценить своих достаточно точных результатов. При­чины этого следует искать в приверженности Дж. Дальтона к произвольным правилам образования соединений. Вода, по его убеждению, имеет состав только такой: НО. Он не мог также согласиться с высказанным Ж- Гей-Люссаком мнением, что обра­зование аммиака должно происходить из 100 объемов азота и 300 объемов водорода. Аммиак может (по Дальтону) полу­читься только из 100 объемов азота и 100 объемов водорода, причем должно получиться 100 объемов аммиака. Следует, ко­нечно, учесть, что и Ж. Гей-Люссак не смог преодолеть проти­воречия, вытекающего из отождествления им понятий простого и сложного атома (хотя он и называл их молекулами), и пра­вильно объяснить объемные отношения с позиции атомно­молекулярной теории.

В развитии химической ато­мистики большое значение полу­чили анализы Л. Тенара, кото­рыми пользовался и Дж. Даль­тон. Л. Тенар получил также пе­роксид водорода, изучал оксиды сурьмы и вместе с Ж- Гей-Люс­саком получил пероксид бария. Л. Тенар высказал сомнения от­носительно произвольных пра­вил Дж. Дальтона об образова­нии соединений. Но он стоял на позициях атомистики, хотя и пользовался вместо понятия «атом» выражением «пропорцио­нальное число элемента», пони­мая под этим количество элемен­тарного вещества, образующего соединение первой степени окис­ления с 100 частями кислорода

В истории развития химической атомистики видное место принадлежит Уильяму Гайду Волластону (1766—1828). В 1800 г. он оставил медицинскую практику и начал исследования по химии. Известность получили его работы по платине. В 1808 г. У. Волластон определил содержание основания и кислоты (кис­лотного оксида) в карбонате и гидрокарбонате калия и устано­вил, что отношение кислоты в этих соединениях 1 :2. Такие же отношения были найдены им в сульфате и гидросульфате калия (кратные отношения).

С теорией Дж.Дальтона У.Волластон познакомился по учеб - нику химии Т. Томсона и был поражен правильностью пропор­ции кислорода в оксидах металлов разных степеней окисления. Видимо, у него в то время уже складывались представления, близкие к дальтоновским. Но У. Волластон скоро встал в оппо­зицию к теории Дальтона, противопоставив ей свои построения. В 1814 г. была опубликована статья У. Волластона «Синопти­ческая шкала химических эквивалентов». Введенное еще Г. Ка­вендишем понятие «эквивалент» У. Волластон противопоставил дальтоновскому атому, желая, видимо, подчеркнуть, что теория Дальтона не была руководящей в его представлениях.

У. Волластон рассчитал эквиваленты (по существу те же атомные массы) некоторых элементов и соединений. За основу он принял атомную массу кислорода, которой было дано значе-

ниє 10. Для элементов он получил следующие эквивалентные массы:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Водород | 1,32 | Азот | 17,54 |
| Кислород | 10,00 | Хлор | 44,1 |
| Углерод | 7,64 | Медь | 40 |
| Сера | 20 | Цинк | 41 |
| Фосфор | 17,40 | Ртуть | 125,5 и т. д. |



При пересчете этих чисел относительно водорода (1) полу­чаются величины, большей частью близкие к атомным массам Дальтона. Поэтому казалось, что между атомными массами и эквивалентами нет существенной разницы. Но вскоре эквива­ленты стали применять в качестве соединительных масс и, таким образом, их противопоставляли атомным массам. Они казались многим более удобными и точными, так как их рассчитывали без ограничений, введенных правилами Дальтона. В дальнейшем одновременное применение атомных и эквивалентных масс (при произвольном толковании понятия «эквивалент») внесло много путаницы при установлении состава соединений.

У. Волластон, так же как и Дж. Дальтон, был принужден прибегать к различным допущениям при расчетах состава соеди­нений, из которых вычисляли эквиваленты. Так, для кислых и средних солей У. Волластон принимал существование разных эквивалентов, но не видел необходимости приравнивать эквиваленты к атомным массам. В других же случаях он прида­вал им значения соединительных масс. Некоторые историки рас­ценивают введение эквивалентов Волластона как шаг назад, так как во многих случаях это привело к игнорированию атомных отношений в соединениях.

Дальнейшее развитие химической атомистики протекало в обстановке быстрого накопления экспериментального материала, требовавшего обобщений.

ГИПОТЕЗА АВОГАДРО

Вскоре после появления закона Гей-Люссака были сделаны попытки устранить противоречия этого закона с эксперименталь­ными фактами. Одна из таких попыток принадлежит итальян­скому физику А. Авогадро \*.

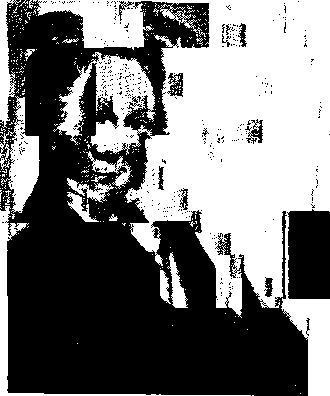
Статья А. Авогадро с изложением гипотезы об объемных отношениях реагирующих газов появилась в 1811 г. Она начи­нается с ссылки на закон Гей-Люссака. А. Авогадро был, оче­видно, хорошо знаком с теорией Дальтона и в дополнение к этой теории ввел малораспространен­ное в то время понятие «моле­кула». А. Авогадро различает «интегральные молекулы» (мо­лекулы соединений) и «элемен­тарные молекулы» (атомы эле­ментов). Хотя эти названия не были новыми (их употреблял еще А. Фуркруа), их разграни­чение и правильное применение позволили устранить важное упущение при трактовке закона Гей-Люссака. На основе этих по­нятий А. Авогадро высказал по­ложение, получившее впослед­ствии название закона Авогадро.

Он пишет: «Следует таким об­разом принять, что существуют весьма простые отношения меж­ду объемами газообразных ве- Амедео Авогад (1776\_1856)

ществ и числом молекул, кото­рые их образуют. В связи с этим первой гипотезой которая пред­ставляется единственно приемлемой, будет допущение, что число интегральных молекул любых газов всегда одинаково в равных объемах или пропорционально объемам»[[29]](#footnote-29). В отличие от форму­лировки Гей-Люссака у А. Авогадро понятие «атом» заменено понятием «молекула». «Если исходить из этой гипотезы, — про­должает А. Авогадро, — то, очевидно, мы получаем средство очень легко определить ... относительное число молекул (т. е. атомов) в соединениях»[[30]](#footnote-30).

А. Авогадро констатирует на основании данных Гей-Люссака, что вода образуется при соединении одной молекулы кислорода с двумя молекулами водорода, а аммиак — из одной молекулы азота и трех молекул водорода. Обсуждая теорию Дальтона с этих позиций, А. Авогадро приводит расчеты молекулярных масс многих соединений, принимая в качестве единицы атомную массу водорода, равную 0,5. Затем в своих статьях (1814, 1821) он помещает истинные формулы некоторых газообразных ве­ществ (сероводород, сероуглерод, метан, сернистый газ и др.). В 1821 г. А. Авогадро принял атомную массу водорода за 1 и рассчитал близкие к современным нам величины атомных масс кислорода, азота, хлора, углерода и др.

Гипотеза Авогадро получила известность среди ученых вско­ре после ее опубликования. Однако она встретила скептическое отношение главным образом потому, что прототип этой гипо­тезы — закон Гей-Люссака оказался неточным. Кроме того, сам А. Авогадро не дал никаких экспериментальных подтверждений своей гипотезы.



Через несколько лет после появления первой статьи А. Аво­гадро об объемных отношениях реагирующих газов в печати появилась (в форме письма к К- Бертолле) статья Андре Мари Ампера (1775—1836), посвященная вопросу о кристаллических формах тел. Ссылаясь на Гей-Люссака, А. Ампер высказал поло­жение о том, что число частиц газа пропорционально его объему. Он также называет частицы (атомы) молекулами, огра­ничиваясь лишь упоминанием о числе атомов в молекулах и обходя вопрос о приложении своих воззрений. Поэтому едва ли справедливо считать А. Ампера соавтором закона А. Авогадро[[31]](#footnote-31).

И. Я. БЕРЦЕЛИУС И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АТОМИСТИКИ

Особенно большая родь в развитии химической атомистики принадлежит виднейшему шведскому химику И. Я- Берцелиусу.

Иёнс Якоб Берцелиус (1779—1848) учился на медицинском факультете Упсальского университета. С 1799 г. начал работать в университетской химической лаборатории у И. Афцелиуса (ученик Т. Бергмана). Получив в 1802 г. степень доктора меди­цины, Я- Берцелиус стал адъюнктом Медико-хирургической ака­демии в Стокгольме и одновременно работал в частной лабора­тории, принадлежавшей У. Гизингу[[32]](#footnote-32), и совместно с ним выпол­нил исследования по электролизу солей в растворах. В этой ла­боратории Я- Берцелиус открыл цериевую землю независимо от М. Клапрота. В 1807 г. он стал профессором медицины и фарма­ции, при этом продолжал исследования по химии.

Я- Берцелиус был тесно связан с большинством виднейших химиков своего времени. В 1818 г. К. Бертолле пригласил его в Аркейскую лабораторию, где в это же время работал П. Дю- лонг. После 1832 г. Я. Берцелиус занимался научно-литератур­ной деятельностью. Из его лаборатории вышло много выдаю­щихся химиков (И. А. Арфведсон, Н. Г. Сёфстрем, К. Г. Мозан- дер, Ф. Вёлер, братья Генрих и Густав Розе, Е. Митчерлих, Г. Магнус и др.). Русские химики Г. И. Гесс и Г. В. Струве также работали в лаборатории Я- Берцелиуса. Формирование Я- Берцелиуса как химика-исследователя относится к эпохе утверждения антифлогистической химии А Лавуазье. Еще в молодости он всецело принял положения кислородной теории. Вера его в непогрешимость теоретических положений А. Ла- ^вуазье была настолько слепой, что он не замечал в них серьез­ных противоречий. Так, он при­ложил немало усилий, чтобы об­наружить присутствие кислорода в аммиаке и соляной кислоте.

Я- Берцелиус полностью воспри­нял дуалистические воззрения А. Лавуазье об образовании со­лей из кислот и оснований.

Исследования Я. Берцелиуса по химической атомистике нача­лись 1807 г., после того как он познакомился с работами И. Рихтера по стехиометрии.

Я. Берцелиус подтвердил общ­ность выводов И. Рихтера, а так­же Ж. Пруста о том, что при пе­реходе соединения от низшей к высшей степени окисления коли- Иёнс Якоб Берцелиус (1779—1848) чество одной из его составных

частей увеличивается скачком. На основе этих исследований он в 1810 г. высказал закон кислорода, согласно которому коли­чество кислорода в основании и кислоте, образующих соль, нахо­дится в простом отношении.

В процессе этих исследований Я. Берцелиус познакомился с учением Дж. Дальтона (1809) и был поражен тем, что эта тео­рия объясняет и предвидит отношения составных частей соеди­нений, установить которые он пытался в течение многих лет. На основе теории Дальтона он и осуществил реформу химии. Рабо­тая над усовершенствованием номенклатуры химических соеди­нений, он ввел много новых названий веществ и различных хими­ческих терминов. Химия обязана Я. Берцелиусу разработкой системы символов элементов, введением в практику химических формул и уравнений. В 1814 г. он писал: «Когда мы пытаемся выразить химические пропорции, мы ощущаем необходимость химических символов. Химия, впрочем, всегда пользовалась ими, однако до настоящего времени они приносили весьма небольшую пользу... Химические символы должны быть буквами, чтобы обеспечить максимальную легкость их написания и устранить затруднения при печатании книг» \*.

Я. Берцелиус предложил в качестве химических символов начальные буквы (одну или две) латинских названий элементов, например: S — сера, Si — кремний, Sn — олово, Sb — сурьма, С — углерод, Со — кобальт, Си — медь, О — кислород, Os — осмий. При изображении формул простейших соединений он

пользовался дуалистическим принципом — разделял знаком плюс две части соединения. Так, состав оксидов меди обозна­чал Си + О и Си+ 20, а состав серной кислоты S + 30 и т. д. В дальнейшем Я- Берцелиус упростил написание формул. Вместо первоначального обозначения сульфата калия (K + 0) + (S + 30) он писал KS. Точки над символами элементов заменяют символ кислорода. Кроме того, Я. Берцелиус перечеркивал знак эле­мента в случае, если в соединение входят два его атома. Боль­шинство химиков в 30—60-х гг. пользовались этой символикой.

Из всей системы химических символов Берцелиуса значение сохранили лишь символы элементов. В России благодаря учеб­нику Г. И. Гесса приемы изображения формул, введенные Я Бер­целиусом, получили общее признание и были устранены лишь после выхода в свет учебника «Основы химии» Д. И. Менде­леева.

Одним из результатов исследования Я- Берцелиуса в области химической атомистики были его таблицы атомных масс (весов), рассчитанных на основе формул оксидов элементов. Первая таб­лица была опубликована Я. Берцелиусом в 1814 г. При расчете атомных масс он пытался отбросить предвзятые допущения Дж. Дальтона и У. Волластона, но и сам принужден был прибе­гать к допущениям. Приняв в качестве всеобщего мерила кисло­род в составе оксидов и не имея возможности установить точные формулы оксидов металлов, он произвольно принимал вместо МеО и МегО формулы с высоким содержанием кислорода — МеОг и МеОз- Поэтому рассчитанные им атомные массы для многих металлов вдвое и даже вчетверо превышали истинные значения. За единицу атомной массы Я. Берцелиус принимал атомную массу кислорода, равную 100. Он полностью игнориро­вал закон Авогадро и при установлении формул газообразных оксидов иногда пользовался законом Гей-Люссака.

В те времена (начало XIX в.) не существовало критериев для проверки найденных на основе анализа атомных масс, если не считать закона Гей-Люссака.

ЗАКОН ДЮЛОНГА И ПТИ.

ПРАВИЛО ИЗОМОРФИЗМА МИТЧЕРЛИХА

В 1819 г. французские ученые П. Дюлонг [[33]](#footnote-33) и А. Пти[[34]](#footnote-34) сформу­лировали закон, известный под именем этих ученых.

Совместная работа П. Дюлонга и А. Пти была поставлена в

1. **Пьер Луи Дюлонг** (1785—1838) был врачом. Заинтересовавшись химией, он некоторое время работал у К- Бертолле Здесь он сделал несколько откры­тий, в частности получил действием хлора на аммиак хлорид азота. При иссле­довании этого вещества П. Дюлонг в результате взрыва потерял глаз и два пальца руки. Впоследствии он был профессором физики в Политехнической школе и директором этой школы.
2. **Алексис Тереза Пти** (1791—1820) получил образование в Политехниче­ской школе в Париже и с 1815 г. работал здесь профессором физики.

связи с интересом к высказанному Д. Дальтоном мнению, что количество теплоты, связанное с первичными частицами всех газообразных тел, должно быть одним и тем же при одинаковых давлениях и температурах. П. Дюлонг и А. Пти эксперименталь­но установили, что это положение не соответствует действитель­ности. Однако при исследовании удельной теплоемкости твердых простых тел они открыли закон: «Произведение атомного веса твердых элементарных тел на удельную теплоемкость (т. е. атом­ная теплоемкость) есть величина постоянная. Закон был под­твержден для 13 твердых элементарных тел».1.

Закон Дюлонга и Пти не имел всеобщего значения и ока­зался неприменимым к сложным атомам Тем не менее он привлек всеобщее внимание химиков. Я. Берцелиус оценил его как достижение теоретической химии и внес на основе закона соответствующие исправления в свои таблицы атомных масс. Таким образом, закон Дюлонга и Пти оказался важным для разработки химической атомистики.

Почти одновременно с появлением этого закона было сформу­лировано правило, известное как закон изоморфизма Э. Мит- черлиха2.

Явление изоморфизма кристаллов было известно задолго до

Э. Митчерлиха. Но ему принадлежит решающий вклад в учение об изоморфизме. Он высказал идею о существовании связи между кристаллическим строением и числом простых атомов в молеку­лах (сложных атомах) соединений. Поэтому кристаллы солей сходных металлов должны иметь одинаковую форму. Он конста­тировал изоморфизм сульфатов свинца, бария и стронция, нашел, что карбонаты кальция, железа, цинка, марганца и магния обла­дают близкой ромбоэдрической формой и вызывают взаимную кристаллизацию.

Я- Берцелиус на основе явления изоморфизма и закона Дю­лонга и Пти пересмотрел формулы оксидов металлов (железа, меди, алюминия, марганца, хрома и др.) и, руководствуясь но­выми данными, рассчитал атомные массы металлов для новой таблицы (1826).

ГИПОТЕЗА ПРАУТА

В 1815 и 1816 гг. в журнале «Анналы философии» появились две анонимные статьи, в которых была высказана идея, что атом­ные массы (веса) простых тел (и соединений) являются крат­ными атомной массе водорода (равной 1) и должны быть целы­ми числами. Автором этой гипотезы оказался Уильям Праут (1785—1850). Он был врачом и химиком-любителем.

В первой статье У. Праут отметил, что атомные массы ряда элементов делятся на четыре и сделал предположе­ние: не состоят ли все простые тела из атомов водорода и кис­лорода? Во второй статье он уже определенно пишет о протиле (jigorni’tfXri) — первичной материи и высказывает мысль, что протилом следует признать водород.

Гипотеза Праута произвела большое впечатление не только на современников, но и на последующее поколение химиков. Я. Берцелиус, однако, выступил против нее. Он отмечал, что точ­ность анализа еще невелика, поэтому нельзя было утверждать, что отклонения от кратности атомных масс (водороду) лежат вне пределов ошибок опыта.

В течение всего XIX в. химики постоянно возвращались к ги­потезе Праута и с большой тщательностью определяли атомные массы с целью установления правильности этих научных пред­положений. Некоторые ученые признавали существование трех видов первичной материи: водорода, кислорода и азота (истин­ные элементы А. Лавуазье). Однако в XIX в. справедливость гипотезы Праута доказать не удалось.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМИСТИКИ БЕРЦЕЛИУСА

В основе представлений Я. Берцелиуса об атомном строении веществ лежали два положения: дуализм, заимствованный у А. Лавуазье, на основе которого все соединения рассматривались как парные, т. е. состоящие из двух частей (например, кислоты и основания в солях), связанных между собой электрическими силами, и допущение существования особых законов, ограничи­вающее число возможных комбинации образования парных соединений.

Я. Берцелиус предпочитал понятие «атом» другим обозначе­ниям (частица, молекула, эквивалент и др.). Он различал, как и Дж. Дальтон, простые и сложные атомы, а учение об атомной структуре называл корпускулярной теорией в духе И. Рихтера. Так же как и Дж. Дальтон, Я- Берцелиус придерживался правил соединения атомов друг с другом:

1. Атомы одного элемента могут соединяться с одним, двумя, тремя и т. д. атомами других элементов.
2. Два атома одного элемента могут соединяться с тремя, пятью или семью атомами других элементов.
3. Число атомов, одинаково соединенных друг с другом, должно давать ту же кристаллическую форму, несмотря на раз­личие этих атомов.

На основе закона Гей-Люссака Я. Берцелиус рассчитал пра­вильные формулы воды и аммиака. Единство атомной и сбъем-

й теорий отразилось и на его терминологии. Еще в 1814 г. он : дчеркивал тождество понятий «атомный вес» и «вес элемен- рного объема» и даже применял последнее понятие к твердым елам.

В 1826 г. была опубликована новая таблица атомных масс (весов) Я. Берцелиуса. В ней на основе новых формул для окси- ов металлов были уточнены атомные массы ряда металлов и ругих элементов. Однако для калия, натрия, лития, серебра т некоторых других металлов они все-таки оставались неточ­еными.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БЕРЦЕЛИУСА

В 1811 г. Я- Берцелиус на основе электрохимической теории Г. Дэви высказал мысль, что электричество представляет собой общее свойство материи. Все простые атомы электрически заря­жены и биполярны. Но один из зарядов всегда преобладает над другим, поэтому каждый атом ведет себя как униполярный, т. е. заряженный либо положительно, либо отрицательно.

Химическое сродство, объясняемое зарядом атомов, не явля­ется постоянным, при нагревании оно возрастает. В растворах взаимодействие электрически заряженных частиц облегчается в ,связи с возможностью свободного движения частиц. При дейст­вии электрического тока на соединение его атомы вновь полу- 3 чают первоначальные заряды, и соединение распадается, jf Все атомы простых тел могут быть поставлены в ряд по знаку и величине заряда. При этом металлоиды (название введено Я- Берцелиусом) заряжены отрицательно, металлы — положи­тельно. Абсолютно электроотрицательным следует считать кис­лород, так как он электрически одинаково относится ко всем другим атомам. Наибольшие положительные заряды характерны для щелочных металлов, замыкающих ряд. Подобно этому, существует и электрохимический ряд сложных атомов, в кото­ром кислоты (тогда кислотами считали кислотные оксиды) явля­ются электроотрицательными,а основания — электроположитель­ными. Поэтому все химические реакции сводятся к взаимодейст­вию электрических зарядов, которыми обладают атомы. Этот вывод являлся естественным развитием дуалистических пред­ставлений, лежавших в основе научного мировоззрения Я. Бер­целиуса. Он категорически возражает против иной интерпре­тации химического соединения. В своем учебнике он указывает, что «сернокислый натрий составлен не из серы, кислорода и нат­рия, а из серной кислоты и натра (едкого натра), которые в свою очередь могут быть разделены на электроположительную и электроотрицательную части» [[35]](#footnote-35).

Примеры структуры солей, по Берцелиусу:

ВаО S03 СОа

окись бария серная кислота угольная кислота

+ — + —

BaO+SOa Zn0~l-C02

сернокислая окись бария углекислая окись цинка

Образование гидратных соединений Я Берцелиус объяснял тем, что вода может быть либо слабоположительной, либо сла­боотрицательной частью соединения:

SOH-HaO CuO+H20

гидрат серной кислоты гидрат окиси меди

Растворы, по Берцелиусу, совершенно отличаются от обычных истинных соединений. При образовании растворов не происхо­дит нейтрализации электроположительных и электроотрица­тельных компонентов. Растворенное в индифферентном раство­рителе вещество не меняет электрохимического характера.

Оценивая электрохимическую дуалистическую систему Я- Бер­целиуса и связанные с нею представления, нельзя не признать ее простоты, стройности и цельности. Неудивительно, что вместе со всем комплексом атомистических представлений система Я Берцелиуса вскоре заняла руководящее место в химии на много лет. Я. Берцелиус стал общепризнанным законодателем в химии, его мнение было фактически непререкаемым.

Основанная Берцелиусом система химии, несмотря на ее ме­ханическую окраску, представляла собой важнейшее явление в развитии химии XIX в. Учебник химии Берцелиуса [[36]](#footnote-36) многие годы служил основным пособием для химиков.

ГЛАВА XI.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИСТОКИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия как наука возникла в первой четверти XIX в. Конечно, и до этого времени были хорошо известны мно­гие органические вещества-, уксусная кислота, спирт, сахар , эфи - ры, некоторые растительные кислоты и т. д. Еще в древности делили природу на «три царства» — минеральное, растительное и животное. Вещества, выделенные из различных органов расте­ний и животных, издавна называли органическими[[37]](#footnote-37).

особенности элементарного состава органических веществ |&ые указал А. Лавуазье, обнаруживший путем анализа, что ^Содержат в своем составе углерод, водород и кислород, а ве- гва животного происхождения, кроме того, азот и фосфор, ревоем пособии «Элементарный курс химии» он не выделил Цинические вещества в особый раздел. Нб его современники ^ А ІІЬпталь, А Ф. Фуркруа и др.) рассматривали вещества Мстительного и животного происхождения отдельно. Я- Берце- іиус начиная со второго издания книги «Учебник химии» (1827), Усматривал органические вещества в особых разделах курса. В XIX в. на развитие органической химии большое влияние -оказали потребности медицины, производства взрывчатых ве- •ществ, красителей, нефтеперерабатывающей промышленности.

РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Известные в первые десятилетия XIX в. органические веще- ^етва были получены из растительных и животных продуктов. '•Представления об их составе и свойствах были неопределенными. Даже такие выдающиеся ученые, как Я. Берцелиус, полагали, -что органические вещества не .имеют ничего общего ^минераль­ными веществами .Они образуются только в растительных и жи - Нотных организмах под влиянием особой жизненной силы.

ІІ Естественно, что представление о жизненной силе как единст­венной причине образования органических веществ создавало Непроходимую пропасть между неорганическими и органически- щй веществами. Было бы логичным допустить, что после выделе­ния из организма определенного вещества влияние жизненной силы на его дальнейшее существование прекращается. Но такое j допущение казалось химикам невозможным.-Я. Берцелиус писал: $... мы должны не только принимать особую жизненную силу для ^каждого рода живых существ, но и допустить, что она «сопровождает продукты жизненного процесса и после того, как они отделяются от живого тела, в котором они о бр азовались»

. Витализм, т. е. учение о жизненной силе, оказался живучим. ^Виталистические взгляды в тех или иных формах высказывали I®,виднейшие химики XIX в. Они были отражены и в философских I .Ъ системах XIX в., в частности, в шеллингианской натурфилософии,

I г

I ^’.Оказавшей определенное, влияние на естествоиспытателей. Но многие ученые скоро поняли предвзятость идеи жизненной силы как единственного фактора образования органических веществ. Я. Берцелиус признал, что «наши знания о законах соединения элементов в неорганической природе должны быть целиком при- j \ менимы и к соединениям этих элементов в органической і I природе»2. Ю. Либих в середине столетия писал: «...при отде-

1. Цит. по кн.: **Гьельт** Эдв. История органической химии. Харьков— Киев, 1937, с. 36.
2. Там же, с. 37.

• 7 Заказ № 4541 97

лении от живого тела, при лишении влияния жизненной силы, дальнейшее существование атомов зависит только от химических сил»[[38]](#footnote-38). Такой своеобразный эклектизм — сочетание признания жизненной силы с рациональными представлениями о химических превращениях органических веществ можно констатировать в трудах многих видных химиков XIX в.

Из ранних исследований по органической химии крупные заслуги в получении новых веществ принадлежат К. Шееле. В 1783 г. он открыл глицерин, а в дальнейшем выделил несколько растительных кислот. Состав органических веществ, помимо А. Лавуазье, изучали К. Бертолле, Ж- Гей-Люссак и Л. Тенар. В 1815 г. Т. Соссюр (1767—1845) пытался путем анализа уста­новить состав сложных веществ, таких, как гуммиарабик и ка­нифоль.

После 1815 г. сведения о составе органических веществ быстро расширялись. Из крупных исследований следует назвать работы М. Шевреля[[39]](#footnote-39) о составе жиров. Он показал, что обще­принятое в то время представление о жирах как кислых продук­тах, нейтрализуемых (при омылении) щелочами, не соответст­вует действительности. М. Шеврель установил, что все жиры, при действии едких щелочей распадаются на жирные кислоты и гли­церин. М. Шеврель получил восемь жирных кислот и изучал состав глицерина. Оказалось, что жиры аналогичны сложным эфирам, что в дальнейшем и было подтверждено.

Подобный же переворот во взглядах на природу раститель­ных оснований, отличающихся ядовитостью, произвели работы Ф. Сертюрнера[[40]](#footnote-40), выделившего из опия (сока опийного мака) соединение, названное им морфием. В то время считали, что растения могут производить лишь нейтральные вещества или кислоты, но не растительные щелочи. Ф. Сертюрнер обнаружил, однако, что морфий представляет собой основание, способное давать соли. Это открытие вызвало большой интерес среди хими­ков, и многие принялись за поиски новых растительных щелочей, которые были названы алкалоидами, т. е. щелочеподобными. В течение нескольких лет французские химики П. Пеллетье (1788—1842), Ж. Кавенту (1795—1877), П. Рубике (1780—1840) и другие выделили более десяти алкалоидов (стрихнин, бруцин, кофеин, цинхонин, хинин, вератрин и др.).

В первые десятилетия XIX в. были расширены сведения и об углеводах. Крупная заслуга в этой области принадлежит петер-

гскому химику К. Кирхгоффу1, открывшему способ полу- ия виноградного сахара из крахмала (1811). В эти же годы . Гей-Люссак и Л. Тенар установили состав сахара, крахмала, "евесины и других тел и почти одновременно ими были открыты евесный спирт, нафталин, циан и др. В связи с этим перед иками возникла задача объяснения состава и конституции рганических веществ и их классификации.

ОТКРЫТИЕ ИЗОМЕРИИ

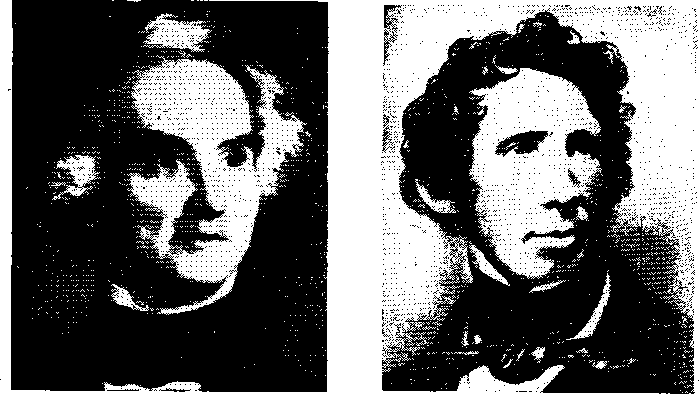
В процессе накопления фактического материала были обна­ружены случаи, когда вещества, отличающиеся по химическим войствам, обладают одинаковым элементным составом. В 1825 г. ~. Либих, анализируя гремучекислбе серебро, заметил, что элементный состав гремучей (фульминовой) кислоты в точности 'соответствует составу циановой кислоты, полученной за год перед Ітем Ф. Вёлером2. Повторные анализы, произведенные Ю. Либи­хом и Ф. Вёлером, с несомненностью установили существование одинаковых по составу, но различных по свойствам веществ.

Продолжая работу с циановой кислотой, Ф. Вёлер, желая ^выделить из раствора кристаллический цианид аммония, полу­чил после .выпаривания совершенно другое вещество, а именно мочевину, считавшуюся одним из продуктов, который можно •получить только при участии жизненной силы. Сообщая об этом открытии Я- Берцелиусу,- Ф. Вёлер писал: «Я должен сказать вам, что могу приготовить мочевину, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в животном организме вообще, будь то организм чело­века или собаки»1.

Г Открытие Ф. Вёлера нанесло первый удар по теории жизнен- 7Ной силы. Но она не была оставлена. Ее сторонники утверждали, что мочевина как «отбросовый» продукт организма может быть получен и искусственно. Я- Берцелиус, отличавшийся осторож- ■ ностью в выводах, должен был вскоре признать открытие Ф. Вё­лера. К тому же его собственные исследования (1830) привели к установлению еще одного факта существования веществ оди­накового состава, но с различными свойствами. Виноградная кислота оказалась сходной с виннокаменной кислотой как по составу, так и по емкости насыщения щелочью, тем не менее отличалась от нее по другим свойствам. Таким образом, сомне­ния в возможности подобных фактов были отброшены.

1. **Константин Кирхгофф** (1764—1833) родился в Германии, был аптекар­ским учеником. С 1792 г. он работал в Петербургской главной аптеке под ру­ководством Т. Е. Ловица. С 1812 г. К. Кирхгофф — член Петербургской ака­демии наук. В 1811 г. он получил виноградный сахар действием на крахмал разбавленных кислот.
2. Строение цианорой кислоты может быть выражено формулой Н—N = С = О, а строение гремучей кислоты N = C —О —Н.

Соединения одинакового состава, но с различными свойства­ми Я. Берцелиус предложил называть изомерными (от.греч. істод рероѵ — равной меры), а само явление — изомерией. Для раз­личных случаев изомерии ученые предложили особые обозначе­ния. Так, к полимерным были отнесены вещества одинакового элементного состава, но различающиеся по числу атомов, обра­зующих соединение (удвоенных, утроенных и т. д.). Два соеди­нения, одинаковых по элементному составу, но содержащих раз­личные группировки атомов, Я. Берцелиус предложил называть метамерией (SnO-f-S03 и БпСЬ + БОг). Впоследствии (1841) он включил в круг явлений, подобных изомерии, и аллотропию. Вскоре были установлены и другие случаи изомерии. Так, Ж. Дюма и Е. Пелиго (1811—1890) нашли, что уксусный эфир метилового спирта — изомер муравьино-этилового эфира. Оба эфира при кипячении с щелочью распадаются на исходные кислоты и спирты.



***Иоганн Юстус Либих (1803*—*1873) Фридрих Вёлер (1800—1882)***

ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СОСТАВЕ И КОНСТИТУЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С 1811 г. Я. Берцелиус приступил к экспериментальным исследованиям состава органических веществ. Он начал с ана­лиза органических кислот и их солей. В 1814 г. Я. Берцелиус опубликовал результаты своих работ и показал, что состав кис­лот может быть объяснен с точки зрения атомной теории.„

Я. Берцелиус положил в основу объяснения конституции [[41]](#footnote-41) органических веществ дуалистический принцип (парности) и

я представить сложный атом (молекулу), состоящим из гпротивойоложно заряженных частей (подобно неорганиче- ‘ солям, состоящим из кислот и оснований). При этом он кал, что роль атомов (составляющих неорганические тела) “ганических веществах играют сложные радикалы. Подобно -ам, радикалы могли существовать в свободном состоянии. ,\_;оих предположениях Я. Берцелиус опирался на открытие 'Гей-Люссаком радикала циана CN (как оказалось в даль­нем, представлявшего собой соединение (CN)a).

В некоторых случаях оказалось трудным решить, каким спо- М следует разделить органический сложный атом на две ти, чтобы установить состав радикала. Тем не менее Я. Бер- йус выступал против применения рациональных формул и ько в дальнейшем стал ими пользоваться! Органический ради­ол, по его мнению, заряжен положительно и в сложном атоме тда связан с электроотрицательной, частицей, особенно ^абсолютно электроотрицательным кислородом. Поэтому все 'слородсодержащие органические вещества рассматривались как оксиды сложных радикалов. .

Формирование таких представлений о сложных радикалах "6 связано и с исследованиями К. Бертолле и Ж. Гей-Люссака Составе аммиака. Некоторые ученые полагали, что аммиак при- “лежит к группе оксидов щелочных металлов. Я- Берцелиус святил изучению состава аммиака специальные исследования, -есте с Т. Зеебеком (1770—1831) он получил амальгаму аммо- д (1808). Но при объяснении состава аммиака с позиций ектрохимической теории зашел Настолько далёко, что утверж- л, будто в аммиаке содержится около 50% кислорода. Так как кое утверждение не могло быть подтверждено анализом, Берцелиус прибегнул к еще большей фантазии, утверждая, что “от не может рассматриваться как простое тело, а представляет бой оксид неизвестного элемента — «нитрикум». Только в 33 г. на основе работ Ф. Митчерлиха Я- Берцелиус пришел теории аммония — сложного радикала, играющего в соедине­ниях роль металла. Это представление соответствовало его :ктрохимической теории.

ТЕОРИЯ ЭТЕРИНА

■ В 1815 г. Ж- Гей-Люссак йашел, что в' синильной кислоте „Дцород соединен с группой атомов, состоящей из углерода и ~ота, которую он назвал цианогеном. Далее он установил, что коголь состоит из одного объема маслородного газа (этиле­на) и двух объемов водяных паров, а серный эфир — из двух объемов маслородного газа и одного объема водяных паров.

В 1828 г. Ж- Дюма и П. Буллей исследовали состав спирта, эфира и хлорэтана и на основе полученных данных высказали утверждение, что этилен представляет собой основание, способ­ное давать различные солеобразные соединения, подобно аммиа­ку. Я- Берцелиус принял эту идею и назвал этилен (двууглеро­дистый водород) этерином, обозначив его символом Е.

Ж. Дюма и П. Буллей сравнили соответствующие соединения этерина и аммиака и нашли сходство соединений обоих веществ с водой, хлороводородом и органическими кислотами. Они утверждали, что этерин играет в соединениях роль сильной щелочи.

Теория этерина, хотя и была признана Я. Берцелиусом, но просуществовала недолго и была заменена более соответст­вующей электрохимической теории — старой теорией ради­калов.

СТАРАЯ ТЕОРИЯ РАДИКАЛОВ

Дальнейшее развитие представлений о сложных радикалах как составных частях органических веществ тесно связано с име­нами немецких химиков Ю. Либиха и Ф. Вёлера.

Иоганн Юстус Либих родился в 1803 г. в Дармштадте. Он познакомился с простейшими химическими операциями в детстве и увлекся приготовлением взрывчатых веществ. В результате случайного взрыва одного из таких веществ в ранце он был исключен из гимназии. В семнадцатилетнем возрасте он посту­пил в Берлинский университет, но вскоре перешел в Эрланген- ский университет. Первую научную работу, посвященную грему­чему серебру, Ю. Либих опубликовал еще в студенческие годы (1822). С осени того же года он работал в Париже в лаборато­рии Л. Воклена и здесь познакомился с Ж. Гей-Люссаком, Л. Те- наром, М. Шеврелем и другими видными химиками.

В 1824 г. Ю. Либих был назначен профессором химии в Гис­сенский университет и организовал здесь химическую лаборато­рию для начинающих ученых, вскоре получившую широкую известность. В Гиссене возникла многочисленная школа химиков- органиков. В 1826 г. Ю. Либих познакомился с Ф. Вёлером. Это знакомство перешло в длительную дружбу и тесное научное сотрудничество.

В Гиссенской лаборатории были выполнены значительные исследования по экспериментальной и теоретической органиче­ской химии. В связи с этим Ю. Либих приобрел высокий автори­тет и руководящее положение среди химиков. В 1840 г. он стал издавать журнал «Анналы химии и фармации» («Анналы Либиха»).

Ю. Либих широко известен и своей научно-литературной деятельностью. В 1840 г. вышла его книга «Химия в приложении

|льскому хозяйству и физиологии», в которой по-новому осве- яся вопрос о питании растений и минеральных удобрениях '. панической химии Ю. Либих посвятил трехтомный курс «Очер- Органической химии» (1841—1844). Широко известны также «Письма о химии»[[42]](#footnote-42).

В конце 40-х гг. из-за переутомления Ю. Либих отказался исследований и руководства работами молодых ученых, 'скоре он перешел в Мюнхенский университет с условием осво- ждения от лекций.

Фридрих Вёлер (1800—1882) учился в Марбургском и Гей­дельбергском университетах и в 1823 г. получил степень доктора едицины. Под влиянием Л. Гмелина (.1788—1853) он заинте- есовался химией и в течение года (1823) работал у Я. Берце- яуса, главным образом над солями циановой кислоты. Затем Вёлер был учителем Берлинской ремесленной школы, выпол- дв здесь работу о циановокислом серебре, приведшую его к зна­комству и дружбе с Ю. Либихом. В 1827 г. Ф. Вёлер открыл особ получения металлического алюминия, а в следующем году доучил искусственную мочевину.

С 1836 г. он стал профессором химии и фармации в Геттин- нтском университете, руководя здесь занятиями студентов и ачинающих ученых из разных стран.

Старая теория радикалов возникла в результате появления атьи Ю. Либиха и Ф. Вёлера «Исследование о радикале бен- йной кислоты» (1832). Изучая горькоминдальное масло, уче- ые нашли, что при его окислении образуется бензойная слота, формулу которой они изображали 14С+ЮН + ЗО (точ- е, это ангидрид бензойной кислоты). Оказалось, что горько- индальное масло представляет собой соединение состава 14С+ЮН + 20)+2Н (бензойный альдегид). Были получены роизводные этого вещества — хлорид, сульфат, цианат и бенз- мид. Ю. Либих и Ф. Вёлер пришли к выводу, что во все іти соединения в неизменном виде входит группа атомов .4С-Н0Н + 2О (по современному обозначению, 2(C6HsCO), кото­рая представляет сложный радикал, получивший название бензоил».

ь Тем самым представления Я. Бенцелиуса о составе органи- іеских соединений из радикалов — органических атомов — по­чили подтверждение. Не мудрено, что Я. Берцелиус с востор- \*1Г°м встретил сообщение об открытии нового радикала. Однако коре он резко изменил свое отношение к бензоилу, так как он -Додержал кислород (абсолютно электроотрицательный элемент) Щл потому не мог быть заряжен положительно, как этого требо- £\*ала электрохимическая теория. В 1833 г. Я.'Берцелиус выска­

зал мнение, что бензоил является составным радикалом и должен рассматриваться как окисел радикала 14С+10Н.

Э. Митчерлих, начавший в 1833 г. исследование о бензоле (называвшемся тогда бензином) также выступил против теории бензоила. Его возражения были основаны на факте, что при на­гревании бензойной кислоты с едкой известью из смеси отгоня­ется маслообразный продукт, идентичный полученному в 1825 г. М. Фарадеем (1791—1867) бикарбюрированному водороду (бен­золу). Э. Митчерлих нашел, что бензин состоит из трех объемов паров углерода и трех объемов водорода. Он получил также и некоторые производные бензина — нитробензид (нитробензол), азобензид (азобензол), хлорбензиды (хлорбензолы) и др. Э. Мит­черлих высказал мнение, что бензойная кислота представляет собой соединение бензина с угольной кислотой. Но это мнение вызвало такие резкие протесты Ю. Либиха и Я. Берцелиуса, что Митчерлих принужден был от него отказаться.

Открытие радикала бензойной кислоты, казалось, наглядно подтверждало идею, что сложные радикалы представляют собой составные части органических соединений и играют роль атомов в неорганических веществах. Интерес к теории радикалов возрос, и возникли попытки установить генетическую связь между раз­личными соединениями, такими, например, как спирт и эфир.

В 1833 г. Я- Берцелиус выступил со статьей «О конституции органических соединений», в которой отвергал этериновые фор­мулы спирта и эфира (Е + 2Н2О и Е+НгО). На основе своей электрохимической теории он утверждал, что спирт и эфир представляют собой окислы сложного радикала, а именно эфир имеет состав С4Ню + 0 или (СгНб^О, а спирт С4Н12 + 2О. За радикал спирта была принята группа СгНб, в то время как ради­кал эфира изображали С2Н5.

В 1834 г. появилась статья Ю. Либиха «О конституции эфиров и их соединений». В этой статье он поддержал точку зрения Я. Берцелиуса и ввел для радикала С4Ню название «этил», но он считал невероятным существование радикала СгНе и выска­зал мнение,,что как спирт, так и эфир должны содержать один и тот же радикал — этил. Я. Берцелиус, стремившийся рассмат­ривать органические вещества с точки зрения электрохимической теории, получил наконец подтверждение своих взглядов и рас­пространил электрохимическую теорию на органические соеди­нения.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ РАДИКАЛОВ

Таким образом, на основе электрохимической теории было установлено общее сходство между неорганическими и органи­ческими веществами. Атомам в неорганических соединениях соответствовали радикалы органических веществ. Ю. Либих назвал органическую химию химией сложных радикалов. В связи

перед исследователями возникла задача расширить число ческих атомов, т. е. сложных радикалов.

1840 г. был открыт еще один радикал. Р. Бунзен получил яковое соединение, которому он придал формулу C4HeAs, іую с формулой спирта С4НбО(С=6). Новое соединение ал алкарсином (алкоголь + мышьяк). Оказалось, что оно .о окисляется и присоединяет к себе хлор и другие элементы. “\*м образом, был открыт новый сложный радикал, названный " Берцелиусом какодилом (дурнопахнущий, греч.). Формула пикала была уточнена, он оказался диметиларсином. Р. Бун-' \*\* полагал, что он получил новый радикал. Попытки получения „ббдных радикалов делались й после открытия какодила. 1848 г. Э. Франкланд и Г. Кольбе сообщали, что им удалось ■делить свободные метил и этил. Вскоре, однако, стало очевид- что речь шла об этане и бутане.

Почти одновременно с открытием Р. Бунзена Ю. Либих .общил еще об одном радикале. Он поручил своему ученику і Реньо исследовать присоединение к этилену хлрра. А. Реньо ямым присоединением получил «жидкость голландских хими- в» С2Н4СІ2, которая при действии щелочи превращалась в единение С2Н3СІ (он писал QHsCb). Так как это вещество ьзя было считать производным этерина, то А. Реньо принял, юно содержит особый радикал С4Н6, содержащийся в альде- е и уксусной кислоте. Ю. Либих назвал новый радикал ацети- м и обозначил его.символом Ас.

^ Сторонникам теории радикалов не удалось установить соот- ічпвие радикалов органических соединений атомам в неор- Яических телах. Представление о существовании радикалов в бодном состоянии так и осталось недоказанной гипотезой. л, этому, уже к концу 30-х гг. многим стала казаться сомнитель- и сама теория радикалов. Одновременно все больше сомне- ; вызывала и электрохимическая теория М. Берцелиуса, слу­жащая главной опорой теории радикалов.

ГЛАВА XII.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ БОРЬБА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В СЕРЕДИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

ТЕОРИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

, В 30-х гг. XIX в. на смену теории радикалов пришла теория “:ещения. Основателем этой теории был Ж. Дюма. Многочис- /ные факты замещения одних атомов другими (например, во- фода на хлор) в органических соединениях были известны и > Ж. Дюма. Но в период господства электрохимической теории ірцелиуса им не придавали значения.

**ДЦ dr аг Дюма (180Ѳ- 1884) с детских лет работал в аптеках. Будучи учеником одной из женевских аптек, он заинтересовался химиеТг, стал посе­щать университет и начал исследова­ния. Уже в 1818 г. он независимо от Я. Берцелиуса установил, что содержа­ние воды в кристаллогидратах подчи­няется закону постоянных пропорций. Вскоре он получил известность, пред­ложив рецепт йодной настойки. В те же годы совместно с врачом Ж- Прево (1790—1850) занимался проблемами физиологической химии, установив, в частности, роль почек в организме. В 1823 г. он переехал в Париж, где стал ассистентом у JI. Тенара в Политехни­ческой школе Здесь он разработал свой известный метод определения плотно­сти паров летучих веществ и использо­вал его при определениях атомных масс.**

**Вместе со своим ассистентом П. Бул-**

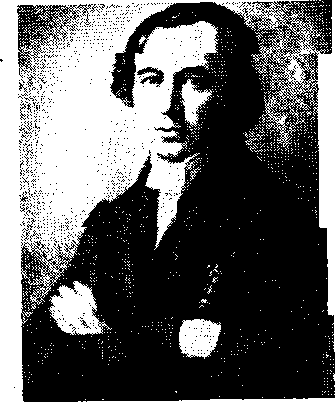
**■ г Л /іопп іяял\ ле (1806—1835) ж. Дюма предпринял**

**Жсш Батист Дюма (1800 1884)** **исследование состава эфиров и спир­**

**тов, результатом которого было возник­новение теории этерина. В 1834 г. Ж Дома открыл явление металепсии и раз­работал теорию замещения. Начиная с 30-х гг. он вел напряженную препода­вательскую деятельность в нескольких учебных заведениях Парижа и зани­мался научно-литературной деятельностью. В 1836 г. появилась его известная книга «Уроки химической философии». После революции 1848 г. Ж- Дюма за­нимал высокие правительственные посты. В этот период проявилось его высо­комерное отношение к некоторым прогрессивным химикам, особенно к Ш. Же­рару и О. Лорану.**

В 1833 г. Ж. Дюма исследовал действие хлора на органи­ческие соединения. Он пришел к выводу, что при взаимодейст­вии хлора с терпентинным маслом[[43]](#footnote-43) водород в составе этого вещества замещается равным объемом хлора. Воздействуя хло­ром на спирт, он получил хлораль (хлор + алкоголь), а затем и хлороформ при обработке хлораля щелочью, Оба вещества были обнаружены за два года перед этим Ю. Либихом, не обра­тившим на них внимания. Наконец, при хлорировании уксусной кислоты он выделил моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты. Все эти процессы Ж- Дюма объединил общим названием «металеп- сия» (замещение, греч.) и сформулировал правила, которые и легли в основу теории замещения. Эта теория вызвала много споров, поскольку она противоречила господствовавшей тогда электрохимической теории Я- Берцелиуса. Действительно, поло­жительно заряженный водород, как оказалось, мог замещаться

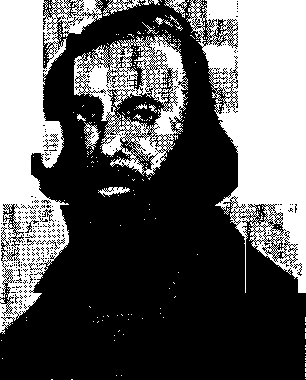
гроотрицательным хлором. Новые воззрения Ж. Дюма при- к себе внимание многих химиков, особенно Е. Пелиго 1—1890), Ф. И. Малагути (1802—1878), А. Реньо и осо- яо О. Л орана. В течение нескольких лет было значительно іирено число примеров реакций замещения.



**Огюст Лоран (1807—1853) был горным инженером. Будучи с 1831 г. ассис- мітом Ж. Дюма, он серьезно изучил органическую химию и начал самостоя- рльные исследования. Однако он скоро разошелся с Ж. Дюма и несколько let- работал в промышленности. В 1837 г. он получил степень доктора и в сле­дующем году стал профессором химии в Бордо, получая здесь недостаточное і ля жизни содержание.**

**В 1843 г. О. Лоран познакомился с Ш. Жераром, вскоре это знакомство Переросло в тесную дружбу. Оба ученых как бы дополняли друг друга и в ^Исследованиях, и в научно-литературной деятельности. Им вместе пришлось j, -Нести тяжелую борьбу с авторитетными учеными за признание своих идей. ‘Дружба двух ученых продолжалась около 10 лет. Болезнь О. Лорана быстро [.прогрессировала В 1852 г он начал работать над курсом химии «Метод хи- ^.мии». Заканчивать эту книгу ему пришлось тяжелобольным.**

Первые исследования О. Лорана были посвящены'реакциям Щ ^замещения. В результате этих работ он дополнил правила заме­щения Ж. Дюма, указав, что одним из продуктов замещения ;додорода в соединениях хлором и бромом является хлороводо- |,род или бромсв одо род О. Лэран показал также, что азотная Щкислота должна быть включена в число веществ, замещающих- рводород в соединениях, а также отметил, наконец, что при заме­щении водорода хлором он играет ту же роль, какую играл Р водород в первоначальном соединении.



Эти новые воззрения подверглись резкой, критике со стороны "Я, Берцелиуса, Ю. Либиха и Ж. Дюма. Недовольство Ж. Дю- ^ма связано с тем, что О. Лоран «приписывал себе заслугу в соз­идании теории замещения. Я.Бер­целиус, критикуя новые взгляды,

Ірекрасно сознавал опасность еории замещения для электро­химической теории, выступил с ^утверждением, что взгляды Ю. Лорана антинаучны. О. Лоран

Настойчиво продолжал иссле- I

„Дования и выступил с тезисами >\*диссертации на степень доктора,

|:В которых была сформулирована теория ядер, представляющая развитие теории замещения. В 'т>кончательном виде, однако,тео­рия ядер была изложена в книге ;.0. Лорана «Метод химии»1.

***Огюст Лоран (1807*—*1853)* 107**

**\_ 1 Laurent, A. Methode de chi- пііе. Paris, 1854.**



ТЕОРИЯ ЯДЕР ЛОРАНА

Теория ядер О. Лорана представляет собой несколько пра­вил, касающихся законов образования органических соединений из элементарных атомов. О. Лоран констатировал, что атомы, образующие такие соединения, следуют простому правилу (по­добному закону Ж. Гей-Люссака при взаимодействии газов). В углеводородах отношения между числом атомов углерода и водорода могут быть различными, например 1:2, 1: 3, 2:3, 2:5, но простыми. Основное правило О. Лорана такое: «Все органи­ческие соединения происходят из углеводородного фундамен­тального радикала, который часто уже не существует в этих соединениях, но представлены в них производными радикалами, содержащими в себе столько же эквивалентов, как и первый радикал»[[44]](#footnote-44).

Под названием «радикал» здесь имеется в виду совсем иное по сравнению с тем, что понимали под радикалом сторонники теории радикалов. Желая особо подчеркнуть это, О. Лоран стал употреблять вместо термина «радикал» термин «ядро». Ядро О. Лорана не представляло уже органического атома, как ради­калы Ю. Либиха и Я- Берцелиуса, неразрывно связанные с электрохимической теорией. Они изменчивы — фундаменталь­ные ядра могут путем замещения водорода, например галоге­нами, превращаться в новые ядра (с меньшим содержанием во­дорода). Помимо замещения, О. Лоран допускал и присоедине­ние к ядрам различных атомов. Так, этилен присоединяет к себе хлор и бром, а также и кислород. Теория ядер была положена в основу классификации органических соединений по конститу­ции их ядер. Он пытался представить ядра в виде геометриче­ских фигур (призм, кубов) для наглядного объяснения перехода фундаментальных ядер в производные. Эта теория оказалась промежуточным звеном в развитии представлений о конституции тел. Она была положена в основу учения о типах органических веществ, ознаменовавшего дальнейшее развитие представлений 'о конституции.

СТАРАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ

Экспериментальная разработка различных вопросов органи­ческой химии привела к установлению новых фактов, требовав­ших объяснений и обобщений. В 1839 г. Ж. Дюма получил три- хлоруксусную кислоту при действии сухого хлора на ледяную кислоту на солнечном свету и установил, что эта кислота почти не обнаруживает изменений в свойствах по сравнению с исход­ной. Обобщая эти данные, Ж. Дюма подтвердил, что замещение водорода галогенами и кислородом происходит эквивалент на эквивалент и что свойства продуктов данной реакции фактиче-

**Цит. по кн.: D е 1 а с г е М. Histoire de la chimie. Paris, 1920, pp. 412—413.**

не отличаются от СВОЙСТВ\ИСХОДНЫХ веществ". Эти выводы ЛИ лишь повторением правил, замещения О. Лорана. Под- “рждая эти правила, Ж. Дюма заметил, что исходные вещества продукты замещения можно сравнй^ъ с изоморфными кристал­ами. Вместе с тем он категорически заявил, что наблюдаемые ім факты противоречат электрохимической теории. Главное в иобщении Ж- Дюма состояло во введений нового приятия о ти- ‘ х: «В органической химии существуют Определенные типы ^'“единений, которые сохраняются даже в том случае, когда .содержащийся в них водород замещается равным рбъемом хло- .ра, брома или иода»1. Расширив теорию замещения, он транс­формировал ее в теорию типов.

Выводы Ж Дюма о типах соединений казались вполне убе­дительными. Тем не менее его взгляды подверг критике прежде .всего Я. Берцелиус, а О. Лоран выступил с настоятельной пре­тензией на приоритет создания новой теории. Возражая Ж- Дюма, Я. Берцелиус утверждал, что конституцию трихлор- ^уксусной кислоты возможно установить лишь на основе теории радикалов. По его мнению, эта кислота не имеет ничего общего с уксусной, так как их физические свойства различны. Тогда Ж. Дюма объяснил, что речь идет не о внешних свойствах, а а химическом поведении обеих кислот.

В своих взглядах на явления замещения Ж. Дюма пошел -значительно дальше О. Лорана. Он указывал, что в органических соединениях можно" последовательно вытеснить все элементы и заместить их другими[[45]](#footnote-45).

Ж. Дюма различал два вида типов соединений: химические и механические (молекулярные). К\*одному и тому же химиче­скому типу он относил вещества, содержащие одинаковое число атомов, соответственно соединенных между собой и обладаю­щих одинаковыми химическими свойствами. Так, уксусная и хлоруксусная кислоты принадлежат к одному типу, хлороформ, -бромоформ и йодоформ — к другому. Понятие «механический (молекулярный) тип» было развито особенно А. Реньо[[46]](#footnote-46). Оно объединяло вещества, состоящие из одинакового числа атомов,

/

но относящиеся к различным химическим типам. К Механиче­скому типу он относил, наприме]?, следующие соединения:

С2Н2Нв метан

С2ОНв метиловый эфир

С2Н20з муравьиная кислота

С2Н2С1б хлороформ и т. д.

Такие соединения Ж. Дюма объединил общим названием «естественная фамилия» (семья).

Новые экспериментально установленные факты все более и более сводили на нет попытки Я- Берцелиуса спасти электро­химическую теорию. В 1842 г. Л. А. Мельзен (1814—1886) — ученик Ю. Либиха, работавший затем ассистентом у Ж. Дюма, действием амальгамы калия на трихлоруксусную кислоту вновь получил уксусную кислоту. В 1845 г. А. Гофман выделил галоид- замещенные продукты анилина, установив, что они, как и сам анилин, обладают основными свойствами. Эти новые данные подтверждали, что характер продуктов замещения определяется положением атомов в соединениях. В связи с этим выступления Я. Берцелиуса в защиту электрохимической теории все чаще и чаще стали игнорировать.

ТЕОРИЯ МНОГООСЧОВНЫХ КИСЛОТ Ю. ЛИБИХА

Я. Берцелиус с самого начала своей деятельности был сторон­ником кислородной теории кислот А. Лавуазье. Поэтому он ока­зался противником признания хлора элементом. Но после уста­новления Г. Дэви элементарной природы хлора он должен был согласиться с фактом существования бескислородных кислот и дал им особое название «гидрациды». Только лишь в 1820 г. он признал хлор и иод элементами, а в 1825 г. подтвердил способ­ность этих элементов образовывать бескислородные кислоты, присвоив им общее название «галогены».

В 1815 г. Г. Дэви, а вслед за ним П. Дюлонг пытались создать водородную теорию кислот, но недостаточно убедительно обосно­вали свои взгляды. По мере того как возрастал авторитет элек­трохимической теории Я- Берцелиуса, идеи Г. Дэви и П. Дюлонга постепенно забывали. Но в соответствии с электрохимическими представлениями Я. Берцелиус продолжал изображать кислоты как оксиды кислотообразующих элементов.

В то время не было понятия «основность кислот». Все кисло­ты считали одноосновными, это приводило к путанице в написа­нии формул, например, сульфаты калия и кальция изображали формулами КО + БОз и CaO + S03. Коренные изменения в пред­ставлении об основности кислот внес Т. Грэм Г

**1 Томас Грэм (Graham) (1805—1869) по окончании Эдинбургского .уни­верситета занимался химией и математикой, с 1830 г. стал профессором в Глазго, а с 1837 г. —• профессором Лондонского университетского колледжа и**

\

До этого ученого были известны два фосфата натрия: обыч- ый фосфат ЫагНРО^, дающиіі желтый осадок при действии нитрата серебра, и иирофосфат ^а4Р207, образующий с нитра­том серебра белый осадок. При изображении состава этих солей (по Берцелиусу) можно было принять обе соли как изомерные соединения. Т. Грэм нашел, что, если н&гревать обычный фосфат, который изображали формулой POs-21S(aO-25HO, он теряет почти всю воду. При дальнейшем повышегіии температуры пол­ностью теряется вода и соль переходит в пйрофосфат. Т. Грэм пришел к выводу, что разница между обеими солями заключа­ется в одной частице воды, которая превращается в пар при сильном нагревании, поэтому не может считаться кристаллиза­ционной. Затем Т. Грэм приготовил и другие фосфаты и нашел, что существуют кислые и двойные соли ортофосфорной кислоты, которая может присоединить к себе три основания. То же самое наблюдается и для мышьяковой кислоты.

Различие между фосфорными кислотами, по Т. Грэму, состоит лишь в числе частиц воды, связанных с кислотным оксидом. Т. Грэм считал, что кислота представляет собой соединение кислотного оксида с водой, которая играет роль как бы основа­ния (основная вода). Образование солей состоит в замещении основной воды металлическими оксидами (основаниями). Фор­мулы фосфорных кислот, по Грэму:

Ортофосфорная кислота Р205-ЗН20 Н3РО4

Пирофосфорная кислота Р205-2Н20 Н4Р2О7

Метафосфорная кислота Р205-Н20 НР03

На примере фосфорных кислот Т. Грэм опроверг традиционное мнение об одноосновности кислот. Представления его оказались исходными и для пересмотра соответствующих отношений в органических кислотах и солях. В 1838 г. Ю. Либих провел иссле­дование многих органических кислот и пришел к выводу, что лимонная кислота должна считаться трехосновной, а винная — двухосновной. Основанием для такого заключения послужило то обстоятельство, что эти кислоты давали не только кислые, но и двойные соли, например тартрат калия-натрия (сегнетова соль)[[47]](#footnote-47). В связи с установлением многоосновности ряда органи­ческих кислот Ю. Либих вернулся к представлениям Г. Дэви и П. Дюлонга (совершенно забытым) о водородных кислотах и стал изображать их формулами, в которых особенно подчер­кивалась роль кислотообразующего водорода. Так, вместо ста-



рого дуалистического изображение серной кислоты SCVHjO он стал писать SO4H2.

Далее Ю. Либих утверждал-, что органические кислоты пред­ставляют собой такие же водородные кислоты, как и неоргани­ческие (бескислородные кислоты). Основность их определяется только количеством атомов водорода, способных заместиться на металл. Новые взгляды на кислоты и на образование солей вызвали резкую полемику между Ю. Либихом и Ж. Дюма, с одной стороны[[48]](#footnote-48), и Я. Берцелиусом — с другой. Я. Берцелиус, в частности, возражал против утверждения о трехосновное™ ли­монной кислоты, заявляя, что он не признает точки зрения, отме­няющей старые теории и твердо установленные Законы. Но эти доводы оказались неубедительными. Ю. Либих по этому поводу писал в частном письме Ф. Вёлеру: «Берцелиус дремал, когда мы работали. Когда же' из его рук выскользнули вожжи, он за­беспокоился... Грустно смотреть, как постепенно потухает ожив­ляющий огонь. Почему он не уходит и не предоставляет арену тем, кто еще может что-нибудь сделать?»[[49]](#footnote-49)

***ГЛАВА XIII.***

РАЗВИТИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ И СЕРЕДИНЕ XIX СТОЛЕТИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В ПЕРВЫЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ XIX в.

В первые десятилетия XIX в. в условиях химико-аналити­ческого периода развития химии быстро совершенствовались методы качественного анализа. С начала XIX в. появились мно­гочисленные руководства по аналитической химии, содержащие описание не только приемов и методов анализа отдельных соеди­нений, но и систематического хода анализа солей, руд и минера­лов. Среди таких руководств были книги В. А. Лампадиуса (1772—1842) «Руководство к химическому анализу минеральных тел» (1801) и Г. Розе[[50]](#footnote-50) «Руководство по аналитической химии». Широкое распространение в середине и во второй половине XIX в. получило руководство К. Фрезениуса[[51]](#footnote-51) «Руководство к

чественному химическому анализу» (1841), переведенное неоднократно изданное на русском языке. В 1862 г. К. Фрезе- иус основал специальный журнал «Zeitschrift fur analytische hemie».

г В первые десятилетия XIX в. основой количественного ана­лиза оставался весовой метод, который совершенствовали в сле­дующих направлениях: обеспечения полноты осаждения, отделе­ния осадков, режима сушки и прокаливания. Важнейшим фак- . тором, обеспечивающим точность анализов, оставалось искус­ство аналитика, его особое чутье, позволявшее выбирать лучший .- режим обработки осадков. Из технических средств весового ана- \* диза важнейшим были аналитические весы. В конце XVIII — в начале XIX в. точные весы изготовляли механики-кустари. Специальное производство аналитических весов началось в 1823 г. В отдельных случаях чувствительность весов доходила до 0,5 мг. Большое значение при анализе имеет фильтровальный .материал. Слово «фильтр» происходит от средневекового felt -(немецкое Filtz обозначает войлок). Алхимики и иатрохимикк ' фильтровали жидкости через войлок, лишь в XVIII в. стали при­менять непроклеенную бумагу. Я. Берцелиус ввел в употребле- ние пропускную бумагу, зольность которой доходила до 0,3%. Беззольная фильтровальная бумага вошла в практику лишь в?

Первые примеры объемных аналитических определений отно­сятся к концу XVIII в. Титровальный анализ с применением мер­еной посуды, титрованных растворов и индикаторов возник в -.XIX в. Слово «титр» во Франции со времен средневековья обозна­чало пробу металлов и вошло в практику аналитической химии :В первые десятилетия XIX в. Мер ной посудой стали пользоватьс» ,.в начале XIX в.

I Основателем титровального анализа следует считать Ж. Гей- Люссака. Он дал описание метода, ввел некоторые понятия и разработал приемы анализа отдельных элементов, например- .серебра. Крупный вклад в развитие рбъемного анализа внес ,,Ф. Мор. В наши дни известны приборы, приспособления, введен­ные Ф. Мором (зажим, пипетка Мора, соль Мора, весы Мора- й Др.). В учебнике по химико-аналитическому методу титрова­ния Ф. Мора (1855—1856) описаны в систематизированном виде методы и приемы титровального анализа \*.

1 Наряду с развитием классических методов качественного и количественного анализа в первые десятилетия XIX в. были введены в практику органический анализ, электроанализ, газо­вый анализ и различные методы определения физических, констант веществ.

**1 Карл Фридрих Мор (1806—1879) — ученик J1. Гмелина и Г. Розе -— был фармацевтом. Исследования по аналитической химии до 1864 г. он вы­полнил в своей аптеке в Кобленце. С 1864 г. преподавал фармацию и химию в Бонне в качестве доцента, продолжая исследовательскую работу.**

ОТКРЫТИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

t

Изучение солнечного спектра началось с известных работ И. Ньютона (1666), описавшего явление преломления световых лучей при прохождении их через стеклянную призму. И. Ньютон наблюдал полосатые спектры. Более ста лет спустя, в 1814— 1815 гг., Ж. Фраунгофер (1787—1826) открыл линейчатый спектр, пропуская свет, падающий на одну из граней призмы из флинт­гласа через узкую щель. Ж- Фраунгофер обнаружил в солнеч­ном спектре множество линий, обозначил их буквами и устано­вил, что все линии в спектре сохраняют одинаковое относитель­ное положение.

Открытие спектрального анализа принадлежит немецким уче­ным Г. Кирхгоффу[[52]](#footnote-52) и Р. Бунзену[[53]](#footnote-53) и относится к 1859 г. Заслуга этих ученых состоит в установлении связи строения спектра с • веществом, от которого спектр был получен.

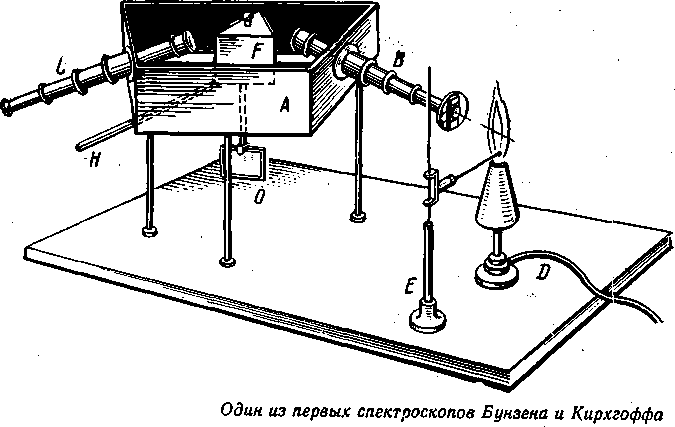
В 1859 г. Р. Бунзен занимался изучением окрашивания пла­мени различными веществами, вносимыми на кончике платино­вой проволоки в пламя горелки, сконструированной им в 1857 г. Пытаясь установить по цвету пламени наличие в пробе калия и натрия, Р. Бунзен рассматривал пламя через светофильтры. Г. Кирхгоффу пришла мысль воспользоваться для оценки цвета пламени спектральным методом Фраунгофера. Оба ученых по­строили примитивный спектроскоп, призма которого была

склеена из трех одинаковых стекол, поставленных ребром на



***Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899)***

стеклянной подставке. Получившийся трехгранный сосуд запол­нили водой. Пользуясь щелевым устройством и оптическим при­способлением, они вносили в пламя горелки испытуемые ве­щества и, получив картину спек­тра, скоро заметили различие линий спектров для разных металлических солей. Через год с помощью такого примитивного спектроскопа было открыто несколько новых элементов. Р. Бунзен, исследуя спектр ми­нерала лепидолита, обнаружил



голубую линию нового металла — цезия. Вскоре был открыт еще один щелочной металл — рубидий.

Новый метод анализа привлек к себе внимание многих уче­ных. Английский ученый У. Крукс в 1861 г. открыл спектральным путем элемент таллий. Этот элемент почти одновременно был обнаружен французским химиком К. О. Лами (1820—1878). В 1863 г. немецкий металлург Ф. Рейх (1799—1883) со своим ассистентом Г. Т. Рихтером (1824—1898) открыли индий. В даль­нейшем путем спектрального анализа были открыты и другие элементы.

АТОМНЫЕ МАССЫ (АТОМНЫЕ ВЕСА) В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Трудности определения точных значений атомных масс в на­чале XIX в. были связаны с тем, что не были известны точные формулы простейших соединений, в частности оксидов метал­лов, на основе которых рассчитывали атомные массы. Именно это и привело к появлению различных систем атомных масс (весов) и эквивалентов.

Многие химики в первой половине XIX в. продолжали поиски новых фактов, позволяющих подтвердить правильность значе­ний атомных масс, полученных на основе анализов простейших соединений. Такими критериями были, в частности, закон П. Дю­лонга и А. Пти, объемный закон Ж. Гей-Люссака, правило изо­морфизма Э. Митчерлиха. Появление гипотезы В. Праута пред­полагало существование лишь одной-единственной «первичной материи» — водорода. Однако уже в 30-х гг. многие химики считали, что все состоит из трех видов «первичной материи» —

водорода, азота и кислорода (истинных элементов А. Лавуазье). Под влиянием этой гипотезы некоторые ученые пытались уста­новить правильные, дельночисленные отношения между атом­ными массами. Но тщательные анализы неизменно приводили к получению атомных масс большинства элементов, отличающихся от целых чисел.

В 1829 г. было опубликовано правило И. Деберейнера[[54]](#footnote-54), согласно которому в тройках (триадах) химически сходных эле­ментов (расставленных в порядке возрастания атомных масс) атомная масса среднего элемента оказалась равной полусумме атомных масс крайних элементов. И. Деберейнер указал ряд таких триад: Li, Na, К; Са, Sr, Ва; S, Se, Те; Mn, Cr, Fe и др.

Поиски триад, подчиняющихся правилу Деберейнера, были предприняты и другими исследователями, в частности JL Гме- линым[[55]](#footnote-55) (автор известного справочного руководства по химии). Л. Гмелин установил ряд групп химически сходных элементов, не только триад, но и тетрад (четверок), пентад (пятерок) и т. д. Все эти группы он допоставил в особой таблице. Вместе с тем многие ученые пытались установить кратность атомных масс 4, 8 и другим числам.

Все такие попытки отыскать закономерные связи между атомными массами оказали лишь незначительное влияние на определения точных значений атомных масс. Между тем сущест­вование различных систем атомных масс в первой половине XIX в. вносило серьезные осложнения в практику химических исследований. В результате путаницы при пользовании этими системами формулы соединений (минеральных и органических) составляли по-разному. Дело доходило до того, что химики не понимали сообщений, публиковавшихся в журналах.

В таких условиях некоторые ученые высказывали сомнения в необходимости и целесообразности принятия в химии самого ' понятия атомного веса (массы) и химической атомистики вооб­ще. Вновь оживились теории о бесконечной делимости материи. В практике расчетов многие предпочитали пользоваться экви­валентами, в частности таблицей эквивалентов Л. Гмелина, относящейся еще к 1827 г.

Сравнивая атомные массы одних и тех же элементов, легко понять, насколько различными должны быть формулы сложных соединений при пользовании разными системами. Помимо основ­ных систем, существовали и другие (промежуточные и смешан­ные). Так, некоторые химики, пользуясь эквивалентами Л. Гме-

Значения атомных масс (атомных весов) химических элементов в различных системах

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Гмелин  (1827) | Дюма  (1828) | Берцелиус  (1835) | Жерар  (1843) | Берцелиус  (1845) |
| н | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Li | 8 | 20,4 | 12,9 | 7 | 13 |
| Be | 18 | 53,1 | 53 | — | — |
| В | 16 | 10,9 | 218 | 11 | 22 |
| С | 6 | 6 | 12,3 | 12 . | 12 |
| N | 14 | 14,2 | 14,2 | 14 | 14 |
| О | 8 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Na | 23,3 | 46,6 | 46 | 23 | 46 |
| Mg | 12 | 25,2 | 25,4 | 12 | 25 |
| A1 | 9 | 27,4 | 27,4 | 13,5 , | 27,4 |
| Si | 7,4 | 148 | 44. | — | 44,5 |
| P | 16 | 31,4 | 31,4 | 31 | 31 |
| S | 16 | 32 | 32,2 | 32 | 32 |
| К | 39,2 | 78 | 78,5 | 39 | 78 |
| Ca | 20,5 | 40 | 41 | 20 | 40 |
| Fe | 28 | 542 | 54 | 28 | 56 |
| Cu | 32 | 633 | 63 | 31,5 | 63 |
| Zn | 32,2 | 64,4 | 65 | 33 | 65 |
| Sr | 44 | 87,6 | 88 | 44. | 875 |
| Ag | 108 | 216 | 217 | 108 | 217 |
| . J | 32,2 | 64,4 | 128 | 129 | 128,5 |
| Ba | 68,6 | 137,2 | 137 | 688 | 137 |
| Hg | 101 | 101,3 | 203 | 100 | . 200 |

лина, писали формулы с учетом одинаковых объемных отноше­ний веществ. В начале 50-х гг. уже применялись предложенные Ш. Жераром и О. Лораном понятия «атом», «молекула», «экви­валент». Этими понятиями и вытекающими из них исправлен­ными атомными массами некоторые молодые химики даже поль­зовались. Наряду с этим ученые старого поколения придерж и- вались представлений, принятых в науке еще в 30-х гг. XIX в. Очевидно, что время для решительных шагов по упорядочению теоретических основ химии и устранению путаницы, в атомных массах (и эквивалентах) еще не наступило.

***ГЛАВА XIV.***

ХИМИЯ В РОССИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ

XIX СТОЛЕТИЯ

ХИМИЯ В РОССИИ В ПЕРВЫЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ XIX в.

В первые десятилетия XIX в. во многих странах Западной Европы наблюдался быстрый прогресс химии. В России в этот период химия делала лишь первые шаги. Главным направлением исследований была органическая химия.



Непосредственную причину такого положения следует искать прежде всего в том, что царское правительство считало разви­тие естествознания в стране не просто излишней роскошью, но вредным делом, ведущим к развитию свободомыслия и к подрыву устоев религиозных верований и самодержавия.

На рубеже XVIII и XIX вв. существовал единственный в стране Московский университет (основанный в 1755 г.). В начале XIX в. в связи с острой потребностью в подготовке образованных чиновников для государственного аппарата было открыто не­сколько новых университетов и других высших учебных заведений.

В Московском университете профессором химии был Ф. Рейсс (1778—1852) —доктор медицины, приват-доцент всеобщей меди­цинской химии Геттингенского университета. В 1812 г. лабора­тория химии оказалась разрушенной, ее восстановили в 1820 г. Только в 1838 г. по инициативе профессора химии Р. Геймана в университете была построена и оборудована обширная по тем временам химическая лаборатория. После отставки его в 1854 г. профессор химии Н. Э. Лясковский (1816—1871), хотя и прак­тиковался у Ю. Либиха в Гиссене, не внес каких-либо улучшений в преподавание и в исследовательскую работу. Начало система­тических исследований по химии в Московском университете относится к 1873 г., когда кафедру химии занял В. В. Марков- ников.

В этот период следует отметить Ф. И. Гизе (1781 —1821) — профессора Харьковского университета (1804—1814), перешед­шего затем в Дерптский университет. Он опубликовал обстоя­тельный пятитомный курс химии «Всеобщая химия для учащих и учащихся» (1813—1817).

В Вильнюсском университете Енджей Снядецкий (1768— 1838) издал двухтомный учебник химии на польском языке (1800). Он занимался анализами уральской платины и сообщил в 1818 г. об открытии элемента вестия, представлявшего собой, возможно, нечистый рутений. Учениками Е. Снядецкого были Р. Г. Гейман и И. Фонберг.

В Дерптско-Юрьевском (Тартуском) университете первым профессором химии был А. И. Шерер (1771—1824), получивший образование в Иенском университете. Он известен химико-анали­тическими и химико-фармацевтическими исследованиями, а так­же как автор некоторых журналов, изданных на немецком языке. С 1804 г. А. Шерер работал в Петербурге и основал здесь Фармацевтическое общество. Преемником А. Шерера в Дерпте был Д. И. Гриндель (1776—1836), также окончивший Иенский университет. Таким образом, кафедрой химии в Дерпте руково­дили в начале XIX в. представители немецких школ. Эта тради­ция продолжалась и в дальнейшем. С 1823 по 1828 г. профессо­ром химии здесь был Г. В. Озанн (1797—1866), известный своими исследованиями платиновых металлов, затем К. X. Гёбель (1794—1851), занимавшийся главным образом вопросами техни­ческой химии. В дальнейшем кафедрой химии в Дерпте заведо­вал К- Э. Шмидт (1822—1894).

В Киевском университете с 1834 г. первым профессором хи­мии был С. Ф. Зенкевич, не имевший достаточной подготовки для преподавания. С 1840 г. на его место был назначен И. М. Фонберг (1801 —1891), опубликовавший несколько иссле­дований (на польском языке). После него непродолжительное время курс химии в университете вели Д. И. Абашев (1829— 1880) и И. А. Тютчев (1834—1893). А с 1864 г. в Киевском университете стал преподавать известный русский ученый П. П. Алексеев.

В Петербургском университете с 1838 г. начал свою деятель­ность один из выдающихся русских химиков — А. А. Воскре­сенский.

**Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880) по окончании Физико- математического факультета Главного педагогического института был коман­дирован за границу для усовершенствования своих знаний и работал у Ю. Ли­биха в Гиссене. В конце 1838 г. он вернулся в Петербург и был назначен адъюнктом университета. В следующем году он получил степень доктора за исследование «Рассуждение о хинной кислоте и открытом в ней новом теле- хиноиле». В 1843 г. А. А. Воскресенский стал профессором химии и занимал административные должности, с 1863 г. был ректором университета, а в сле­дующем году его избрали членом-корреспондентом Академии наук.**

**А. А. Воскресенский воспитал целую плеяду русских химиков, среди них был Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов, Н. Н. Соколов, А. Н. Энгельгардт, Н. А. Меншуткин, П. П. Алексеев, Л. Р. Шуляченко и др. Ученики назы­вали его «дедушкой русской химии». Из-за недостатка преподавательских кад­ров в стране он преподавал химию в других учебных заведениях. В 1867 г. его назначили попечителем Харьков­ского учебного округа. В 1875 г.**

**А. А. Воскресенский вышел в отставку и последние годы жизни прожил на ро­дине близ г. Торжка.**

А. А. Воскресенскому принад­лежит несколько крупных иссле­дований. В Гиссене (у Ю. Либи­ха) он изучал реакцию этилена с безводной серной кислотой'. О продукте этой реакции, назван­ном В. Реньо изэтионовой кис­лотой, ученые имели разноречи­вые мнения. А. А. Воскресенский получил чистую изэтионовую кислоту и установил ее свойства, внеся полную ясность в этот воп­рос. Далее он работал над опре­делением состава нафталина, о котором также не было точных Александр Абрамович Воскресенский данных. Исследование свойств (1809—1880)

!' ІІ

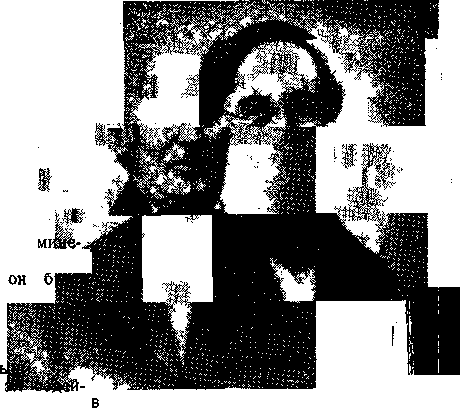
1(1



**. лаус Ші Акаде \***

***Карл К арловичК лаус(1796 —1864)***

121



**крыть в них новый элемент I Деятельность К. І^НРа в Казани , ”**

**продолжалась до 1852 г., когд**ДРІэыл f j J

**б' из фан про ефюром армации Дерпт- gT \***

**В 1864 К К ■ г**

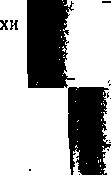
**'стал членом-корреспондента мин наук. ®**

**и других уШГ0 университета**



**лет**

**основным пособием при изучении мии русскими студентами.**



**должность химика на предприятии  
приготовления искусственных**

**, ральных вод. Будучи активным и тя|&Д**

**долюбивым исследователем  
избран адъюнктом Академии наук  
1(38), а затем академиком (1844).**

**С этого времени работал в академи -  
ческой лаборатории и отдал много сил  
7 и энергии развитию науки и пром**

**ленности России. Он оказыв**

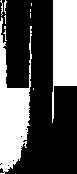
**ствие молодым русским химикам,  
частности Д . И . Менделееву .**

**1 Юлий Федорович (Карл Юлий)  
фщше (1808- Е8 )іа родине в Сак-  
сонии начал свою деятельность с  
должности аптекарского ученика**

**В 1830 г он начал работать у Э Мит-**

**черлиха и по его настоянию поступил  
в . Берлинский университет. Переехав в;**

**Герман Иванович Гесс (1802—1850) 1833 г. в Петербург, занял скромную**



хинной кислоты привело к открытию хиноила (хинона) и к уста-  
новлению правильной формулы хинной кислоты. Позднее  
А. А. Воскресенский проверил действие хлора и щелочей на  
хинон, а также определил состав инулина, извлекаемого из кор-  
ней цикория, и исследовал его реакции (превращение во фрук-  
тозу при гидролизе). Крупной заслугой А. А. Воскресенского  
было подробное изучение выделенного из бобов какао алка-  
лоида, близкого по свойствам к кофеину и названного теобро-  
мином. Он занимался также исследованиями и химико-техни-  
ческого характера. Современником А. А. Воскресенского был  
Ю. Ф. Фрицше'.

В области органической химии он подробно исследовал моче-  
вую кислоту, получил уроксин и мурексид (аллоксантин). Обра-  
батывая индиго концентрированной щелочью, он получил анилин  
(название дано Ю. Ф. Фрицше). Еще ранее при действии на  
индиго разбавленной щелочью выделил антраниловую (о-амино-  
бензойную) кислоту и установил ее различие с анилином.  
В 1839 г. Ю. Ф. Фрицше обнаружил, что продуктами взаимодей-  
ствия индиго с азотной кислотой являются нитрофенолы. Рабо-  
тал Ю. Ф. Фрицше и в области исследования углеводородов.  
Совместно с Д. И. Менделеевым он выделил и изучил инден.

**В первой половине XIX в. в Петербурге работал и другой видный химик —**

**Герман Иванович (Герман Генрих) Гесс (1802—1850). Он прибыл в Россик>  
вместе с семьей в 1805 г. и здесь получил образование, посвятив свою дея-  
тельность своей второй родине. Он учился на медицинском факультете в  
Дерпте и под влиянием Г. Озанна увлекся химией. Некоторое время он  
работал в лаборатории Я. Берцелиуса в Стокгольме (1826—1827). По возвра-  
щении в Россию был врачом, одновре-  
менно исследовал минералы и прини-**

**мал участие в ряде экспедиций. В  
J 1828. был избран адъюнктом акаде-  
\* мин, и по возвращении в Петербург**

**ю научную дея-**

**С 1830 г. І\ И. Гесс стал**

**емиком, заняв одновременно долж-**

**1 профессора Технологического  
преподавал также хи-**

**ІІГлавном педагогическом инсти-**

**туте, в Горном инс**

**тих заведениску К**

**£т учебник химии «Основа**

**той химии» служивший**

Основной заслугой Г. Гесса в области науки следует при-  
знать его термохимические исследования и открытие законов  
термохимии. В связи с идеей, что выделяющаяся при реакциях  
теплота должна подчиняться закону кратных отношений,  
Г. И. Гесс начал исследование тепловых эффектов реакций и в  
,1840 г. открыл известный закон «постоянства сумм тепла». Он  
сформулировал также закон термонейтральности, установив, что  
наиболее сильные основания выделяют при реакциях нейтрали-  
зации наибольшее количество теплоты. Таким образом к сере-  
дине XIX в. в Академии наук и в высших учебных заведениях  
Петербурга стали появляться научные работы по химии.

ЗАРОЖДЕНИЕ КАЗАНСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИКОВ

В первые годы существования Казанского университета пре-  
подавание химии в нем было поставлено неудовлетворительно.  
Только в 30-х гг. была построена химическая лаборатория уни-  
верситета, и с 1837 г. кафедру химии занял К. К. Клаус.

**Карл Карлович Клаус (1796—1864) в детстве потерял родителей и с 14 лет  
стал аптекарским учеником в Петербурге, Упорным трудом он приобрел доста-  
точно широкие знания по химии и фармации и в 1817 г. получил звание апте-‘  
каря. Некоторое время затем работал в Саратове, а с 1821 г. открыл свою  
аптеку в Казани. С 1831 г. он, работая в Дерптц сдал экзамен за университет-  
ский курс и вскоре защитил магистерскую диссертацию; вернувшись в Ка-  
зань, занял здесь кафедру химии.**

**- Еще до его возвращения в Казань совет университета поручил препода-**

**вание химии талантливому ученому-астроному Н. Н. Зинину. Вместе с Зи-  
ниным Клаус принялся за оборудование лаборатории в специально построе ином  
здании. Здесь с 1838 г. К. Клаус на-  
, чал свои исследования. Еще ранее он**

**заинтересовался изучением состава пла-  
тиновых остатков (с монетного двора).**

**П осле тщательного и кропотливого ис-  
. следования ему удалось в 1844 г от  
ий •;\***



Несмотря на то что К. клаус не имел учеников, за исключе­нием А. М. Бутлерова, заслуга его в зарождении Казанской школы химиков несомненна. Тематика его исследований, посвя­щенных изучению природных богатств России, настойчивость, с которой он выполнял эти работы, нашли живой отклик и под­ражание у студентов, занимавшихся естествознанием. Своим открытием рутения К- Клаус впервые привлек внимание ученого мира Европы к далекой и почти неизвестной Казани.

В дальнейшем Казанская химическая лаборатория получила еще более широкую известность благодаря деятельности плеяды выдающихся химиков-органиков, составивших Казанску'ю хими­ческую школу. Первое место среди них принадлежит Н. Н. Зи­нину.

**Николай Николаевич Зинин (1812—1880) родился в Закавказье. Потеряв в детстве родителей, оы воспитывался у дяди в Саратове и здесь окончил гим­назию. В 1830 г. он поступил на математическое отделение философского фа­культета Казанского университета. Благодаря своим выдающимся способнос­тям по окончании университета Н. Зинин был оставлен при нем в качестве преподавателя механики, математики и астрономии. В 1835 г. в связи с отсут­ствием й Казани преподавателя химии ему было поручено чтение «чистой химии». В следующем году он защитил магистерскую диссертацию но химии и вскоре был командирован «для усовершенствования в науках» за границу на два года. Большую часть этого времени Н. Зинин посвятил исследованиям - в Гиссенской лаборатории Ю. Либиха.В 1841 г.он вернулся в Казань и вскоре защитил докторскую диссертацию «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому ряду». \_**

**Н. Н. Зинин вскоре был назначен профессором химической технологии (профессором химии был К- К- Клаус), но преподавал химические дисциплины. В 1845 г. его из фали орцин арным профессором химической технология нр**

**видимо, желая посвятить себя целиком > «чистой химии», он перешел в 1847 г. в Медико-хирургическую академию в Петербурге.**

Еще работая в лаборатории - ft\* iJ Л б и гЫа,Н .Зинин выпол

J»P ' нил несколько крупных исс е -л до ™ \*я - ваний В. 1839 г он сообщил о

способе превращения горько­миндального масла в бензоин В •' следующем году появилась рабо­та Н . Н . 3 иниш о продуктах ІГ разложения горькоминдального “масла (бензойного альдегида). Было изучено превращение амиг- ад линв бензальдегид цолуче - ние бензоина окисление бензои- |а в бензоиловую кислоту и т. д.

Эти исследования он обобщил в своей докторской диссерации .

***Николай Николаевич Зинин*** возвРаІйении в Казань

(1812—1880) Н. Н. Зинин не смог продолжать

эту работу, в связи с невозможностью получить горькоминдаль­ное масло. Его внимание привлекли ароматические нитросоеди­нения незадолго перед тем описанные О. Лораном и Э. Митчер- лихом. Изучение превращений этих соединений и привело Н. Н. Зинина к открытию в 1842 г. знаменитой реакции восста­новления нитросоединений в амины. В 1843 г. он описал превра­щение .и-динитробензола в л^-фенилендиамин, а также восста­новление бензоила в дезоксибензоил. Вскоре появилось сообще­ние о новом методе получения бензидина из азобензола, а также азоксибензола из нитробензола.

В Петербурге Н. Н. Зинин вел исследования производных бензойного альдегида, а также продуктов превращения моче­вины. В 60-х гг., когда начался период расцвета химических исследований в России, Н. Н. Зинин стал одной из центральных фигур среди русских ученых. Он содействовал росту молодых русских химиков, в особенности А. М. Бутлерова и Д. И. Мен­делеева. Учеником Н. Н. Зинина в Петербурге был А. П. Боро­дин (1833— 1887), широко известный и как выдающийся химик, и как гениальный композитор .Н .Н .Зинин был первым президен­том Русского химического общества, основанного в 1868 г.

Исследования в области органической химии, начатые Н. Н. Зининым в Казани и в Петербурге, получили развитие в трудах ученых Казанской химической школы (А. М. Бутлерова и его учеников — А. Н. Попова, В. В. Марковникова,. А. М. Зай­цева и др.). Представители Казанской школы химиков вскоре заняли кафедры химии в различных научных центрах .

Такова в кратких чертах картина состояния химии в России в первой половине ХІХлолетия. Втот период проис­ходило постепенное накопление сил для расцвета химии в России

***ГЛАВА XV.***

РЕФОРМЫ ЖЕРАРА И ЛОРАНА.

УНИТАРНАЯ ТЕОРИЯ

Ш. ЖЕРАР И ЕГО «ЭКВИВАЛЕНТЫ»

В начале 40-х гг . электрохимическую теорию Берцелиуса большинство химиков не признавали. Однако вместо нее не было предложено какой-либо другой общей теории. В связи с этим наступил период разочарования, многие ученые стали считать невозможным создание общих предв ании, которые ы йхва- тывали всю химию подобно электрохимической системе В. то же самое время они встречали скептически появление новых науч­ных концепций по отдельным частным вопросам. Поэтому ни одна из них не получала общего признания и быстро сходила со сцены. И все же некоторые из предлагавшихся теорий, как ока-



I

жали вновь наметилось разграбление между обоими'разделами

мии ,что .естественно ,приво,і^В к недоразумениям .А томные ’ ■'!\

массы Я Берцелиуса стали ^Иквергаться сомиени ченьй пользовались эквивалентами в различном значении^ этого поня тия: соединительные веса, равнозначные количества вещества (например, в реакциях замещения)

В обстановке такой путаницы Ш Жерар выступил іі ар..„. ской академии с сообщением «Исследование о химической клас ации органических веществ». В этом докладе был постав- іопрос о величине эквивалентов водорода, углерода и кисло- 'н указал на тот факт, что вода и углеКцслый газ(

.емые при органических реакциях, образуются всегда в і

количестве двух и вообще четного, числа эквивалентов Так . ,

вместо НгО выделяется обычно Н4О2 и т. д. Согласно Ш Же- гм

рару, это объясняется либо ошибками в величине эквивалентов

воды и углекислого газа, либо, что наиболее вероятно ошибкам < в принятых эквивалентах углерода и кислорода.

, . ЩрЩ предложил принять половинные эквиваленты для



I

І



***вль Фредерик іЖерар* (1**

**французский химик, получил**

(еское образование в циге В 1834 г он ра­ке белил в Страсбурге, отцу. В 1836 г. он исследования в вы

**Либиха и.**

**Іся в Страсбург Осенью ,**

**г Ш Жерар отправился в Пари**

**Ж Дюма посйИк лекции в Сорбонне. В 1841 г., получил с Ьоктора, он занял место профессор; і/іоцпелье где работал до 1848 г Зд іерар цаписал и опубликовал две**

**Вкниги: « верганечвск^Ѵ хи**

*Фр^рикж 4«p<mt -юѵ*

**В 1843 г. Ш. Жерар рознакомился с О .Лораном ,и с этого времени нача­лась их исключительно плодотворная совместная работа, прервавшаяся смертью О. Лорана. С 1845 г. Ш. Жерар и О. Лоран издавали обзорный жур­нал «Отчеты о работах по химии» (в противовес «Годичным обзорам по хи­мии» Я. Берцелиуса). В 1848 г. Ш. Жерар снова в Париже, где он принимает участие в революционных выступлениях Он хотел найти здесь подходящее место для работы, но Ж. Дюма всячески противодействовал Ш. Жерару и его другу О. Лорану. Несмотря на неудачи и тяжелое материальное положение, Ш. Жерар продолжал напряженную исследовательскую работу совместно с О. Лораном.**

Идеи Жерара и Лорана о конституции органических соеди­нений подвергались жесточайшей критике, особенно со стороны Я. Берцелиуса, Ю. Либиха и Ж. Дюма. Только после 1855 г. они приобрели некоторую популярность, главным образом среди молодых химиков. Ш. Жерар переехал в Страсбург, заняв здесь кафедру химии. Его материальное и общественное положение улучшилось. Он был избран членом-корреспондентом Парижской академии и Лондонского химического общества.

Деятельность Ш. Жерара неотделима от деятельности О. Ло­рана. Они как-бы дополняли друг друга. «Лоран был силен своим аналитическим гением и способностью классифицировать явления, Ш. Жерар же в высшей степени обладал гением обобщения»

Первые выступления Ш. Жерара по основным проблемам органической химии относятся к началу 40-х гг., когда электро­химическая теория фактически уже потеряла свое значе­ние. Ее применяли только в неорганической химии. В это время

**1 Вурц А (Вюрц). История химических доктрин от Лавуазье до на­стоящего времени. Спб., 1869, с. 41.**

, дальнейшем, соде \* ценные элементы б б - іноб олыйЬе значе-

**Г**’жит теоретическим Жерара и О Лорана

^ических веществ и соответст венно исправфть их ормулы,

а также уточнить атомные массы углерода .кислорода и серы (при Н=1 он принял 0 = 16 и S = 32). Ш. Жерар исправил так­же эквиваленты серебра, свинца и щелочных металлов, но для щелочноземельные и некоторых других металлов ой оставил вдвое меньшие эквиваленты. Такая непоследовательность усу­гублялась и тем обстоятельством, что Ш. Жерар считал равно­значными термины «атом», «эквивалент» и «объем». Он предпо­читал терминам «атомный вес» и «молекулярный вес» термины «эквивалент» или «пропорциональное число».

Пользуясь также понятием «объем», Ш. Жерар сопоставлял отношения объемов при сравнении эквивалентов. Я. Берцелиус, как и Ж. Дюма, рассчитывал атомные массы органических ве­ществ (молекулярные массы), исходя из предположения, что «атомный вес» пропорционален массе двух объемов этого веще­ства в газообразном состоянии, причем за единицу такого «двух- ц объемного веса» принимали массу «двойного атома» водорода. В дальнейшем, однако, этот принцип был нарушен и формулы многих органических веществ выводили, исходя из массы тегы- рех объемов вещества (четырехобъемные формулы) .Примером четырехобъемных формул Берцелиуса может служить уксусная кислота С4Н8О4; спирт С4Н12О2, аммиак ЫгНб, соляная кислота Н^СЬ и др. Наряду с такими формулами Я - Берцелиус применял и двухобъемные формулы, например воды Н2О, углекислого газа С02, эфира С4Н10О и др. Этот разнобой в написании формул можно объяснить приверженностью Я- Берцелиуса к электрохи­мической теории и теории радикалов.

Ш. Жерар сделал решительную попытку устранить создав­шуюся путаницу. Он стал пользоваться законом Авогадро, одна­ко, не упоминая его имени в своих сообщениях. Ш. Жерар при-

нял в результате этого двухобъемные формулы, что дало возмож­ность правильно определить атомные массы элементов.

Новые атомные массы Ш. Жерара (1843) в большинстве слу­чаев совпадали с атомными массами Я- Берцелиуса. Но несмотря на это, Я-.Берцелиус характеризовал принципы Ш. Жерара как бессмыслицу и даже не нашел нужным упомянуть о них в своем журнале «Годичные очерки».

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ПО ЖЕРАРУ)

За три года до выступления в Парижской академии наук Ш. Жерар опубликовал работу, в которой излагал теорию остат­ков. В основе этой теории лежала мысль, что с принятием уни­тарной системы (противопоставленной дуалистической) пол­ностью отвергается само существование радикалов как органи­ческих атомов. Между тем понятие «радикал», если его лишить значения, придававшегося ему электрохимической теорией, ока­зывается существенным для понимания химических процессов.

Теория остатков отвергает объяснение образования органи­ческих соединений из двух электрически противоположно заря­женных частей. По Жерару, при взаимодействии двух органиче­ских веществ всегда получается простое неорганическое соедине­ние, например вода. Одновременно оставшиеся комплексы атомов обоих веществ — остатки соединяются друг с другом, так как не могут существовать в свободном виде. Так, при реакции взаимо­действия бензола с азотной кислотой-.

06Нб+H0N02 = Н20 + CeHsNOa

выделяются атомы водорода и кислорода, образующие воду. Остатки же обоих веществ соединяются, образуя нитробензол — парное вещество. В отличие от сторонников теории радикалов Ш. Жерар не считал остатки (те же радикалы) атомами органи­ческих веществ, а лишь мнимыми образованиями, которые не могут существовать в свободном виде. Теория остатков представ­ляла собой важную часть системы новой химии, которую Ш. Же­рар разрабатывал. Эта система, по мнению ученого, должна была дать основу для рациональной классификации органических веществ. Ш. Жерар был противником теории радикалов, поэтому решительно отказался принять в качестве основы классификации рациональные (дуалистические) формулы. При этом он считал невозможным установить строение органического сложного атома. В дальнейшем он утверждал, что можно знать точно лишь прошлое и будущее вещества (его состав до и после реакции).

Принцип классификации органических веществ Ш. Жерар определил своеобразным выражением — «лестница сгорания». Верхние ступени такой лестницы заняты наиболее сложными веществами. На более низких ступенях размещены вещества, полученные из наиболее сложных путем сгорания, т. е. отнятия углерода и водорода в виде воды и углекислого газа. Каждая ступень лестницы соответствует соединениям с различным числом атомов углерода в убывающем порядке. Соединения с одинако­вым числом атомов углерода, помещенные на каждой ступени, Ш. Жерар назвал «семействами» (фамилиями). Оказалось, что в одних и тех же семействах объединены вещества с различными химическими свойствами, например этиловый эфир и масляная кислота оказались на одной ступени.

Такая классификация веществ, однако, дала возможность увидеть на разных ступенях лестницы вещества с одинаковыми свойствами, т. ё. установить гомологические ряды. Идея гомо­логии в то время не была уже совершенно новой. В 1842 г. Якоб Шиль высказал идею, что радикалы алкоголей (он был сторон­ником теории радикалов) образуют правильный ряд, какдый из членов которого отличается на группу C2H2(R) (при С = 6):

|  |  |
| --- | --- |
| RH | метил |
| 2RH | этил |
| 3RH | глицерин |
| 4RH | ? |
| 5RH | амил |
| 16RH | цетил |
| 24RH | церозил и т. |

Через некоторое время Ж- Дюма показал, что подобный ряд образуют жирные кислоты. Исходя из маргариновой кислоты С34Н6802, отнимая у нее эквивалент С2Н2(СН2), Ж Дюма полу­чил формулы жирных кислот (до муравьиной кислоты) .

Заслуга Ш. Жерара состоит в том, что он обобщил эти отдель­ные факты и на основе «лестницы сгорания» установил (1843) существование гомологических рядов[[56]](#footnote-56). Несколько позднее он ввел понятие «гетерологические ряды», в которых объединяли вещества, получающиеся друг из друга путем замещения, на­пример этиловый спирт, хлористый этил, этиламин, уксусная кислота и т. д. Изологическими соединениями он считал веще­ства, входящие в различные гетерологические ряды, но обла­дающие одинаковыми химическими свойствами. Классификация Ш. Жерара позволила предсказать существование многих неиз­вестных еще веществ, которые действительно в дальнейшем были открыты. Эта классификация, усовершенствованная совме­стно с О. Лораном, внесла определенный порядок в органиче­скую химию, которую Ф. Вёлер в одном из писем к Я. Берце­лиусу характеризовал как дремучий лес.

^ РАЗВИТИЕ Л. ЛОРАНОМ ИДЕЙ ЖЕРАРА

- Пожалуй, только лишь один О. Лоран мог.правильно понять и оценить значение новых идей Ш. Жерара в то время. Однако О. Лоран не принял безоговорочно всех утверждений Ш. Жерара. В 1845—1846 гг. он критиковал мысль Ш. Жерара о равнознач­ности понятий «атом», «молекула» и «объем». Он указывал, что не все простые вещества могут считаться эквивалентными друг другу. Так, существует эквивалентность между кислородом, серой, селеном и теллуром. Эквивалентны между собой водород, хлор, бром и некоторые металлы. Но представители обеих групп не равнозначны друг другу. Позднее он дал определение поня­тия «эквивалент»: эквивалент — это количество простого веще­ства, которое при замещении другого простого вещества играет его роль.

О. Лоран критиковал классификацию Ш. Жерара. Он сове­товал ему придерживаться гомологии и теории типов. Критике подвергся и «объемный принцип» сравнения органических, ве­ществ. Очевидно мысль о связи между атомами и объемами занимала О. Лорана и раньше. В начале 1845 г. он предложил при изображении химических реакций уравнениями пользоваться обозначениями половинных объемов эквивалентов простых тел (например, \*/2 Н, у2 С1, Ѵг 2НО и т. д.). В сентябре 1845 г. он при­шел к выводу о существовании молекул простых тел. Водород, хлор, азот, металлы, по его мнению, имеют двухатомные мо­лекулы.

В конце 1846 г. О. Лоран выступил с новой статьей, в кото­рой обобщались его прежние выводы. Он предложил выражать состав простых и сложных тел через одинаковые объемы и при­шел к формулам газообразных простых тел-, для кислорода — 02, для водорода — Н2, для хлора — С12 (при условии, если принять их формулы двухобъемными). О. Лоран допускал, что молекулы таких простых веществ при реакциях делятся на две части, .ко­торые он называл атомами. Их взаимодействие он рассматри­вал по следующей схеме:

(НН)+і(С1С1) = (НС1) + (НС1)

Двухатомным составом молекул О. Лоран объяснял и повы­шенную активность веществ в момент распада на атомы.

Выводы О. Лорана, принятые Ш. Жераром, сделали систему новой химии Ш. Жерара более совершенной и последовательной.

УНИТАРНАЯ СИСТЕМА И ЕЕ ОЦЕНКА ХИМИКАМИ

В 1848 г. вышла небольшая книга Ш. Жерара — «Введение в изучение химии по унитарной системе»'. В ней последова-

**1 Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе. М., 1858, с. 32.**

-тельно изложены новые теоретические представления. В проти­вовес электрохимической дуалистической системе Берцелиуса Ш. Жерар рассматривал вещества как унитарные образования (цельные, неделимые). Важнейшим положением книги следует признать четкое разграничение понятий «атом», «молекула», «эквивалент» (Ш. Жерар называл атомные веса пропорциональ­ными числами, а молекулы иногда обозначал словом «частица»).

Он писал: «Важно установить различие между словами атом и частица, потому что их часто смешивают в, сочинениях по хи­мии. Атом неделим, но он и не существует в отдельном состоя­нии; частица есть группа атомов, держащихся вместе притяже­нием материи. Эта группа делима нашими химическими, и меха­ническими средствами, но только до известной степени; частица должна состоять по меньшей мере из двух атомов»[[57]](#footnote-57).

Понятие об-эквиваленте у Ш. Жерара также строго и опре­деленно. Он указывает, что некоторые простые тела, в частности металлы, имеют несколько эквивалентов. Отсюда следует, что эквивалентные веса (массы) нельзя применять вместо атомных весов (масс).

Новые представления Ш. Жерара и О. Лорана были встре­чены ведущими химиками враждебно. Я. Берцелиус, Ю. Либих и некоторые другие ученые искали в теоретических взглядах Ш. Жерара и О. Лорана слабые места и, основываясь на заме­чаниях частного характера, пытались опорочить всю новую систему химии. Я. Берцелиус, электрохимическая - теория кото­рого подверглась разгрому, систематически выступал против О. Лорана и Ш. Жерара, обвиняя их в полном и скаженин науч­ных доктрин, в стремлении поколебать фундаме нтальные основы химии, доведя их до абсурда. Подобные же обвинения высказы­вал и Ю. Либих. Однако в своей критике он руководствовался в данном случае не столько научными интересами, сколько лич­ным самолюбием. О. Лоран и Ш. Жерар осмелились исправить- некоторые формулы, предложенные Ю. Либихом, показали, что открытый им меллон не является индивидуальным веществом. Критика Ю Либиха была полна нападок высказанных к тому же в оскорбительной форме. Такая критика вызвала даже возмущение у Я. Берцелиуса. Ознакомившись с ответом О. Ло­рана и Ш. Жерара Ю. Либиху, Берцелиус заметил: «Жаль, что Жерар и Лоран не обругали в письме Ю. Либиха еще более сильно; ибо теперь, как это ни больно, они одерживают над ним верх. Этого я не желаю по крайней мере Жерару»[[58]](#footnote-58).

Прошло не более десяти лет со времени появления основных сочинений Ш. Жерара и О. Лорана, как их идеи были признаны большей частью химиков. Признание началось с сочувственныхвыступлений молодых химиков (среди которых можно назвать Ф. Малагути[[59]](#footnote-59) и О. Кагура[[60]](#footnote-60)). Е»це при жизни Я. Берцелиуса Ф. Малагути писал Ш. Жерару: «Пусть кричат, а Вы — счастли­вый вам путь! Я убежден, что \те, которые осуждают вашу оппо­зицию Берцелиусу, разделяют в действительности ваши воззре­ния, но они не решаются признаться в этом. Кто сгибал спину 30 лет, тот «е может выпрямиться»[[61]](#footnote-61).

Сам Ш. Жерар был уверен в справедливости своих взглядов. Он предвидел эту победу, правда, лишь через тридцать лет. Пол­ное признание идей Ш. Жерара и О. Лорана пришло в резуль­тате новых крупных открытий, подтвердивших их справедли­вость. Дальнейшее развитие теоретических представлений в хи­мии происходило на основе атомно-молекулярного учения, основа которого была заложена работами ученых-друзей Ш. Же­рара и О. Лорана.

***ГЛАВА XVI.***

НОВАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ. ЗАРОЖДЕНИЕ УЧЕНИЯ О ВАЛЕНТНОСТИ. ТОРЖЕСТВО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

НОВАЯ ТЕОРИЯ ТИПОВ ЖЕРАРА

В середине XIX в. пользовалась признанием теория замеще­ния, которая стала основой унитарной теории. В то же время многие химики руководствовались еще теорией радикалов. Вско­ре стало очевидным, что унитарная система вовсе не исключает признания радикалов, правда, в ином понимании, сравнительно с радикалами Я. Берцелиуса и Ю. Либиха.

Радикалы вновь .приобрели значение в теории типов. В начале 50-х гг. Ш. Жерар высказал идею, что конституцию всех орга­нических соединений возможно свести к четырем типам простей­ших неорганических соединений: водорода, хлороводорода, воды и аммиака: НН, НС1, НОН, NHHH

К типу водорода он отнес углеводороды, изображавшиеся в то время особым образом (например, метан СНзН), кислоты, альдегиды и др.; к типу хлороводорода были отнесены хлорпро- изводные; к типу воды — кислородные соединения (спирты, эфи­ры и др.), наконец, к типу аммиака — амины. Ш. Жерар не придавал своей теории абсолютного значения и использовал типы лишь при обобщении установленных фактов. Он исходил з своей теории остатков, рас- матривая эти остатки как груп­пы атомов, которые замещают дородные атомы в типических молекулах, построенных, напри- |мер, по типу воды и т. д. Тем са- ' мым он ввел радикалы, но уже не в смысле сложных органиче­ских атомов.



***Август Вильгельм Гофман (1818—1892)***

Теория типов Ш. Жерара бы- !; ла экспериментально подтверж - дена исследованиями выполнен ными еще в конце 40-х гг. В 1849 г. А. Вюрц1 открыл жирные амины и обратил внимание на их сходство с аммиаком. Изо­бражая аммиак как гидрамид NH2H, он показал, что могут су­ществовать построенные по его типу метиламид и этиламид (NH2CH3 и NH2C2H5). Вскоре эти соединения стали называть аминами.

А. Гофман2 подтвердил и широко развил выводы А. Вюрца. Он показал, что в аммиаке может быть замещен не только один, но и два и даже все три водорода. Ему удалось также получить из анилина метиланилин, этиланилин, диэтиланилин, метилэтил- анилин и другие различные замещенные аммиака .Эти соеди - нения оказались сходными с аммиаком. Все выводы А. Вюрца были блестяще подтверждены и развиты.

А. Гофман получил также аммонийные основания, в частно - сти тетраметиламмоний. Существование таких соединений он предвидел по аналогии со смешанными аминами.

1. **Шарль Адольф Вюрц (1817—1884) получил медицинское образование. Некоторое время работал у Ю .Либиха в Гиссене и у Ж .Дюма в Париже .**

**В 1853 г. он заместил Ж. Дюма на кафедре химии в Медицинской школе, вскоре занял ка фдру на медицинском фкультете в <3р бнне. А Ворц &л сторонником идей 111. Жерара и выступал, в частности, в защиту О. Лорана и Ш. Жерара от нападок Г. Кольбе. Его исследования разнообразны. После получения первичных аминов (1849) он предложил способ выделения углево­дородов действием натрия на галоидалкилы (1855). В следующем году он получил этиленгликоль. Ему принадлежит также открытие феноЛа, холина и других соединений. Им описана альдольная конденсация - (независимо от А. П. Бородина). \_**

1. **-Август Вильгельм Гофман (1818—1892) был ассистентом у Ю. Ли&ха, затем доцентом в Бонне.В 1845 г.стал профессором Химического колледжа в Лондоне, где был также президентом Лондонского химического общества. Вернувшись на родину, основал Немецкое химическое общество (1868). Под впечатлением реакции Н. Н. Зинина обстоятельно изучал превращения ани­лина, исследовал состав каменноугольной смолы и выполнил ряд синтезов.**

Возможность образования соединений, построенных по типу воды, была экспериментально подтверждена У, Вильямсоном [[62]](#footnote-62) в 1850 г. Исходя из алкоголята калия, он предпринял попытку получить высшие гомологи спирѴов, действуя на алкоголят йодистым этилом. При этом, к своему удивлению, он получил не спирт, а обыкновенный эфир. В то время многие химики под­держивали старый взгляд, что спирт является гидратом эфира СіНюО-НгО, и соответственно этому изображали алкоголят С-іНюО-КО (при С = 6, 0 = 8). Между тем О. Лоран и'Ш. Жерар рассматривали эти продукты как производные воды с замещен­ным водородом:

СгНнЬ С!Нк}°

У. Вильямсон поставил контрольные опыты и подтвердил пра­вильность такого изображения, получив смешанные эфиры СН3ОС2Н5 и С5Н11ОС2Н5. Этим результатом было окончательно подтверждено, что простые эфиры содержат два спиртовых ра­дикала. .

Продолжая свои исследования, У. Вильямсон доказал, что не только эфиры и спирты, но и кислоты принадлежат к типу воды. В дальнейшем к типу воды были отнесены и многоосновные кис­лоты, которые У. Вильямсон причислял к удвоенному и утроен­ному типу воды:

50н:ь р„°>

серная кислота фосфорная кислота

Этими исследованиями положено начало концепции о крат­ных типах, на основе которой М. Бертло пришел к заключению, что глицерин относится к этиловому спирту так же, как фосфор­ная кислота к азотной кислоте. Этот вывод был доказан им экспериментально (1854) и стал также основой гипотезы, выска­занной А. Вюрцем, что если существуют одноатомные и трех­атомные спирты, то должен быть открыт и двухатомный спирт. Действительно, вскоре ему удалось получить гликоль (1856). Таким образом, было установлено существование спиртов трех классов, изображавшихся согласно теории типов (кратных):

CJh \ СгНі 1 С.,Н, 1

Н / ° Н, J Нз 1

алкоголь гликоль 'глицерин

**1 Уильям Александер Вильямсон (1824—1904) изучал химию в Гейдель­берге.,у Л. Гмелина, работал он и у Ю. Либиха. После переезда семьи в Па­риж в течение 1846—1849 гг. работал в собственной лаборатории. В 1849 г. стал профессором в Университетском колледже в Лондоне. В 1850—1855 гг. выполнил свои главные исследования. В 1887 г. он вышел в отставку.**

Все эти открытия Ш. Жерар встретил с большим удовлетво­рением. Они подтверждали его учение о типах. Вместе с тем они побудили его экспериментально исследовать остатки — про­дукты взаимодействия кислот и их производных. Кроме того, Ш. Жерар осуществил и другие реакции и смог добавить к ти­пам воды и аммиака типы водорода и хлороводорода.

Теория типов Ш. Жерара получила полное экспериментальное доказательство. Она оказалась плодотворной для дальнейшего развития представлений о конституции. Эта теория приводила к выводу о различной значности (способности к замещению одного или нескольких эквивалентов) радикалон-остатков..

ВОЗНИКНОВЕНИЕ УЧЕНИЯ О ВАЛЕНТНОСТИ

У Ш. Жерара и О. Лорана были принципиальные противники, питавшиеся на основе собственных исследований утверждать в химии теоретические взгляд ы, противоположные теории типов. К числу их относились прежде всего А Кольбе1 и Э. Франк- ланд[[63]](#footnote-63). Оба они, по крайней мере, в начале своей деятельности, были последователями Я- Берцелиуса, выступали в защиту тео­рии радикалов и, прибегая к хитроумным объяснениям, пыта­лись спасти электрохимическую теорию. Так, А. Кольбе, объяс­няя способность водорода в соединениях замещаться хлором, приписывал водороду особые свойства, отличающиеся от свойств обычных электроположительных элементов.

Взгляды А. Кольбе хорошо подтверждаются его собственным высказыванием в защиту электрохимической теории: «Было бы безответственным, если бы мы, не имея ничего лучшего, решили из-за одного трудно объяснимого факта выкинуть за борт тео­рию, которая так долго служила нам верным руководителем в труднейших областях органической химии и предохраняла нас от заблуждений Лоран-Жераровского свода законов.. ,»[[64]](#footnote-64).

Подобно А. Кольбе, Э. Франкланд тоже стремился воскре­сить теорию радикалов, пытался получить (1852) свободные ра­дикалы (атомы органических веществ). С этой целью он вос­пользовался реакцией:

C\*HsI+Zn=ZnI+:C4H5 .

Полученное соединение (углеводород) он рассматривал как сво­бодный этил (при С = 6), в действительности же это был'бутан С4Н10. Объяснение Э. Франкланда^в то время Hfe встретило возра­жений. Для самого же Э. Франкланда полученный результат казался неопровержимым доказательством существования сво­бодного этила. Изучая более подробно эту реакцию\* Э. Франк- ланд обнаружил еще один продукт— цинкэтил, вызвавший осо­бый интерес у химиков:

C4H5I-f2Zn=ZnI+ZnC4H5

Открытие этого металлоорганического соединения, впоследствии сыгравшего большую роль в развитии органического синтеза, принесло Э. Франкланду известность. Между тем конституция вещества, не содержащего кислорода, не могла быть объяснена с точки зрения электрохимической теории (радикал и металл заряжены электроположительно). Э. Франкланд оказался вы­нужденным отказаться от электрохимической теории. Изучая химические свойства металлоорганических соединений, он обна­ружил, что металлы в таких соединениях проявляют определен­ную «емкость насыщения». Так, мышьяк способен давать трех- окись и пятиокись. Поэтому радикал какодил As(C2H3)2 (при С = 6) может присоединять либо один, либо три атома кислорода:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ' С2Нз | ' СгН |
| As . | с2н3 | с2н. |
|  | О As ■ | О |
| окись | какодила | О |
|  |  | О |

какодиловая кислота

На этой основе Э. Франкланд стал рассматривать неоргани­ческие соединения металлов, построенными по особому типу ме­таллоорганических соединений. Он четко высказал свои новые взгляды относительно «емкости насыщения» элементов: «При рассмотрении формул неорганических химических соединений даже поверхностному наблюдателю бросается в глаза господст­вующая в этих формулах симметрия. Особенно соединения азота, фосфора, сурьмы и мышьяка обнаруживают тенденцию этих эле­ментов образовывать соединения, в которых содержится три или пять эквивалентов других элементов: именно при этих отноше­ниях имеет место наиболее полное насыщение сродства этих тел. С отношениями эквивалентов 1:3 мы имеем соединения: NO3, NH3, NI3, Р03, РН3, РС13, Sb03, SbCl3, As03, AsH3, AsCl3 и др., а с отношением эквивалентов 1:5 — NO5, NH4O, NH4I, РО5, PH4I и др. Не предполагая создавать гипотезу о причине этой

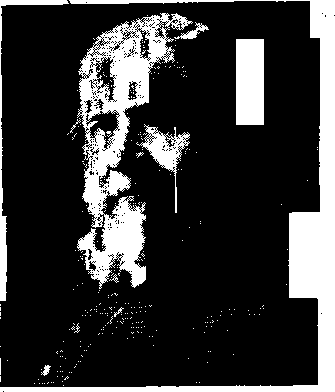
а ородности в группировке атомов, я все же считаю совершенно нымшз приведенных примеров, что такого рода тенденция, или кономерность, является господствующей и'что сродство атомов "■ціеуказанных элементов всегда удовлетворяется одним и тем числом присоединяющихся атомов, независимо от их хими- еской природы»[[65]](#footnote-65).

Таким образом, Э. Франкланд еще в 1852 г. высказал идею о .валентности элементов[[66]](#footnote-66), которая в то время не получила при­знания. Этим и объясняется, что по вопросу о приоритете уста­новления теории валентности высказывались различные точки зрения. Автором этой теории считали А. Кекуле, причем утверж­дали, что Э. Франкланд в то время не был в состоянии опреде­лить истинную валентность кислорода. Д ействительно, из только ' что приведенных формул Э. Франкланда видно, что его пред­ставления о валентности кислорода и металлов неверны.

Дальнейший'шаг в развитии представлений о валентности был сделан А. Кекуле (он следовал по пути, указанному Э. Франкландом). А. Кекуле установил четырехвалентность угле­рода. Он писал (1858): «При рассмотрении простейших соедине­ний углерода (СН4, СН3С1, ССІ4, СОС12, CS2, С02, CNH) броса­ется в глаза, что количество углерода, которое химики считают наименьшим из возможных и признают атомом, всегда связы­вает четыре атома одноатомного элемента, или два атома двух- , атомного элемента; что вообще сумма химических единиц эле­ментов, связанных с атомом углерода, равна 4. Это приводит к. 'тому, что углерод четырехвалентен (или четырехосновен)».

В примечании он отмечает, что «углерод играет роль четырех­атомного радикала и для некоторых уже известных соединений можно получить относительно простые формулы, однако более подробное обсуждение этого вопроса завело бы нас слиш­ком далеко»[[67]](#footnote-67).

Уже сама форма цитаты из сочинений А. Кекуле напомицает высказывание Э. Франкланда. В связи с этим, как справедливо отметил немецкий историк -Химии Э. Мейер: «...в вышеприве­денном положении Кекуле никоим образом нельзя усмотреть результат какого-либо оригинального труда или самостоятель­ный научный шаг, тем более что четырехатомность углерода еще раньше была признана Франкландом и Кольбе и глав-ным обра-. зом лежала в основе изысканий последнего в области консти­туции органических соединений»[[68]](#footnote-68). '



В процессе теоретических споров как по вопросам конститу­ции органических веществ, так и пр другим основным вопросам различные школы химиков придерживались своей точки зрения. Так, рациональные формулы соединений, выражающие консти­туцию, писали по-разному. Например, воду изображали четырь­мя формулами, а для уксусной кислоты существовало девятнад­цать формул '.

В такой сложной обстановке необходимо было ученым дого­вориться об единстве представлений по общим вопросам химии. Одним из инициаторов созыва международного собрания был А, Кекуле, который в 1858 г., работая над учебником органиче­ской химии, столкнулся с трудностями при изложении основных положений этой науки. Осенью 1859 г. А. Кекуле встретился с К. Вельтциеном[[69]](#footnote-69) и обсудил с ним идею о созыве международ­ного собрания. Оказалось, что их поддерживают и другие химики. После этого была создана инициативная группа, которая решила собрать конгресс 3 сентября 1860 г. в Карлсруэ.

Конгресс открылся в назначенный день. На нем присутство­вало 140 химиков из разных стран, в том числе семь русских[[70]](#footnote-70). На обсуждение был поставлен вопрос о различии понятий «атом», «молекула» и «эквивалент». Для подготовки предложений была создана комиссия из 30 человек, в состав которой вошли Н. Н. Зинин, Д. И. Менделеев и Л. Н. Шишков. Д. И. Менде­леев, описавший в письме к А. А. Воскресенскому работу конгресса[[71]](#footnote-71), выделяет среди выступавших итальянского химика С. Канниццаро и отмечает особую важность высказанных им мыслей.

**Станислао Канниццаро (1826—1910) получил образование в Палермо (Сицилия) и в Неаполе. В 1847 г. принял участие в восстании в Сицилии и после его подавления эмигрировал во Францию. Он был некоторое время ассистентом у Р. Пирия (1815—1865) в Париже, затем перешел в лабораторию М. Шевреля, здесь совместно с Ф. Клоэзом опубликовал первую работу о хло­ристом циане и цианамиде. В 1852 г. С. Канниццаро занял кафедру физики и химии в Алессандрии (Пьемонт), в следующем году опубликовал известное исследование о действии едкого кали на бензойный альдегид (реакция Кан­ниццаро). В 1855 г. С. Канниццаро стал профессором химии в Генуе и зани- , мался научно-литературной деятельностью, написав, в частности, свое извест­ное сочинение «Конспект курса химической философии» (1858). В 1860 г. он присоединился к Гарибальди в Палермо и в следующем году стал здесь про­фессором химии. После объединения Италии в 1870 г. С. Канниццаро перешел в Римский университет. Вскоре он был избран сенатором.**

В развитии теоретической (химии С. Канниццаро принад- ежит большая роль . Интерес­но отметить, что исследования .по определению молекулярных масс и его строгие формулиров­ки понятий «атом», «молекула»,

«эквивалент» были прежде все­го следствием многолетий пре­подавательской деятельности.

Исходя из гипотезы Авогадро и пользуясь методом определе - ния плотности-паров, он пришел к выводу о существ свании мо­лекул простых тел. Этот вывод, однако, был не нов. К нему еще раньше пришли Ш. Жерар и М .А .Годен (1804 —1880) .

Основываясь на определе- (Уанислао Канниццаро (1826-1910) ниях плотности пара ртути и ее

летучих соединении,С .Канниццаро предложил удвоить атомную массу ртути сравнительно с принятой Ш Жераром Имея в виду аналогию соединений ртути с соединениями других металлов, он предложил также удвоить атомные массы меди, цинка и олова.

В своем сочинении «Конспект курса химической философии» С. Канниццаро обосновал необходимость изменений атомных масс ряда металлов, не только-базируясь на результатах опре­делений плотностей пара металлоорганических соединений, но и привлекая данные о валентности металлоц их способности да­вать соединения со спиртовыми радикалами. При этом выясни­лось, что вывод А. Кекуле и некоторых других химиков о посто­янной валентности металлов неверен. Оказалось, что многие металлы обладают переменной валентностью.

Основная заслуга С. Канниццаро состояла в возрождении гипотезы Авогадро и в последовательном приложении ее к опре­делению молекулярных и атомных масс В результате всего этого С. Канниццаро формулировал вывод: «Различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молеку­лах, являются целыми кратными одной и той же величины, кото­рая входит неделимо в эти соединения и по праву называется атомом». Это положение называется законом атомов С . Кан­ниццаро.

С этими новыми взглядами С. Канниццаро и выступил на кон­грессе в Карлсруэ. «Одушевленная речь Канниццаро по справед­ливости была встречена общим одобрением»[[72]](#footnote-72), — - писал Д-, И. Менделеев в своем письме А. А. Воскресенскому.

Конгресе путем голосования принял, что понятия «атом» и «молекула» различны. Однако не по всем вопросам на конгрессе царило единодушие. Так, выступивший с блестящей по форме речью Ж- Дюма предложил комЛромиссное решение по вопросу об атомных массах. Новые атомные веса он предлагал принять только для неорганических тел. Против этого выступил С. Кан­ниццаро, и по его предложению было решено принять изменения в атомных массах независимо от того, в какой области химии они применяются.

Химический конгресс был первым в истории химии собранием ученых-химиков многих стран, на котором обсуждали и даже голосовали формулировки основных понятий химии. Основная цель конгресса — прийти к единству в определениях фундамен­тальных понятий химии — «атом», «молекула», «эквивалент» — была достигнута. Это означало торжество атомно-молекулярного учения, основанного Ш. Жераром и С. Канниццаро. Д. И. Мен­делеев неоднократно отмечал огромное значение конгресса в Карлсруэ для прогресса химии, и в частности для генезиса идеи периодического закона химических элементов.

Большое впечатление на участников конгресса произвела бро­шюра С. Канниццаро, в. которой были изложены основы атомно­молекулярной теории. Участник конгресса, немецкий химик Л. Мейер писал впоследствии: «Я тоже получил экземпляр, кото­рый положил в карман, чтобы прочесть на обратном пути. Дома я несколько раз перечитал эту маленькую книжку и был пора­жен той ясностью, с которой она освещала наиболее важные спорные пункты. Мне казалось, что с моих глаз сняли повязку. Все сомнения исчезли, и их место заняло чувство спокойной уве­ренности. Если мне впоследствии удалось способствовать выяс­нению положения и успокоению страстей, я обязан этим в боль­шой мере брошюре Канниццаро. Она, по всей вероятности, про­извела подобное же впечатление и на многих других членов - конгресса»[[73]](#footnote-73).

**Л *ГЛАВА XVII.***

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КОНСТИТУЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНЦЕ 50-х гг. XIX в.

Возникновение понятия валентности (атомности) в 50-х гг. явилось результатом теоретических и экспериментальных иссле­дований многих ученых, в особенности Э. Франкланда, Г. Кольбе и А. Кекуле.

**1 Цит. по кн.: Мур Ф. Дж. История химии. М.—Л., с. 181.**

***Фридрих Август Кекуле* (1829—**



**1896) в студенческие годы изучал ар- ектуру, но в 1848 г., прослушав урс химии у Ю. Либиха в Гиссене, решил специализироваться в этой об­ласти. До 1851 г. он работал у Ю. Ли­биха, а затем отправился в Париж, где слушал лекции Ж Дома и**

**А. Вюрца. В следующем году’ он, вер­нувшись в Германию, работал в част­ной лаборатории, а затем в госпитале св. Варфоломея в Лондоне. С 1856 г. он начал преподавательскую деятель­ность в Гейдельберге. С 1858 г. — профессор химии университета в Ген­те, где наряду с преподаванием раз­вернул исследовательскую деятель­ность. Он написал «Учебник органи­ческой химии». С 1867 г. А. Кекуле :— профессор Боннского университета.**

Наиболее важными идеями

А. Кекуле о конституции соеди­нений были ВЫВОДЫ из ВЫСКа- Фридрих Август Кекуле (1829—1896) занного ранее положения о че-

тырехатомности углерода. Рассматривая конституцию веществ, содержащих несколько атомов углерода, А. Кекуле пришел к заключению, что силы сродства атомов углерода могут быть на­сыщены не только путем присоединения к углероду других эле­ментов, входящих в состав соединения, но и путем взаимного соединения атомов углерода. Речь идет о целесообразной струк­туре молекул органических соединений. Если соединение содер­жит два атома углерода, то из восьми единиц сродства этих двух атомов в простейшем случае две единицы затрачиваются на связь между атомами углерода (С—С), остальные же шесть единиц могут быть затрачены для присоединения, например, шести атомов водорода.

Взаимное расположение атомов в молекулах соединений

А. Кекуле представлял как их прилегание друг к другу1. Это он проиллюстрировал схематическими изображениями конститу­ции, в которых атомность (основность) изображена кружками, соединенными друг с другом. Одновременно А. Кекуле привел также случаи прямого прилегания углеродных атомов друг к другу, например при изображении метилового эфира муравьиной кислоты (он высказал идею о возможности существования двой­ной связи между атомами углерода). ,

Очевидно, что приведенные графические изображения не представляют собой структурных формул, а дают лишь некото­рое приближенное понятие о связях между атомами в молеку­лах. А. Кекуле в то время еще не стоял на почве теории строения и не шел далее тривиальных выводов из теории атомности. Толь­ко в 1863 г., отказавшись от типических представлений, он пере­шел на почву теории химического строения.

Почти одновременно с по5?йлением упоминавшейся выше статьи А. Кекуле в 1858 г. было опубликовано несколько сочине­ний одинакового содержания (в различных изданиях) шотланд­ского химика А. Купера ‘, озаглавленных «О новой химической теории». Автор этих сообщений работал в то время в лаборато­рии А. Вюрца в Париже.

Излагая «новую химическую теорию», А. Купер прежде всего критикует теорию типов Ш. Жерара, так же как и теорию ради­калов. Он принимает, что атомы углерода могут соединяться друг с другом и с одинаковым числом эквивалентов хлора и водорода, кислорода и серы, причем эти элементы могут и вза­имно замещаться. Атомную массу углерода он принимает С2=12 либо С =12, а атомную массу кислорода оставляет 0=8. Поэтому в его формулах вместо одного кислорода фигурирует два:

О ... ОН о—он

/ / / /

/ / с н2 с о—он

I . |\ .

А н2 , I Чн

I с н2

I I /Н2

С На /

С Нз

\

хо-он

бутиловый алкоголь глицерин

Обосновывая далее свои конституционные формулы, А. Купер привлекает электрохимические представления. В статье «О новой химической теории»[[74]](#footnote-74) он не сформулировал никаких оригиналь­ных положений относительно строения органических соединений. Поэтому его формулы могут рассматриваться лишь как шаг на пути к теории химического строения.

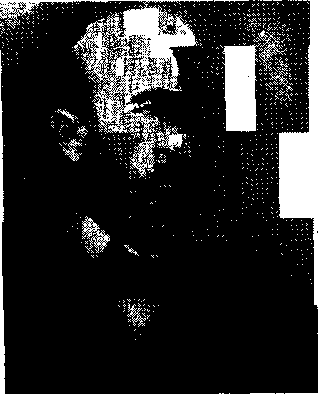
ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА

К концу 50-х гг. XIX в. были созданы главнейшие предпо­сылки для разработки общей теории химического строения. В 1861 г. эта теория действительно была сформулирована в своих основных положениях. Ее создателем был замечательный русский ученый А. М. Бутлеров.

**Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886)- родился в г. Чистополе' (Татарской АССР). В детстве он получил хорошее воспитание и знание иностранных языков. В 1844 г., по окончании гимназии, он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Казанского уни­верситета и в первые годы студенчества увлекался биологией (энтомологией). Но-в результате посещения лекций К- Клауса и Н Н Зинина он серьезно за­интересовался химией. Вскоре после окончания университета (1849) А. М. Бут­леров уже читал неорганическую химию, заменяя заболевшего К. Клауса. Он вскоре был оставлен при университете для подготовки к профессорскому зва­нию. В 1850—1851 гг. А. М. Бутлеров уже читал часть курса химии, а также выполнил и защитил магистерскую диссертацию «Об окислении органических соединений», после чего со званием адъюнкта стал старшим преподавателем. Несмотря на крайнюю занятость, он представил в 1853 г. к защите докторскую диссертацию «Об эфирных маслах», которая была защищена в Московском университете (1854). ^**

**После защиты диссертации А. М. Бутлеров отправился в Петербург пови­даться с Н. Н. Зининым. Об этой встрече он сам рассказал впоследствии: «Непродолжительных бесед с Н. Н. Зининым в это мое пребывание в Петер­бурге было достаточно, чтобы время это стало эпохой в моем научном раз­витии. Н. Н указал мне на значение учения Лорана и Жерара, на только-что появившийся «Метод химии» первого и начало «Курса органической химии» второго и советовал руководствовать­ся в преподавании системой Жерара,**

**Я - последовал этим советам ...» ’.**



**Летом 1857 г. А. М. Бутлеров по­сетил лаборатории виднейших хими­ков в Париже и Берлине. В это вре­мя в Париже было организовано хи­мическое общество, и А. М. Бутле­ров был избран его членом. В 1857—**

**1858 гг. он активно участвовал в соб­раниях этого общества, а в феврале 1858 г. сам выступил с докладом о конституции органических соединений.**

***Александр Михайлович Бутлеров (****1828****—****1886****)***

**Вернувшись в Казань, он принял­ся за переоборудование лаборатории, продолжая начатое исследование реакции этилового спирта с алко- голятом натрия и йодистым натрием, в результате которого он открыл ин­тересное соединение — йодистый ме­тилен СН2І2. Действием на него окси­дом серебра А. М. Бутлеров получил твердый полимер формальдегид (па­раформальдегид), названный им три­оксиметиленом, а из него — гекса-**

**. метилентетрамин (уротропин)..Взаимодействием триоксиметилене с известко­вой водой он получил сахаристый продукт, названный им метйленэтаном. В этот же период быстро развивались й теоретические представления А.М.Бут­лерова о конституции органических соединений.**

В 1861 г. А. М. Бутлеров вторично отправился за границу. Он вновь побывал в Германии и Франции. На очередном собра­нии Общества немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпей­ере 16 сентября 1861 г. он выступил со своим знаменитым докладом «О химическом строении веществ», вскоре опублико­ванном в' печати на немецком и русском языках. В этом докладе были изложены основы теории химического строения. Возвра­тившись в Казань, Александр Михайлович ввел новые улучше­ния в преподавание химии, организовал практические занятия для студентов и привлек в качестве помощников молодых уче­ных (В. В. Марковникова, А. М. Зайцева, А. Н. Попова и др.). Развернувшиеся в лаборатории исследования были подчинены теперь дальнейшей разработке теории химического строения, экспериментальному подтверждению новых гипотез, вытекавших из основных положений теории. Основным его занятием в начале 60-х гг. была подготовка известного учебника «Введение к пол­ному изучению органической химии», первый выпуск которого появился в 1864 г-> а вся книга была целиком опубликована в 1866 г.

«Введение к полному изучению органической химии» стало подлинным «символом веры» теории химического строения. Уже в следующем году эта книга появилась на немецком языке, что было первым случаем перевода русского учебника по химии на иностранный язык.

В 1868 г. (будучи за границей) А. М. Бутлеров по предложе­нию Д. И. Менделеева был избран профессором органической химии Петербургского университета. Интересен отзыв, написан­ный Д. И. Менделеевым в связи с этим: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательных русских ученых. Он русский и по ученому образованию и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого нашего академика Зинина, он сделался хи­миком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых тру­дов А. М. не составляет продолжения или развития идей его предшественников, а принадлежит ему самому. В химии сущест­вует бутлеровская школа, бутлеровское направление .. » [[75]](#footnote-75).

Вскоре после переезда в Петербург А. М. Бутлеров был из­бран адъюнктом Академии наук, а затем академиком (1871). Целенаправленная научная деятельность А. М. Бутлерова в какой-то мере способствовала демократизации состава академии (в ее состав были избраны видные русские ученые).

**1 М е н д е л е е в Д. И. Соч., т. XV. Л.—М., 1949, с. 295.**

.

,, Широкой и разнохарактерной была и научно-общественная '•Деятельность А. М. Бутлерова. Он был членом многих научных обществ, выступал с публичными лекциями, читал химию на Высших женских курсах (Владимирских), принимал участие в различных ученых комиссиях и т. д. Свои доклад в Шпейере г «О химйческом строении веществ» он начал словами: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. Теория типов, принятая теперь боль­шинством, начинает оказываться недостаточною. . Л . Д алее, после критического обзора некоторых положёний теории типов

А. М. Бутлеров указывает: «... в настоящее время лишь атом­ность составляет определенное и неизменное свойство элемен­тов и может служить основанием общей теории, и в самом деле, основываясь на ней, возможно, кажется, идти довольно далеко в, наших научных соображениях»?

Отвергая затем точку зрения Ш. Жерара о невозможности судить о положении атомов внутри частицы, А. М. Бутлеров переходит к центральному положению своего докладі «Исходя из мысли, что каждый химический атом, вход ящий в состав тела принимает участие в образовании этого последнего и дей­ствует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химиче­ские атомьь посредственно или н епосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу.

Известное правило, гласящее, что катура сложной частицы определяется натурой, количеством и расположением элемен­тарных составных частей, я считал бы возможным покамест изменить следующим образом: химическая натура сложной час­тицы определяется натурой элементарных составных частей, количеств ом их и химическим строением»[[76]](#footnote-76).

В докладе А. М. Бутлеров не только впервые дает определе­ние понятия «химическое строение», но и развивает теорию взаимных химических связей и взаимовлияния атомов внутри молекулы.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.

БОРЬБА ЗА ПРИЗНАНИЕ ТЕОРИИ

После опубликования доклада А. М. Бутлерова в Шпейере появилась работа И. Лошмидта[[77]](#footnote-77). «Химические исследования» (1861), в которой были приведены графические формулы для

368 соединений в своеобразном изложении (многие из них в принципе неправильные). В них большими кружками он изобра­жал атомы углерода, маленькими кружками — атомы водорода, двумя концентрическими кружками — атомы кислорода, тре­мя — атомы азота и т. д. Многие из формул И. Лошмидта наглядно показывают строение ^простейших органических ве­ществ. Несомненный интерес представляют формулы этилена и ацетилена, в которых отражены кратные связи атомов углерода. Вместо слова «валентность» автор употреблял слово «поллент- ность» (Pollenz).

В 50-х и в начале 60-х гг. XIX в. существовали три точки зре­ния о ненасыщенных (непредельных) соединениях: предпола­гали, что в их состав входит двухвалентный углерод; допускали существование атомов углерода с незамещенными единицами сродства и ненасыщенность объясняли существованием кратных связей между атомами углерода. Это последнее доказательство было принято, в частности, А. Вюрцем и И. Лошмидтом.

Г. Кольбе допускал, что углерод не всегда четырехатомен. Естественно, что поводом для его разноречивых представлений был факт существования оксида углерода (II). То же самое он предполагал и в фумаровой, и малеиновой кислотах. Лишь в 1862 г., одновременно с Э. Эрленмейером \ он пришел к призна­нию существования двойных связей.

Дальнейшее развитие теории химического Строения было связано с проблемой установления и объяснения изомерии. Э. Эрленмейер был почти единственным ученым, с самого начала принявшим главные идеи теории химического строения, выска­занные в докладе А. М. Бутлерова (1861). G этого времени между учеными завязалась переписка и установились друже­ские отношения. A. М( Бутлеров опубликовал многие свои статьи по теории химического строения в журнале, издававшемся Э. Эрленмейером[[78]](#footnote-78). Но в целом теорию химического строения Э. Эрленмейер принял не сразу. Еще в 1863 г. он полагал, на­пример, что диметил (этан) СН3-СН3 и так называемый водо­родистый этил C2Hs-H представляют собой различные соедине­ния. В связи с этим он считал, что четыре единицы валентности углерода неодинаковы. Это допущение приводило к неправиль­ному выводу, что число изомеров различных соединений должно быть значительно расширено. Однако Э. Эрленмейер отказался от своих утверждений лишь после того, как К. Шорлеммер[[79]](#footnote-79) показал, что кажущаяся изомерия дйметила и водородистого этила в действительности не существует (1864). Подобные же доказательства были получены вскоре и другими исследова­телями.

А М. Бутлеров отчетливо понимал значение правильного объ­яснения изомерии для развития теории химического строения. Еще в 1861 г. он предпринял специальные исследования с целью выяснения некоторых спорных вопросов изомерии. В нескольких статьях (1863—1865) он рассмотрел изомерию с точки зрения принципа постоянной атомности элементов и равнозначности их единиц сродства. Наряду с многочисленными примерами изоме­рии, легко объяснимыми, встречались и такие, которые в то время не могли быть рационально объяснены (цис- и транс­изомерия). Затруднения возникали и в случаях установления изомерии углеводородов, галогенопроизводных, кислот и соеди­нений других класбов.

В 1865 г. В. В. Марковников опубликовал статью, в которой описал пути расчета числа возможных изомеров в различных случаях. А. М. Бутлеров всецело поддержал эту работу, которая оказалась следствием последовательного применения теории химического строения.

Большое значение для утверждения теории химического строения приобрел синтез третичного спирта, осуществленный

А. М. Бутлеровым действием цинкметила на хлористый ацетил. Полученный спирт представлял собой третичный бутиловый ал­коголь (1863):

%

**= НО—G—СНз Н } О Х**

**СНз**

СНз

|  |  |
| --- | --- |
|  | СНз ' |
| G - | СНз |
|  | СНз |

Этот синтез оказался основополагающим и положил начало целой серии подобных синтезов. Два года спустя А. М. Бутлеров опубликовал сообщение о получении ряда других третичных спиртов, предсказанных теорией.

В это же время Э. Эрленмейер и почти одновременно с ним

В. В. Марковников синтезировали изомасляную кислоту, суще­ствование которой можно было предвидеть на основе теории. Действительно, если представить жирные кислоты как произ­водные простейшей муравьиной кислоты, то масляная будет пропилмуравьиной кислотой. Так как существуют два изомера пропила, то можно было предполагать существование двух мас-

**вания, в чабтности по химии углеводородов нефти. Он разработал метод пере­хода от вторичных спиртов к первичным. Широко известны работы К. Шор- леммера по истории химии. Он был личным другом К. Маркса и Ф. Энгельса.**

ляных кислот. Это и было подтверждено синтезом H3Q- масляной кислоты.

Для дальнейшего развития теории химического строения большое значение получило учение о взаимном влиянии атомов в молекулах соединений. Сама идея взаимного влияния атомов уже фигурировала в докладе А. М. Бутлерова (1861). В даль­нейшем (1863) он указал, что многоатомные элементы прояв­ляют в сложных молекулах различные отношения в зависимости от природы элементов, с которьїми они связаны. Так, атом водо­рода ведет себя различно, соединен ли он с углеродом или с кислородом.

Эти идеи получили подтверждение и развитие в исследова­ниях В. В. Марковникова, и в особенности в его докторской дис­сертации «Материалы к вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869). Объясняя взаимное влияние атомов в молекулах соединений, он привлек представления о хи­мическом сродстве, проявление которого и обусловливает взаимо­влияние атомов.

Естественно, что В. В. Марковникову не удалось при усло­виях состояния химии в 60-х гг. прошлого столетия установить общие законы взаимовлияния атомов. Однако он установил несколько важных частных положений, получивших название «правил Марковникова». Среди них известное правило: «Галоид присоединяется к наименее гидрогенизованному углероду, т. е. такому, который наиболее подвержен влиянию других угле - родных паев» ‘.

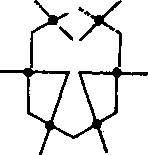
Впоследствии вопрос о взаимном влиянии атомов в соедине­ниях привлек внимание многих выдающихся химиков. Уже через несколько лет после доклада А. М. Бутлерова в Шпейере и осо­бенно после выхода в свет его учебника «Введение к полному изучению органической химии» теория химического строения получила признание подавляющего числа химиков. Многие из них своими экспериментальными исследованиями значительно расширили фактический материал, подтверждающий выводы из теории. Среди ученых были и противники теории химического строения, К их числу принадлежал прежде всего А. Кольбе. В течение многих лет он ожесточенно выступал против сторон­ников теории в своем журнале («Журнал практической химии»). Он пытался, хотя и безуспешно, представить теорию химического строения как «извращение представлений». Небезынтересно, что одним из аргументов его против теории химического строения было то обстоятельство, что она легко отвечает на трудные воп­росы. Совсем молодые и неопытные химики, пользуясь теорией химического строения, в состоянии высказывать свои суждения по сложным вопросам конституции веществ. Таким образом,.

по замечай йю А . К олй е, теория химического строения — это «игра для химических детей» (!?). Своими выступлениям против теории химического строения он найоминал выступления Я. Берцелиуса против унитарных воззрений.

С безразличием и даже отрицательно относился к теории химического строения и другой видный химик конца XIX в. ■— М. Бертло, он не пользовался формулами строения. '

Отдельные выступления против теории химического строения и попытки со стороны некоторых химиков обходиться без нее в практической работе не оказали никакого влияния на ее даль­нейшее развитие и особенно на внедрение в практику органи­ческой химии синтетических исследований, и в частности «на­правленных синтезов».

Важным событием для ■ утвержде ния теории химического строения было установление химического строения бензола и' ароматических соединений. К 1860 г. стало известно большое количество веществ, богатых углеродом, содержащих шесть или семь атомов углерода в молекуле и сбладающих многими общи­ми свойствами Считалось\* что все они содержат радикал Qhfe (фенил), служивший как бы ядром многочисленных соединений.



Попытки установить строение бензола, исходя из цепного строения его молекулы, приводили к выводу, что между углеро- дами должны существовать кратные связи В 1865 с А Кесуле пришел к выводу, что бензол должен иметь кольцевое строение . В следующем году он выступил с идеей, что шесть атомов угле­рода, образующие замкнутую цель (бензольное кольцо), связаны друг с другом попеременно то одной, то двумя связями. Тогда же А. Кекуле высказал утверждение, что из такого строения можно вывести все производные, относящиеся к группе аромати­ческих соединений. В своем учебнике (1867) он привел также следующие изображения строения бензола:

4

s/"4a

2

6

\/

1

***Различные формулы строения бензола***

В дальнейшем А . К екуле ввел общепринятую в настоящее время формулу бензола, которая позволила точно предвидеть число возможных изомеров моно-, ди- и три-замеЩенных бен­зола.

Бензольная теория А Кекуле была принята всеми сторонни­ками учения о химическом строении в качестве ее естественного развития. То обстоятельство, что формула бензола давала на­глядное представление о строении ароматических соединений ипри этом объясняла их своеобразные свойства, вызвало ряд исследований ароматических соединений, подтверждающих вы­воды А. Кекуле.

Формула Кекуле вызвала, однако, и некоторые замечания и критику со стороны отдельных химиков. Было предложено не­сколько других формул. Так, известны формулы И. Лошмидта (параллелограмм), Адольфа Клауса (1840—1900) — в виде шестиугольника со связями, направленными внутрь, формулы Дж. Дьюара (1842—1923), Альберта Ладенбурга^ (1842—1911) и т. д. Обсуждение всех этих формул в общем содействовало при­знанию бензольной теории Кекуле. В 1869 г. А. Ладенбург дока­зал, что все шесть атомов водорода в бензольном кольце равно­ценны, в результате чего были отвергнуты гипотезы о существо­вании изомеров двухзамещенных бензола в сщго-положении.

Пользуясь бензольной теорией Кекуле, К. Гребе[[80]](#footnote-80) в 1868 г. установил формулу строения нафталина, а несколько позднее и К. Либерман[[81]](#footnote-81) вывел правильную формулу антрацена. Были также установлены и формулы строения гетероциклических .соединений. В 1869 г. К. Гребе ввел для отличия производных .бензола и ароматических соединений общие приставки перед названиями соответствующих соединений — орто-, мета- и пара-.

СТЕРЕОХИМИЯ

Идея пространственного расположения атомов в молекулах была далеко не новой в начале 70-х гг. Известны высказывания по этому поводу М. В. Ломоносова (1741), В. Волластона (1813) н др. Однако возникновение стереохимии относится к 70-м гг. XIX в.

До этого времени были известны некоторые случаи изоме­рии, которые оказывались необъяснимыми с точки зрения клас­сической теории химического строения (прежде всего оптической изомерии). Вращение плоскости поляризации нескольких ве­ществ изучали еще в начале и в середине XIX в. К числу таких соединений относилась давно известная винная (d-винная) кис­лота. В 1848 г. Л. Пастер[[82]](#footnote-82) в процессе кристаллографических исследований получил кристал­лы двойной натрий-аммоний­ной соли виноградной (рацеми­ческой винной) кислоты и за-jtfi метил, что она состоит из дсрис- таллов двух видов, прщгета:пк ляющих собой как бы зеркалв \* ное отображение, друг друг|



Тщательно отделив кристал.) одной формы от другой и чив из них свободную кислоту,

Л. Пастер обнаружил, что раствор d-формы вращает плоскость поляризации вправо, а /-формы — влево1. При сме­шении обеих форм образуется исходная рацемическая вино­градная кислота.

Л. Пастер пытался объяс­нить оптическую активность ЛУи Пастер (1822 -4895)

винных кислот наличием в их

молекулах особых группировок атомов. Он высказал мысль, что. оптическая активность связана с тем, что атомы активных моле­кул расположены в углах неправильного тетраэдра.

В 1869 г. И. Вислиценус2, пытаясь объяснить случаи изоме­рии, не укладывающиеся в рамки классической теории химиче­ского строения, высказал идею о пространственном расположе­нии атомов в молекулах. По его мнению, различное положение отдельных атомов в пространстве и является причиной особого вида изомерии, названной им геометрической. Эти взгляды и послужили Я- Вант-Гоффу отправным пунктом при создании им стереохимии. В 1874 г. он высказал мысль об асимметрическом

**ной школы Л. Пастер был профессором в Дижоне, Страсбурге и затем в Лилле. С 1857 г. Л. Пастер — директор Нормальной школы. С 1867 по 1875 г. был профессором в Сорбонне. В 1889 г. основал в Париже Пастеровский институт (на средства, собранные по подписке). Пастеру принадлежат (помимо исследований по оптической активности) выдающиеся работы в области био­химии, особенно брожения. Он внес огромный вклад в развитие и усовершен­ствование промышленности виноделиц пивоварения, уксусной кислоты, шелко­тутовой промышленности и т. -д. Он выполнил также выдающиеся исследова­ния возбудителей сибирской язвы, бешенства и разработал эффективные меры борьбы с этими заболеваниями .**

1. **Обозначения d- и І- формы происходят от латинского слова dextro — право (правовращающая) и Іоеѵо — лево.**
2. **Иоганн Вислиценус (1835—1902) получил образование в Галле (Гер­мания) и в США (куда эмигрировал его отец). С 1864 г. был профессором в Цюрихе, Вюрцбурге и, наконец, Лейпциге. В молодости занимался пробле­мами физиологии. Однако главные его работы относятся к химии. Ему при­надлежит ряд синтезов. Он решительно поддержал стереохимические идеи Я. Вант-Гоффа против нападок на них со стороны отдельных ученых.**

атоме углерода в молекулах как о причине оптической активно­сти. Эта мысль вытекала из его основного положения, что фор­мулы строения органических веществ следует изображать не на плоскости, а в пространстве.

Основой стереохимии Я- Вант-Гоффа стало учение о тетра­эдрическом строении молекулы метана. Он допустил, что атом углерода расположен в центре правильного тетраэдра, а четыре вполне равноценных его сродства направлены к углам тетра­эдра. Если атом углерода связан с четырьмя различными атом­ными группами (радикалами), он становится асимметрическим и соединение оказывается оптически активным. Тетраэдрическая модель углеродного атома дала возможность Я- Вант-Гоффу наглядно представить пространственное строение многих соеди­нений. При этом наличие двойной связи он изображал в виде общего ребра двух тетраэдров (двух атомов углерода). При тройной связи общей является плоскость двух тетраэдров. Одновременно с Я. Вант-Гоффом и независимо от него близкие представления о пространственном расположении атомов в мо­лекулах были высказаны А. Ле Белем [[83]](#footnote-83) (ноябрь 1874). Статью Я. Вант-Гоффа (1874) вскоре перевели на немецкий язык, и она вышла с предисловием И. Вислиценуса (1877).

Стереохимические представления Я. Вант-Гоффа и Лр Беля далеко не сразу были признаны ведущими учеными. Многие встретили их равнодушно, особенно в связи с тем, что они исхо­дили от молодых, никому неизвестных ученых. Г. Кольбе, систе­матически выступавший против теории химического строения, встретил появление работ Я. Вант-Гоффа резкими нападками и грубыми выпадами. Тем не менее успешное применение новых представлений для объяснения трудных случаев изомерии содей­ствовали ее всеобщему признанию. В этом отношении большие заслуги принадлежат И. Вислиценусу, объяснившему, в частно­сти, загадочный случай изомерии фумаровой и малеиновой кислот, привлекавший к себе большое внимание. Было установ­лено строение обеих кислот-.

н—с—соон н—с—соон

- II II

н—с—соон ноос—с—н

малеиновая кислота фумаровая кислота

К началу 80-х гг. большинство химиков стало сознательно руководствоваться стереохимическими представлениями в иссле­дованиях.

**1 Иозеф Ахилл Ле Бель (1847—1930) по окончании Политехнической школы работал у А. Балара и А. Вюрца. В ноябре 1874 г. опубликовал в бюл­летене Французского химического общества статью «Об отношениях, сущест­вующих между атомными формами органичеаких тел и способностью враще­ния их растворов», в которой изложил независимо от Я. Вант-Гоффа стерео­химические идеи.**

***ГЛАВА XVIII.***

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПОПЫТКИ КЛАССИФИКАЦИИ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИ^ ЭЛЕМЕНТОВ ДО ОТКРЫТИЯ ^ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Первая «Таблица простых тел» появилась еще в конце XVIII в. в учебнике химии А. Лавуазье (1789). С начала XIX в. в связи с введением атомных масс основное внимание химиков было направлено на установление закономерных отношений между атомными массами элементов. В 1815 г. появилась гипотеза У. Пр'аута. В 1829 г. И. Деберейнер высказал закон триад. В 1843 г. Л. Гмелин сопоставил все известные в то время группы сходных элементов в особой таблице.

В 60-х гг. появились сопоставления атомных и эквивалент­ных масс другого рода. Многие авторы придерживались желания показать справедливость гипотезы У. Праута, особенно в груп­пах сходных элементов. Другие интересовались закономерно­стями в изменении значений атомных масс в группах сходных элементов. Первой из таких сопоставлений была так называемая «винтовая линия», или «земной винт» (vis tellurique) А. де Шан- куртуа1. В своих сообщениях он сделал попытку сопоставить свойства элементов в виде.кривой. Он нанес на боковую поверх­ность цилиндра линию под углом 45° к его основанию. Поверх­ность цилиндра разделена вертикальными линиями на 16 частей (атомная масса кислорода равна 16). Атомные массы элементов и молекулярные массы простых тел были изображены в виде точек на винтовой линии в соответствующем масштабе. Если развернуть образующую цилиндра, то на плоскости получится ряд отрезков прямых, параллельных друг другу. При таком рас­положении сходные элементы оказываются друг под другом далеко не всегда. Так, в группу кислорода попадает титан; мар­ганец включен в группу щелочных металлов, железо — в группу щелочноземельных. Однако «винтовая линия» Шанкуртуа фик­сирует и некоторые правильные соотношения между атомными массами ряда элементов. Тем не менее «винтовая линия» не отражает периодичности свойств элементов. На ее. основе, на­пример, нельзя предвидеть существование еще не открытых эле­ментов и рассчитать их атомные массы.

В 1863 г. английский химик Дж. Ньюлэндс[[84]](#footnote-84) опубликовал сообщение о соотношениях между атомными массами (эквива­лентными массами) элементов и их свойствами. Несколько позд­нее он опубликовал несколько таблиц, в которых пытался пока­зать, что возрастание эквивалентной массы в группах сходных элементов близко к постоянной величине (16—17). В другой таблице (1865) были приведены эквивалентные массы 62 элемен­тов (в порядке возрастания эквивалентных масс с небольшими перестановками). Сами эквивалентные массы в этой таблице не приведены, но элементы пронумерованы в порядке возрастания атомных масс. При этом под одним и тем же номером фигури­руют по два элемента с тождественными, по мнению автора, свойствами. Дж. Ньюлэндс зафиксировал, что каждый восьмой элемент повторяет свойства первого, восьмого и т. д., и потому назвал свою таблицу законом октав. Таблица Дж. Ньюлэндса вскрыла важное свойство повторяемости химических характе­ристик элементов. Однако она не давала никаких возможностей, для формулировки следствий и выводов, например, о свойствах еще не открытых элементов. Современники и коллеги Дж. Нью­лэндса скептически отнеслись к закону октав.

В эти же годы в печати появилось несколько таблиц элемен­тов У. Одлинга \*, которые имели некоторое сходство с построе­ниями Дж. Ньюлэндса. В них было много недочетов, что, по- видимому, понимал и сам автор, который после открытия перио­дического закона Д. И. Менделеевым никогда не выступал с претензиями на приоритет.

Через несколько недель после опубликования Д. И. Менде­леевым первой таблицы периодической системы, немецкий химик Л. Мейер[[85]](#footnote-85) выступил с настойчивой претензией на приоритет открытия и в течение многих лет продолжал настаивать на этом.

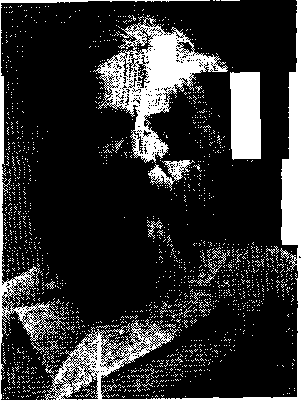
В 1864 г. Л. Мейер опубликовал книгу «Современные теории химии и их значение для химической статики», впоследствии (1894) переведенной на русский язык. В этой книге приведена таблица элементов, в которой 44 элемента (из 63 известных а то время) были расставлены в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду. Автор фиксирует внимание на разнице в величине атомных маас между сходными элементами в вертикальных группах. Назвать эту таблицу периодической системой явно невозможно.

В 1868 г. Л. Мейер составил вторую таблицу элементов, кото­рая, по утверждению некоторых немецких историков химии, будто бы предвосхищает периодическую систему Д. И. Менде­леева (1869). Она, в принципе не отличающаяся от первой, однако, не была опубликована и найдена в бумагах Л. Мейера после его смерти.

Уже после опубликования Д. И. Менделеевым первой таблицы элементов в 1869 г. Л. Мейер объявил еще об одной таблице (1870). В ней Л. Мейер ссылается на сообщение Д. И. Менде­леева. Таблицу он озаглавил «Природа химических элементов, как функция их атомных весов», что представляет собой пара­фраз заглавия статьи Д. И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов». Л. Мейер іірямо указывает на тож­дественность своей новой таблицы системе Д. И. Менделеева. В этой же статье Л. Мейер приводит известную кривую изме­нения атомных объемов как функцию атомной массы элементов. Д. И. Менделеев впрследствии отмечал наглядность периодич­ности изменения одного из свойств элементов, которую представ­ляет кривая Л. Мейера.

Попытки систематики-элементов в 40—60-х гг. XIX в. можно лишь хронологически рассматривать как предшествующие откры­тию периодического закона. Теоретическое значение большинства таблиц этого времени невелико, и можно лишь отметить малозна­чительные частные соотношения, представляющие исторический интерес.

**Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) родился в г. Тобольске в семье учителя гимназии. Образование получил в Тобольской гимназии, по окон­чании которой его мать Мария Дмитриевна (отец Менделеева умер в 1847 г.) повезла его в Москву, а затем в Петербург с целью дать ему высшее образо­вание. В 1850 г. Д. И. Менделееву удалось поступить в Главный педагогиче­ский институт в Петербурге. Во время обучения под влиянием А. А. Воскре­сенского Д. И. Менделеев стал заниматься химией и выполнил обширное исследование об изоморфизме, представленное в качестве кандидатской ра­боты при окончании института. В 1855 г.**



***Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907)***

**Д. И. Менделеев назначен учителем Ри- шельевской гимназии в Одессе. Здесь он написал другое обширное сочинение —**

**«Удельные объемы», которое и было представлено в качестве магистерской диссертациа В 1857 г. после ее защиты его назначают приват-доцентом Петер­бургского университета. В 1859 г. Д. И.**

**Менделеев получил заграничную коман­дировку. В Гейдельберге он устроил до­машнюю лабораторию и выполнил в ней исследование о силах внутреннего сцеп­ления в жидкостях. Значительным собы­тием в жизни Д. И. Менделеева за рубе­жом в эти годы было его участие в ра­ботах Международного химического кон­гресса в Карлсруэ. В начале 1862 г. он вернулся в Петербург и занимался здесь научно-литературной деятельностью, на­писав, в частности, первый на' русском языке курс «Органическая химия». С осени он начал преподавательскую рабо­ту. В 1863 г. Д. И. Менделеева избрали профессором Технологического институ­та, где он выполнил исследование «О соединении спирта с водою», которое бы­**

**ло представлено в качестве докторской работы. Успешно защитив диссертацию в 1865 г., Д. И. Менделеев получил должность профессора технической химии Петербургского университета. В 1867 г. в связи с уходом из университета**

1. **А. Воскресенского Д. И. Менделеев занял кафедру химии. Он прежде всего реорганизовал преподавание химии, пригласив для чтения курса органической- химии А. М. Бутлерова из Казани. Преподавание аналитической химии было поручено Н А Меншутки ну. За со боrf Д И Менделеев оставил курс о Сщей химии. Кроме того, в целях организации и сплочения химической обществен­ности по его инициативе было организовано Русское химическое общество (1868).**

**В 1868—1871 гг. он написал для студентов курс химии «Основы химии». В процессе работы над этим учебником и было сделано открытие периодиче­ского закона . Д . И . Менделеев следующие два года посвятил дальнейшей разработке периодического закона. В 1871 г. он опубликовал две классические статьи, в которых и были сделаны его знаменитые предсказания свойств ряда еще,не открытых элементов.**

**В 80-х гг. одной из главных тем исследований Д. И. Менделеева была тема, посвященная изучению свойств растворов. Эта работа увенчалась появ­лением обширной монографии «Исследование водных растворов по удельному весу». Здесь приведен огромный экспериментальный материал, дана сводка определений плотности растворов при различных концентрациях для 230 ве­ществ. Д. И. Менделеев придерживался химической трактовки процесса растворения и гидратации молекул растворенных веществ. Гидратная теория растворов Д. И. Менделеева получила большое значение при разработке но­вейших учений о растворах. .**

**В марте 1890 г. Д. И. Менделеев отказался от преподавательской работы в университете. Вскоре он занялся новой для себя областью исследования — разработкой новых типов бездымных порохов для военно-морского флота. Вместе с сотрудником И. М. Чельцовым (1848—1904) был получен новый тип пороха, названный пироколлодием. Осенью 1892 г. Д. И. Менделеева назначили на пост ученого хранителя мер и весов. В Главной палате мер и весов Д. И. Менделеев провел подготовительную работу для перехода на метриче­скую систему, что, однако, было осуществлено у нас в 1918 г. по инициатива**

1. **И. Ленина.**

**За 50 лет научной и педагогической деятельности Д. И. Менделеев выпол­нил гигантскую работу, ознаменовавшую целую эпоху в научном и промыш­ленном развитии России.**

ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Открытие периодического закона Д. И. Менделеевым было -непосредственно связано с подготовкой к изданию курса «Основы химии». В конце 1868 г. Д. И. Менделеев работал над первой частью курса, посвященной общим вопросам химии и химии углерода и галогенов. Перед ним возникла задача составления плана второй части, в которой должны быть описаны свойства большинства элементов. Д. И. Менделеев тщательно обдумывал различные варианты плана, желая построить его по строго логи­ческому принципу. В процессе составления плана второй части он и пришел к идее периодического закона. Сопоставляя группы химически сходных элементов, Д. И. Менделеев обнаружил, что если все известные элементы расположить в порядке возрастания атомных масс, то возможно выделить группы химически сходных элементов, разделив весь ряд на периоды и поместив их друг под другом, не изменяя порядка расположения элементов.

Опыт системы элементов, оековапной ни мх атомном весе ■ химическом сходстве.

(Теблипа. поиещекиал • начмв 1 «летя .Осяов пап' ■ верам яідмва.)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Ті = 50 | Zr = 90 | ? =190 |
|  |  | V = 51 | Nb= 94 | 13 = 192 |
|  |  | '.Сг = 52 | Mo= 96 | W = 186 |
|  |  | Мв = 55 | Rb =104,4 | Pt =197,4 |
|  |  | Fe = 56 | Rtt = 104,4 | Ir =199 |
|  |  | N1= <Ь = 59 | Pd = 106.9 | 0« =199 |
|  |  | Св -=63 4 | Ag =-103 | He =200 |
| Ве = 9,4 | Mgs 24 | 2в = 95,2 | Cd = 112 |  |
| 8=11 | At = 27,4 | 9 = 99 | Ur =116 | An =197? |
| С =12 | SI =29 | 7 = 70 | Sn =118 |  |
| N =14 | Р = 31 | Аі = 75 ' | Sb =122 | Bi =210? |
| 0 =16 | S =32 | Se = 79,4 | Те =1287 |  |
| F =19 | Cl =33,5 | Вг = 80 | J = 127 |  |
| «а =23 | К =39 | ttb = 95.4 | Cj = 133 | Tl =20\* |
|  | Ca = 40 | Sr = 97,6 | Ba =137 | Pb =207 |
|  | ? =45 | Се =. 92 |  |  |
| . | 7 Ег =56 | La. = 94 |  |  |
|  | ? у» -=бо | Di -= 95 |  |  |
|  | 7 їв = 75.6 | Дії =118? |  |  |

***Первая система элементов Д И Менделеева***

1 марта 1869 г. Д .И .М енделеев составил первую таблицу периодической системы элементов. Он сразу же увидел, что эта таблица не только дает основу логического плана второй части курса «Основы химии», но прежде всего выражает важнейший закон природы. Полученную таблицу он озаглавил «Опыт сис­темы элементов , основанной на их атомном весе и химическом сходстве», послал ее в печать и разослал многим видным хими­кам России и зарубежных стран.

19 марта Д И Менделеев должен был выступить с докладом на заседании Русского химического общества на тему «Соотно­шение свойств с атомным весом элементов». Однако в связи с отъездом сообщение от его имени на заседании сделал Н. А. Мен- шуткин. В 3tqm докладе была дана первая формулировка перио­дического закона и было отмечено: «Должно ожидать открытия многих неизвестных простых тел, например, сходных с А1 и Si элементов с паями 65—75» \*. Кроме того, было указано на основании периодической системы, что необходимо исправить атомные массы некоторых элементов. .

Придя к таким важным выводам, Д. И. Менделеев немед­ленно переключился на исследования различных вопросов^ свя­занных с периодическим законом. В течение почти двух лет (1869—1871) продолжалась напряженная работа. Результатом

исследований явилась окончательная формулировка/периодиче­ского закона и важнейших выводов и следствий из него. В двух больших статьях, опубликованных на русском и немецком язы­ках, были изложены основные положения закона и вытекающие из него следствия[[86]](#footnote-86).

Одним из важнейших разделов обеих статей Д. И. Менделеева был параграф «Применение закона периодичности к опреде­лению свойств не открытых- еще элементов». Здесь приведены знаменитые предсказания свойств ряда еще не открытых эле­ментов. Особенно подробно были рассчитаны свойства элементов, названных Д. И. Менделеевым экабором, экаалюминием и эка- силицием[[87]](#footnote-87).

Таким образом, Д. Л Менделеев теоретически и эксперимен­тально обосновал периодический закон и важнейшие следствия из него. Вскоре весь мир заговорил о периодическом законе в связи с оправданием блестящих предсказаний Д. И. Менделее­вым свойств еще не открытых элементов.

ТОРЖЕСТВО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

В течение 1872—1874 гг. в мировой химической литературе о периодическом законе почти не появлялось откликов. Однако сам Менделеев ожидал подтверждения своих предсказаний, хотя впоследствии отмечал, что «не думал, что доживу до оправ­дания следствий периодического закона».

В 1875 г. появилось Сообщение французского химика П. Э. Лекок де Буабодрана[[88]](#footnote-88) об открытии нового элемента. Он исследовал цинковую обманку из района Пиренеев и спектро­скопически обнаружил в ней присутствие неизвестного элемента. Он выделил соли этого элемента и определил его основные кон­станты. Новый элемент был назван галлием (от древнего назва­ния Франции).

Познакомившись с сообщением П. Лекок де Буабодрана, Д. И. Менделеев сразу же узнал по описанию некоторых свойств галлия предсказанный им экаалюминий. Он опубликовал неболь­шую заметку об этом, в которой отметил, в частности, ошибку П. Лекока де Буабодрана в определении плотности галлия. Л. де Буабодран с неудовольствием воспринял заметку Д. И. Менделеева и его личное письмо. О Д. И. Менделееве он никогда не слышал. Однако ему пришлось более тщательно повторить свои определения и'убедиться в справедливости ука­заний русского ученого. Таким образом,'предвидение Д. И. Мен­делеева получило блестящее подтверждение. Периодический закон сразу же привлек к сйе всеобщее внимание. С прос на основные статьи Д. И. Менделеева настолько возрос что потре­бовался перевод и срочное их издание на французском и англий­ском языках. Удивительное совпадение числовых характеристик свойств галлия, найденных П. Лекоком де Буабодраном и рас­считанных Д. И. Менделеевым, вызвало у многих химиков инте­рес к поискам еще неизвестных, но предсказанных элементов.

В 1879 г. появилось сообщение шведского химика Л. Ниль­сона 1 об открытии им нового элемента, названного скандием. На сходство этого элемента с экабором Л..Нильсону указал химик П. Т. Клеве (1840—1905), обративший внимание на иден­тичность формул оксидов экабора и скандия. Скандий был поме­щен в периодической системе на месте, указанном Д. И. Мен­делеевым в 1871 г.

Открытие скандия и полное оправдание предсказаний Д. И. Менделеева еще раз продемонстрировали значение перио­дического закона как фундаментального научного обобщения.

Через несколько лет периодический закон в третий раз при - влек к себе внимание ученого мира. В 1886 г. появилось сооб­щение о б открытии третьего из предсказанных Д. И. Менделее­вым элемен то в. Н емецкий химик К. Винклер2 сообщил об откры­тии германия, указав при этом, что новый элемент представляет собой экасилиций.

В 1885 г. профессор минералогии Фрейбергской горной ака­демии А. Вельсбах открыл в Саксонии минерал аргиродит, содер­жащий значительное количество серебра. Он просил К. Винклера произвести химический анализ нового минерала. Результат ана­лиза оказался таков, что. сумма найденных составных частей минерала составила лишь 97% навески, взятой для анализа. К. Винклер пришел к выводу,что в минерале присутствует еще какой-то элемент, не учитываемый анализом. После упорной работы в начале 1886 г. он действительно получил соединения нового элемента. Исследование его свойств показало, что он идентичен с экасилицием Д И Менделеева. К. Винклер назвал его германием, что вызвало резкие возражения некоторых уче­ных. Д. И. Менделеев, однако, поддержал название, данное К- Винклером.

1. Ларе Фредерик Нильсон (1840—1899) получил "образование в Упсаль- ском университете, где с 1866 г. был доцентом. С 1871 п вел исследования над сульфидом мышьяка и его производными. В 1878 г. стал профессором в Упсале и в дальнейшем изучал соединения тория и получил чистый торий.
2. Клеменс Александр Винклер (1833—1904) с 1857 г. — студент Горной академии во Фрейберге, где начал исследования . С 1873 г.'— профессор ана­литической и технической химии той же академии. Здесь в 1875 г. разработал метод контактного получения серной кислоты окислением оксида серы (IV) на платинированном асбесте. Занимался также газовым анализом.

Блестящее подтверждение предсказаний Менделеева оказало большое влияние на все дальнейшее развитие химии и всего естествознания. С середины 80-х гг. периодический закон был безусловно признан всем ученым миром и вошел в арсенал науки как основа научного исследования.

Авторов открытия галлия, скандия и германия, а также Б. Браунера, усовершенствовавшего периодический закон (место редкоземельных элементов), Д. И. Менделеев называл «укрепи- телями периодического закона». Открытие периодического закона и его укрепление означало не только установление взаимосвязи свойств химических элементов, но и открытие важнейшего кри­терия для точного 'определения самого понятия «элемент». Недаром Д. И. Менделеев начинает свою классическую статью о периодическом законе с определений соответствующих понятий: «Понятия простое тело и элемент нередко смешиваются между собою, подобно тому, как до О. Лорана и Ш. Же'рара смешива­лись названия частица, эквивалент и атом, а между тем для ясности химических идей эти слова необходимо ясно различать. Простое тело есть вещество, металл или металлоид с рядом физи­ческих признаков и химических реакций. Ему свойственен час­тичный вес... Оно способно являться в изомерных и полимерных формах и отличается от сложных тел только тем, что в простом теле все атомы однородны.

Напротив, под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Элементу отвечает понятие об атоме. Углерод есть эле­мент, уголь, графит и алмаз суть тела простые» [[89]](#footnote-89).

История периодического закона представляет интересный пример акта открытия и дает критерий для суждения о том, что такое открытие. Д. И. Менделеев многократно повторял, что истинный закон природы, дающий возможности для предвидения и предсказания, следует отличать от случайно замеченных зако­номерностей и правильностей. В конце XIX и в XX в. периоди­ческий закон подвергся серьезным испытаниям. Неоднократно казалось, что вновь установленные факты противоречат перио­дическому закону. Так было при открытии благородных газов и явлений радиоактивности, изотопии и т. д. Трудности возникли с размещением в системе редкоземельных элементов. На основе периодического закона происходило все дальнейшее развитие химии. На базе этого закона была установлена внутренняя струк­тура атомов и выяснены закономерности их поведения. Перио­дический закон с полным основанием называют путеводной звездой при изучении химии, при ориентировке в сложнейшем лабиринте беспредельного многообразия веществ и их превра­щений.

1 Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 102.

ГЛАВА XIX. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ И В СЕРЕДИНЕ XIX в.

В самом начале XIX в. были выполнены крупные эксперимен­тальные исследования по электролизу растворов, в особенности Г. Дэви, Я. Берцелиусом и др. Вскоре на основе этих научных работ возникла электрохимическая теория, которая стала осно­вой теоретической химии на несколько десятилетий. Исследова­ния Г. Дэви по электролизу были продолжены его знаменитым учеником М. Фарадеем \*. Вт 1834 г. он установил отношение между количеством электричества, протекающим через раствор, и экви­валентными массами продуктов электролиза, сформулировав два закона, известных под именем законов Фарадея. Кроме того, М. Фарадей ввел известные термины: «Электролит», «электрод», «анод», «катод», «ион» («катион», «анион») и Др.

Отметим также исследования-Г. Коппа[[90]](#footnote-90), посвященные уста­новлению зависимости физических свойств соединений от их сос­тава и молекулярной структуры (конституции), а в дальнейшем и от химического строения. Еще в 1831 г. профессор физики в Кеннигсберге Франц Нейман (1798—1895), имея в виду воз­можность более широкого,применения закона Дюлонга и Пти к молекулярным соединениям, нашел, что молекулярная теплоем­кость соединений равна сумме атомных теплоемкостей атомов, входящих в соединение. Иначе сказать, молекулярная тбплоем- кость приближенно представляет собой аддитивное свойство. Впоследствии Г. Копп экспериментально обосновал закон Ней­мана (закон Неймана—Коппа).

Открытие аддитивности молярной теплоемкости, естественно, поставило вопрос: не являются ли другие физические свой­ства соединений также аддитивными? Пытаясь обосновать это положение, Г. Копп установил, что между точками кипения ве­ществ в гомологических рядах'существует закономерность. Он

нашел также, что молекулярный объем соединений приближенно является аддитивным свойством.

Еще в XVII в. Хр. Гюйгенс (1629—1695) заметил, что при прохождении света через кристалл исландского шпата световые волны приобретают определенное, упорядоченное направление, В начале XVIII в. это явление получило название «поляризация света». В дальнейшем французский физик Ж. Б. Био (1774-— 1860) открыл явление вращения плоскости поляризации при про­хождении света через некоторые жидкости и растворы. Как мы видели, причина вращения плоскости поляризации была разъяс­нена Я. Вант-Гоффом.

ЗАКОНЫ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

На основе закона Р. Бойля и Ж- Гей-Люссака легко получить уравнение состояния газа pV=RT, где R=pVJT, отнесенное к 1 моль газа. Впервые эта газовая постоянная была указана в 1834 г. Б. Клапейроном [[91]](#footnote-91) (это уравнение часто'называют уравне­нием Клапейрона).

Объяснение газовых законов базируется на атомно-молеку­лярном учении и кинетической теории. Основателями кинетиче­ской теории следует считать Д. Бернулли[[92]](#footnote-92) и М. В. ЛомонЬсова. Д. Бернулли дал математическое' выражение, связывающее дав­ление газа с движением молекул. М. В. Ломоносов применил молекулярно-кинетические представления для объяснения раз­личных явлений, в частности развил молекулярно-кинетическую теорию теплоты. Окончательную разработку кинетическая теория получила в исследованиях Дж. П. Джоуля[[93]](#footnote-93), вычислившего в 1851 г. среднюю скорость движения частиц газа, Р. Клаузиуса (1822—1888), Дж. К. Максвелла (1831—1879).

Во второй половине XIX в. физик Э. Г. Амага (1840—1915) установил, что все газы отклоняются от закона Р. Бойля, осо­бенно при высоких давлениях. В связи с этим были введены понятия идеального и реального газов. В 1871 г. студент И. Д. Ван-дер-Ваальс[[94]](#footnote-94) вывел уравнение состояния реальных газов, учитывающее взаимное притяжение молекул газа и их собственный объем. Исходя из кинетической теории, были рас­считаны величины средней скорости движения и среднего пути пробега молекул. В 1865 г. И. Лошмидт на основе закона Аво­гадро и кинетической теории рассчитал число молекул газа в 1 см3 при стандартных условиях. Это число равно 2,6870-10ш (число Лошмидта, уточненное в результате дальнейших опреде­лений) .

Дж. К. Максвелл и Л. Больцман (1844—1906), пользуясь кривой распределения ошибок Гаусса, изучили распределение скоростей движения молекул газов.

Раньше всех были превращены в жидкости аммиак и оксид серы (IV) (А. Фуркруа и Л. Гитоном де Морво в 1799 г.). Основ­ная заслуга в дальнейшей разработке метода сжижения газов принадлежит М. Фарадею, превратившему в 1823 г. хлор в жид­кое состояние. Попытки сжижения водорода, кислорода и азота почти до конца XIX в. были безуспешны. Поэтому тогда говорили о существовании постоянных газов.

В 60-х гг. XIX в. профессор химии в Бельфасте Томас Эндрюс (1813—1885) изучал явления перехода газов в жидкое состояние и установил причину неудач при попытках сжижения постоянных газов. Оказалось, что для каждого газа существует темпера­тура, выше которой невозможно превратить их в жидкость даже при очень высоких давлениях. Эта температура получила назва­ние критической температуры \*.

Вскоре после появления работы Т. Эндрюса Р. П. Пикте (1842—1929) и Л. П. Кайете (1832—1913) получили в неболь­ших количествах некоторые постоянные газы в жидком состоя­нии. Метод сжижения газов в большом масштабе был разработан краковским физиком 3. Ф. Вроблевским (1845—1888) и химиком Ст. Ольшевским (1846—1915), получившим жидкий кислород.

Дальнейшее развитие техники сжижения газов основано на эффекте Джоуля—Томсона, т. е. на принципе охлаждения газа путем его расширения ниже определенной температуры. На этом же принципе К. Линде (1842—1934) разработал способ сжиже­ния газов (машина Линде). С помощью подобного же устройства Дж. Дьюар (1842—1923) впервые получил жидкий водород (1898). В 1908 г. Г. Камерлинг-Онесс (1853—1926) в Лейдене превратил в жидкое состояние гелий. Широко известный сосуд Дьюара рведен в практику в 1892 г.

ТЕРМОХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

А. Лавуазье, обративший внимание на тепловые эффекты реакций, был сторонником теории теплорода, причисляя его к элементарным телам. Вместе с П. С. Лапласом (1749—1827) он сконструировал первый, далеко не совершенный калориметр, с

1 В 1860 г. Д. И. Менделеев при изучении капиллярных явлений при раз- личных температурах установил существование температуры абсолютного ки­пения, выше которой жидкость не может существовать и превращается в газ.

помощью которого пытался определить количество теплорода, принимающего участие в реакциях.

Основываясь также на теории теплорода, Г. И. Гесс пред­принял в 30-х гг. XIX в. систематические исследования тепловых эффектов реакций и в 1840 г. установил закон постоянства сумм теплот, который можно рассматривать как следствие общего за­кона сохранения энергии.

К 50-м гг. XIX в. относятся термохимические исследования Р. А. Фавра (1813—1880) и И. Т. Зильбермана (1806—1865). Экспериментальные данные этих ученых значительно обогатили физическую химию сравнительно точными данными о тепловых эффектах реакций. Наибольшее значение в развитии термохимии приобрели исследования датского физика Юлиуса Томсена (1826—1909), опубликовавшего в 1882—1886 гг. четырехтомный труд по термохимии. Ю. Томсен высказал идею о связи химиче­ского сродства с тепловым эффектом реакции.

Значительный вклад в термохимию внес М. Бертло. Он раз­работал метод прецизионного определения теплот сгорания (ка­лориметрическая бомба Бертло). Развивая положение Ю. Том­сена, что теплота реакции есть мера химического сродства, М. Бертло утверждал, что самопроизвольно могут протекать лишь те реакции, которые сопровождаются выделением теплоты. Из нескольких возможных реакций будет идти та, которая про­ходит с максимальным выделением теплоты. Этот принцип полу­чил название принципа максимальной работы Бертло—Томсена. В дальнейшем было установлено, что этот принцип оправдыва­ется лишь при температурах вблизи абсолютного нуля.

Возникновение термодинамики непосредственно связано с развитием конструкций тепловых двигателей в эпоху промыш­ленной революции. В 1824 г. Н. Л. Сади Карно (1796—1832) рас­смотрел процесс получения механической работы на основе анализа действия паровой машины (цикл Карно). Оказалось, что работа может быть получена лишь при наличии разности темпе­ратур нагревателя и холодильника двигателя.

Б. Клапейрон развил выводы Н. Карно (1834) и ввел ценный для практики метод графического изображения процесса тепло­передачи в двигателе. Р. Клаузиус (1822—1888) провел широкие исследования о превращении теплоты в работу (1850). Он рас­смотрел этот процесс не только с точки зрения принципа сохра­нения энергии, но и с качественной стороны на основе кинетиче­ской теории. Вслед за ним профессор из Глазго У. Томсон (Кель­вин) (1824—1907) выступил с сообщениями о динамической тео­рии теплоты. У. Томсон ввел шкалу абсолютной температуры (шкала Кельвина). В эти же годы вошло в обращение понятие «энергия» по предложению У. Томсона и шотландского инже­нера У. Ранкина (1820—1872). Это понятие более точно и кон­кретно выражает тепловые, электрические и механические, а также химические эффекты по сравнению с ранее употребляв­шимся понятием «сила».

В этих работах Р. Клаузиуса и У. Томсона было сформулиро­вано первое начало термодинамики, т. е. принцип эквивалентно­сти теплоты и работы, а также и второе начало термодинамики — о невозможности перехода само собой теплоты от холодного к нагретому телу. При качественном анализе процесса перехода теплоты в работу Р. Клаузиус ввел особую функцию — меру эквивалентности (меру рассеяния энергии), получившую в 1865 г. название «энтропия»[[95]](#footnote-95). Позднее были введены и другие термоди­намические функции.

Первым, кто применил законы термодинамики к трактовке химических процессов (1868) ,был А.Горстман[[96]](#footnote-96). Изучая процесс сублимации нашатыря, он установил, что изменение давления пара в зависимости от температуры подчиняется уравнению Клаузиуса—Клапейрона:

dp Q

dT ~ *Т(Ѵі—Ѵг)* ’

где р — давление, Q — скрытая теплота сублимации, Ѵ\ — объем пара п Vг — объем твердой фазы. Пренебрегая (очень малым сравнительно с Ѵ\) и заменяя V через RTJp, получаем:

*dp pQ* dT ~ RT2 '

Разделив теперь обе части уравнения на р, получаем уравнение Клаузиуса—Клапейрона-.

dlnp Q dT = RT2

А. Горстман применил это уравнение для расчета теплот диссо­циации некоторых гидратов и карбонатов.

Плодотворным оказалось приложение принципов термодина­мики к изучению химических равновесий. В этом отношении цен­ными оказались исследования Джошиа Вилларда Гиббса (1839—

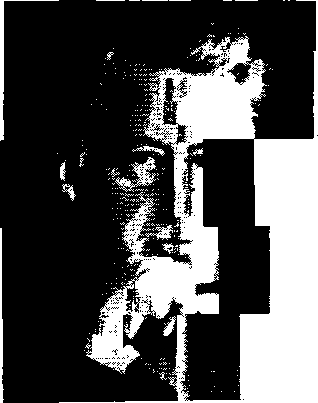
1. — профессора математики и физики в Иэльском универ­ситете (США). Работы Дж.Гиббса были опубликованы в 1873 — 1878 гг. в почти неизвестных в научном мире «Трудах Коннекти­кутской академии» и долгое время не обращали на себя внима­ния ученых Европы. В учении о химическом равновесии большое значение получило правило фаз Дж. Гиббса (1878). Первым, ктос успехом применил это правило, был Г. Розебум изучавший вначале равновесие гидратов оксида серы (IV), а в дальнейшем широко использовавший правило фаз при исследовании равно­весий в растворах и сплавах. В 1884 г. Я. Вант-Гофф в своем известном сочинении «Очерки по химической динамике» дал анализ нескольких примеров гомогенных равновесий и обосно­вал принцип подвижного равновесия. Я.Вант-Гоффу принадле­жат также известные уравнения зависимости равновесия от тем­пературы (изобара и изохора Я. Вант-Гоффа).

Для изображения равновесий в тройных системах Дж. Гиббс предложил треугольную диаграмму (1878). Впоследствии на этой основе получил развитие физико-химический анализ. В связи с принципом подвижного равновесия А. Ле Шателье[[97]](#footnote-97) предложил известное правило течения реакций при смещении равновесия. По Ле Шателье, все химические превращения можно рассматри­вать как обратимые и лишь реакции, сопровождающиеся выде­лением осадка или газа, проходят до конца.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Осмотическое давление. Явление осмоса было открыто Ж. А. Нолле (1700—1770) в 1748 г. Он поставил следующий опыт: если сосуд, наполненный алкоголем и плотно закрытый живот­ной перепонкой, поместить в воду, то вода пройдет сквозь пере­понку в сосуд. При этом создается такое давление, что перего­родка может разорваться. После Ж. Нолле было проведено много подобных наблюдений, главным образом физиологами. В 1827 г. Р. И. Дютроше (1776—1847) установил, что давление в подоб­ных случаях пропорционально концентрации раствора. Он ввел название для таких явлений — «осмос» (эндосмос и экзосмос) (oaopos— толкотня, давка, греч.).

В 1867 г. Мориц Траубе (1826—1894) предложил несколько типов перегородок, проницаемых только для воды. Я. Вант-Гофф впоследствии назвал такие перегородки полупроницаемыми. М. Траубе и другим исследователям удалось с помощью таких перегородок измерить максимальные давления при опытах с различными растворами. Наибольшее значение получили пере­городки, состоящие из пористого глиняного сосуда, в порах кото­рого был получен осадок роданида меди (II). Немецкий ботаник и химик Ф. Ф. Пфеффер (1845—1920) усовершенствовал полупро­ницаемые перегородки М. Трау­бе и построил аппарат для измерения осмотического дав­ления, с помощью которого он произвел много определений.



Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911)

Теория осмотического давле­ния была разработана Я. Вант- Гоффом К

Научная деятельность Вант- Гоффа многообразна. Выдаю­щиеся исследования выполне­ны им в области учения о рав­новесиях и в химической термо­динамики. Интерес представ­ляют также работы Я. Вант- Гоффа с сотрудниками по на­сыщенным растворам солей.

Он объяснил, в частности, об­разование в прошлые геологи­ческие эпохи Страссфуртских калийных месторождений вы­париванием океанской воды при температурах83 и26°С.

Теория разбавленных растворов была разработана Я. Вант- Гоффом в 1885 г. Имея в виду оценку величины химического сродства в растворах и познакомившись с экспериментальными данными Ф. Пфеффера, Я. Вант-Гофф пришел к выводу, что метод осмотического давления дает возможность определить притяжение растворенного вещества растворителем. В своей широкоизвестной работе «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (1885) Я . Вант -Гофф рассмотрел с термодинамических позиций использование законов Р. Бойля и Ж. Гей-Люссака к разведенным растворам и показал, что уравнение Клапейрона применимо к расчету осмотического давления:

***pv—iRT,***

где і — величина, близкая к 1 и зависящая от природы раство­ренного вещества. Я. Вант-Гофф рассмотрел несколько способов для определения коэффициента і (изотонический коэффициент).

‘Понижение давления пара раствора. Факт понижения давле­ния пара раствора по сравнению с чистым растворителем был

установлен в 1847 г. К Г. Бабо (1818—1899) и А. Вюльнером (1835—1908). Позднее Фран­суа Мари Рауль (1830—1901), профессор в Гренобле, рабо­тавший с эфирными раствора­ми, получил известное выраже­ние для молекулярного пони­жения давления пара (1887). ф. Рауль установил, что для растворов электролитов пони­жение давления пара аномаль­но. Эти результаты подтвер­дили выводы Я. Вант-Гоффа о связи между осмотическим давлением, понижением дав­ления пара растворов и пони­жением температуры замерза­ния.



Сванте Август Аррениус (1859—1927)

Осмотическая теория

Я. Вант-Гоффа получила боль- 4 шое значение в различных об­ластях науки и техники. Выводы Я. Вант-Гоффа и Ф. Рауля легли в основу разработки криоскопического и эбуллиоскопиче­ского методов определения молекулярных масс растворенных веществ.

Теория электролитической диссоциации. Я- Вант-Гоффу при установлении осмотической теории пришлось ввести в уравнение Клапейрона изотонический коэффициент і. Это отступление мож­но было объяснить диссоциацией растворенных веществ, подобно тому как аномальная плотность пара при сублимации хлорида аммония была объяснена распадом молекул на аммиак и хлоро- водород. Однако такое объяснение казалось в 80-х гг. неприем­лемым, так как было неясно, что же представляют собой про­дукты диссоциации. Ответ на этот вопрос был дан в 1887 г. С. Аррениусом ', который в результате определения электропро­водности водных растворов солей нашел, что между осмотиче­ским давлением и электрическими свойствами растворов сущест­вует определенная связь.

В 1887 г. С. Аррениус познакомился с работой Я. Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разведенных раст­воров» и сразу пришел к выводу, что изотонический коэффи-

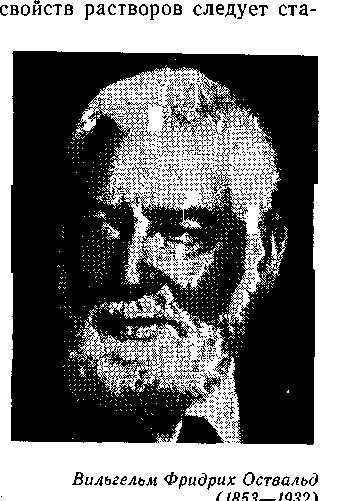
1 Сванте Август Аррениус (1859—1927) в семнадцатилетнем возрасте поступил в Упсальский университет, где занимался главным образом физи­кой. С 1881 г. работал в лаборатории Стокгольмской академии наук и в 1882 г. приступил к самостоятельным исследованиям электропроводности растворов электролитов. В последующие годы Аррениус продолжал исследования в ла­боратории В. Оствальда в Риге, а затем в лабораториях Ф. Кольрауша и Л. Больцмана и вновь у В. Оствальда, на этот раз уже в Лейпциге.

циент і и его величина объясняются диссоциацией молекул в растворе. В результате им была опубликована статья «О диссо­циации растворенных в воде веществ», в которой излагалась теория электролитической диссоциации. В 1889 г. С. Аррениус развил теорию активных молекул при объяснении газовых реак­ций и предложил известное уравнение, выражающее зависи­мость химических превращений от числа активных молекул:

А1 = Ае~Еліят>

где А[ — энергия активных молекул (сравнительно с энергией молекул А), Еа^Аі— А. Скорость реакции должна, таким обра­зом, зависеть от числа соударений между активными молеку­лами, число которых возрастает с температурой. В дальнейшем он занимался разнообразными проблемами: разрабатывал, в частности, космогонические гипотезы, вел исследования по био­химии и написал несколько научно-популярных книг.

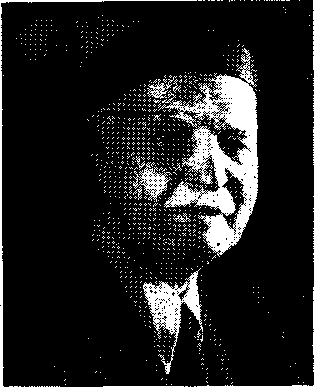
Теория электрохимической диссоциации была опубликована С. Аррениусом в первом томе только что основанного (В. Ост­вальдом, Я. Вант-Гоффом и С. Аррениусом) журнала «Физиче­ская химия». В своем первоначальном виде эта теория имела механистическую окраску. Химические отношения между раство­рителем и растворенным веществом игнорировали.



В связи с этим против теории С. Аррениуса выступили многие ученые, в том числе и Д. И. Менделеев, полагавший, что в основу объяснения вить химические отношения между растворителем и раство­ренным веществом. В 80—

90-х гг. XIX в. в литературе ве­лась широкая дискуссия по это­му вопросу. Сам С. Аррениус считал, однако, гидратную тео­рию Д. И. Менделеева ошибоч­ной. Главным союзником С. Ар­рениуса в этом был В. Ост­вальд[[98]](#footnote-98). Вант-Гофф пассивно

поддерживал теорию С. Арре­ниуса и избегал выступлений в ее защиту.



Владимир Александрович Кистяковский (1865—19о2)

В. Оствальд изучал элек­трическую проводимость орга­нических кислот с целью опре­деления их относительной силы и инверсию тростникового саха­ра этими же кислотами. Позна­комившись с первой работой С. Аррениуса (1884), он стал его сторонником. В следующем году он предложил свой извест­ный закон разведения.

Став на сторону теории электролитической диссоциа­ции, В. Оствальд внес сущест­венный вклад в эту теорию и ее приложения. В 1894 г. он пред- лбжил рассматривать аналити­ческие реакции как ионные и объяснять цвет растворов спе­цифической окраской ионов.

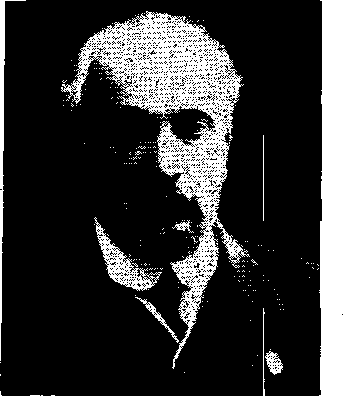
В. Оствальду принадлежат также исследования по ката­лизу. В частности, он изучил реакцию каталитического окисле­ния аммиака на платине (1900). В. Оствальд написал ряд учеб­ников и монографий, в том числе по истории химии. Лейпциг­ская лаборатория В. Оствальда в 90-х гг. XIX в. стала крупным центром исследований по физической химии. В числе ученых, в молодости работавших у В. Оствальда, можно назвать Э. Бэк- мана (1853—1923) (автора аппаратуры и термометра для крио- скопического определения молекулярных масс), В. Нернста,

С. Аррениуса, Г. Бредига (1868—1944), Г. Таммана (1861 — 1938), П. Вальдена (1853—1957) и др. Из русских ученых у В. Ост­вальда работали И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский и др.

Активным защитником теории электролитической диссоциа­ции в России был В. А. Кистяковский >, выступавший на IX съезде

1 Владимир Александрович Кистяковский (1865—1952) образование по­лучил в Киевском и Петербургском университетах. В студенческие годы вы­полнил под руководством Н. А. Меншуткина исследование на тему «Гипотеза Планка—Аррениуса». В 1889 г. изучал в лаборатории В. Оствальда электро­проводность двойных солей. С 1903 г. был лаборантом, затем ассистентом и профессором в Политехническом институте в Петербурге. Докторскую дис­сертацию «Электрохимические реакции и электродные потенциалы» защитил в 1910 г. С 1925 г. — член-корреспондент Академии наук СССР, с 1929 г. — академик. Был директором Коллоидоэлектрохимического института Академии наук СССР (ныне Институт физической химии). В. А. Кистяковский — автор учебников электрохимии и физической химии. В последние годы жизни рабо­тал в области коррозии и защиты металлов.

русских естествоиспытателей и врачей (1891) с докладом «Раз­бор возражений на теорию электролитической диссоциа­ции». Сторонником и пропаган­дистом этой теории был И. А.



Каблуков'. Еще в лаборато­рии В. Оствальда он выполнил исследование «Об электропро­водности хлористого водорода в различных растворителях» и установил, что в органических растворителях кривые молеку­лярной электрической прово­димости с разведением имеют аномальный характер. В своей докторской диссертации «Сов­ременные теории раствора в связи с учением о химическом равновесии» (1891) он выска- Иван Алексеевич Каблуков

зал идею о гидратации ионов в (1858—1942)

растворах, которую поддержи­вал п В, А. Кистяковский.

В свете теории электролитической диссоциации стали понят­ными некоторые стороны химического поведения электролитов в растворах. Так, она объяснила числа переноса И. В. Гитторфа (1824—1914) и закон Ф. Кольрауша (1840—1910) о постоянной подвижности ионов. Но вскоре после появления теории элек­тролитической диссоциации обнаружились и некоторые ее серьез­ные недостатки. С. Аррениус рассматривал раствор, подобно смеси газов, в которой молекулы распределены беспорядочно и находятся в тепловом движении. Между тем в растворах электро­литов ионы распределяются в известной степени упорядоченно благодаря взаимному притяжению, особенно в растворах силь­ных электролитов. Лишь в XX столетии были созданы теории сильных электролитов, учитывающие электростатическое взаимо­действие между ионами.

Электродный потенциал. Теория электродного потенциала, развитая в 1889 г. В. Нернстом[[99]](#footnote-99) на основе теории растворов Вант-Гоффа—Аррениуса, носит механический характер и исходит из модели растворения кристаллических тел и выделения крис­таллов из растворов. До В. Нернста ученые неоднократно пыта­лись раскрыть механизм образования тока на электродах.

Модель В. Нернста базировалась на признании, что ток воз­никает на границе металл—раствор. В. Нернст исходил из того, что на границе металл—раствор соперничают две силы: упру­гость электролитического растворения металла, которая является причиной перехода атомов металла в раствор с образованием ионов, и противодействующее этой силе осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов в растворе.

В гальваническом элементе, составленном из двух металлов, погруженных в раствор, растворяется тот металл, упругость раст­ворения которого больше осмотического давления его ионов. В то же время катионы другого металла будут выделяться на втором электроде, так как отношение упругости растворения и осмотического давления здесь будет обратным.

Теория В. Нернста оказалась применимой для идеальных растворов и в дальнейшем была усовершенствована В. Гиббсом, который ввел вместо концентраций ионов пропорциональные им активности. Теория В. Нернста в большой степени инициировала изучение гальванических цепей. Методы исследования были усо­вершенствованы после введения В. Оствальдом в 1893 г. нор­мального каломельного электрода, а в дальнейшем — водород­ного электрода Нернста (1900).

Таким образом, теория растворов Я. Вант-Гоффа и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса привели к быст­рому расширению экспериментального фактического материала и к разработке новых проблем электрохимии и теории растворов.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Сам по себе факт, что реакции протекают с различными ско­ростями, известен с давних времен. Однако первое количествен­ное исследование скорости химических реакций было выполнено Л. Вильгельми[[100]](#footnote-100) в 1850 г. С помощью поляриметра Л.Вильгельми изучал реакцию гидролиза (инверсии) сахарозы в присутствии кислот. Им было найдено известное логарифмическое выраже­ние хода реакции во времени.

1. Вальтер Герман. Нернст (1864-—1941) — один из крупнейших фнзико- химиков текущего столетия. Образование получил в университетах Цюриха, Берлина и Вюрцбурга. С 1905 г. — профессор Берлинского университета. В дальнейшем стал директором Физического института. Известен своими ис­следованиями по физической химии, особенно термодинамике и электрохимии.
2. Людвиг Фердинанд Вильгельми (1812—1864) в молодости был аптека­рем. В 1849—1854 гг. — приват-доцент Гейдельбергского университета. В по­следние годы исизни жил в Берлине.

В 1862—1863 гг. М. Бертло и Пеанн де Сен-Жиль (1832— 1863) исследовали скорость получения сложных эфиров при дей­ствии кислот на спирты. Они обнаружили, что такие реакции не протекают до конца, а достигают некоторого предела, при кото­ром в реакционной смеси находятся в равновесии спирт, кислота, эфир и вода. При добавлении новых порций спирта реакция продолжается с образованием новых порций эфира. Так было установлено, что предел реакции зависит от количества (массы) веществ в реакционной смеси.

Дальнейшее изучение скорости реакции привело норвежских ученых К- Гульдберга1 и П. Вааге2 к открытию в 1867 г. закона действующих масс, который явился обобщением работ предшест­венников этих исследователей. К. Гульдберг и П. Вааге еще в 1862 г. изучали равновесия в гетерогенных системах (твер­дая фаза — раствор). На основе большого количества (300) экспериментов они нашли, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна действующим массам реагирующих веществ. Они предложили уравнение, выражающее этот закон.

Крупным вкладом в развитие учения о скоростях химических реакций оказались работы Н. А. Меншуткина о скоростях обра­зования сложных эфиров из спиртов и кислот (1877—1884). Н. А. Меншуткин изучал влияние строения спиртов, а также и среды на скорость и предел реакций с кислотами. Он исследовал также реакции образования амидов и анилидов из соответствую­щих солей при действии кислот. Н. А. Меншуткин пошел значи­тельно дальше М. Бертло и П. Сен-Жиля, и его выводы и экспе­риментальные данные были использованы в развитии как хими­ческой кинетики, так и теории химического строения. Плодотвор­ными оказались кинетические представления. Основываясь на законе распределения скоростей молекул газа (установил К. Максвелл в 1859), Л. Пфаундлер (1867—1874) пришел к выводу, что реакция может осуществляться лишь в результате соударений молекул, энергия которых (скорость движения ) выше некоторой критической величины. Число таких активных молекул возрастает с повышением температуры. На основе этих воззрений К. Гульдберг и П. Вааге в 1879 г. усовершенствовали закон дей­ствующих масс. С. Аррениус в 1889 г. развил теорию активных (возбужденных) молекул и предложил уравнение зависимости константы скорости реакции от энергии активации.

Закон Гульдберга и Вааге применялся вначале при изучении химических равновесий (химическая статика). После появления в 1884 г. книги Я. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» этот закон нашел себе широкое применение в химической кине­

тике. Я. Вант-Гофф вывел этот закон, не прибегая к понятию химических сил, и рассматривал константу скорости реакции как величину, определяющую процесс.

Он дал классификацию реакций по их порядку (по числу молекул взаимодействующих вгществ) и различал реакции пер­вого порядка (мономолекулярные), которые могут протекать в изолированной молекуле (реакция разложения или превращения изомеров). В бимолекулярных реакциях (второго порядка) необ­ходимо принимать условие соударения двух молекул. Рассматри­вая влияние температуры на ход реакции, Я. Вант-Гофф пришел к уравнениям, связывающим изменения константы равновесия от температуры и теплового эффекта (уравнения изобары и изо­хоры реакций). Дальнейшее развитие химической кинетики уже непосредственно смыкается с успехами физической химии новей­шего времени.

УЧЕНИЕ О КАТАЛИЗЕ

В тесной связ.і/ с учение.м о скоростях химических реакций и равновесиях стоит учение о катализе. Понятие «каталитическое действие» было введено Я- Берцелиусом еще в 1835 г. Рассмат­ривая некоторые примерычкаталитических реакций, он предло­жил назвать способность некоторых веществ воздействовать на ход реакций каталитической силой. Введение этого понятия было встречено некоторыми учеными критически. X. Шёнбейн [[101]](#footnote-101) пола­гал, что гипотеза каталитической силы не может считаться научной. С подобной же критикой выступали Ю. Либих и Ф. Вё­лер.

О природе каталитических явлений было высказано несколько гипотез. В начале 40-х гг. В. Грин выдвинул идею, что катали­затор служит переносчиком реагирующих частиц. Д. Мерсер[[102]](#footnote-102) рассматривал катализ как проявление слабого химического срод­ства. А. Кекуле полагал, что катализатор сближает реагирующие частицы, благодаря чему связь между их собственными атомами ослабляется. Мощный толчок в развитии учения о катализе ока­зало промышленное применение каталитических процессов. Можно указать в качестве примера на каталитическое окисление оксида серы (IV) в свинцовых камерах или на платинированном асбесте (1855).

Значительные заслуги в развитии катализа принадлежат

В. Оствальду. Он определял роль катализатора в реакциях: «Катализатор есть всякое вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но отсутствует в конечном продукте послед-

1. Христиан Фридрих Шёнбейн (1799—1868) — профессор в Базеле. Пер­вые его исследования относятся к электрохимической пассивации железа, в ходе которых был открыт озон. В 1845 г. он получил пироксилин.
2. Джон Мерсер (1791 —1866) — руководитель ситцепечатной фабрики, он разработал процесс мерсеризации.

ней»1 (1901). В. Оствальд различал четыре типа каталитического действия: 1) выделение в пересыщенных системах, 2) катализ в гомогенных смесях, 3) гетерогенный катализ, 4) действие энзи­мов.

Эти представления получили развитие как в теоретическом отношении, так и в особенности в широком применении катали­тических процессов в промышленном производстве.

коллоидная химия

Типичные коллоидные системы привлекали внимание отдель­ных ученых с давних времен. Так, Р. Глаубер описал гидрозоли золота, применявшиеся в медицинской практике под названием «питьевое золото» (Aurum potabile). Начиная с середины XIX в. появились более систематические исследования различных кол­лоидов и взвесей. В 1851 г. Ф. Сельми (1817—1881) описал золи берлинской лазури и коллоидную серу. Однако основная заслуга в становлении коллоидной химии принадлежит Т. Грэму. Т. Грэм сконструировал диализатор, состоящий из подвешенного в раст­ворителе стеклянного колокола с отверстиями, нижняя часть которого была затянута пергаментной бумагой. С помощью этого прибора он исследовал проницаемость различных растворов, в том числе и желатины. Т. Грэм установил, что желатина и дру­гие клееподобные вещества не проходят через перепонку, и назвал такие вещества коллоидами (хсАХа — клей, греч.). Он указал, что о коллоидном состоянии следует говорить как об особой форме агрегации материи.

Т. Грэм пользовался диализатором для разделения коллоидов и кристаллоидов. Он получил коллоидные растворы трехсернис­того мышьяка, кремневой кислоты, вольфрамовой кислоты и гидроксидов железа, алюминия и хрома. Жидкие коллоидные сис­темы (растворы) он назвал золями, полутвердые коллоиды — гелями. После появления работы Т. Грэма интерес к изучению коллоидных систем резко возрос. Среди пионеров изучения кол­лоидов следует назвать И. Г. Борщева2, выступившего в 1869 г. с обстоятельным разбором природы и свойств коллоидных раст­воров. И. Борщев указал, что коллоиды представляют собой многофазные системы и что частицы золей следует рассматри­вать как агрегаты из мельчайших кристаллических образований. Он не противопоставлял в отличие от Т. Грэма коллоиды и кристаллоиды. Его взгляды в дальнейшем были развиты петер­бургским химиком П. П. Веймарном (1879—1940).

Несколько исследований в конце XIX в. было посвящено опре­делениям молекулярных масс как по осмотическому давлению,

так и криоскопическим методом. Одним из первых криоскопи- ческие исследования коллоидов осуществил А. П. Сабанеев (в Московском университете). Явление коагуляции известно с дав­них времен. В 1882 г. Г. Шульце (1853—1892) установил правило валентности, согласно которому валентность коагулирующего иона оказывает основное влияние при коагуляции. В 1900 г. У. Б. Гарди подтвердил это правило, названное позже правилом Г арди—Шульце.

В 1892 г. С. Е. Линдер и Г. В. Пиктон, вернувшись к старым опытам Ф. Рейса, подробно изучали явление электрофореза. Они установили, что частицы золей несут электрический заряд. Поэтому нейтрализацией заряда объясняли коагулирующее действие соответствующих ионов.

В развитии коллоидной химии XIX в. следует считать лишь периодом накопления фактического материала и открытия ка­чественных закономерностей. Только в текущем столетии кол­лоидная химия получила широкое развитие и многообразное практическое приложение.

ГЛАВА XX.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ химии на базе теории ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В СЕРЕДИНЕ XIX в.

И НАЧАЛО ПЕРИОДА СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Со времени возникновения органической химии ее развитие характеризовалось прежде всего постоянным и быстрым ростом числа известных соединений, как выделяемых из приро дня х материалов, так и получаемых искусственно путем соответствую­щих превращений. При постановке соответствующих эксперимен­тов все чаще оказывалось необходимым пользоваться, помимо методов химического анализа, синтетическим методом.

Большое влияние на развитие органической химии оказала проблема использования веществ, содержащихся в каменно­угольной смоле, которая является отходом при коксовании угля. Около 1810 г. в Англии стал применяться для освещения светиль­ный газ, получавшийся пирогенетическим разложением различ­ных органических веществ. Вскоре основным источником для получения светильного газа стала каменноугольная смола.

В связи с этим потре Сность в ней быстро возрасла, что и вызвало изучение состава смолы и содержания в ней разнообразных веществ. Около 1815 г. из каменноугольной смолы, помимо све­тильного газа, стали отделять легкую жидкость, называющуюся спиртом, который оказался хорошим растворителем лаков и каучука, а тяжелые фракции смолы (креозот) использовали для пропитки дерева с целью предохранения его от гниения.

При изучении состава смолы и других продуктов пирогени- тического разложения органических веществ было выделено несколько ценных индивидуальных веществ. Так,в 1826 г. М. Фа­радей, исследовавший конденсат, образующийся в баллонах со светильным газом (полученным пирогенетическим разложением рыбьего жира), открыл бензол[[103]](#footnote-103). Еще раньше (1820) А. Гарден выделил из каменноугольной смолы нафталин. В 1833 г. Ж-Дюма и О. Лоран получили при разгонке тяжелых фракций каменно­угольной смолы ацетрацен. В следующем году Ф. Ф. Рунге (1795—1867), профессор технологии в Бреслау, отогнал из смолы фенол, которому дал название «карболовая кислота». Все эти вещества скоро стали исходными для промышленного производ­ства разнообразных красителей, фармацевтических препаратов и других веществ и материалов .

Органическая химия в середине XIX в. получила мощные сти­мулы для своего развития не только в результате теоретичесюй борьбы и установления теории химического строения, но и под непосредственным воздействием потребностей производства.

Расширение исследований органических веществ потребовало разработки методов препаративной химии . В связи с этим уже около середины XIX в. аналитический период фактически закон­чился. Химики все чаще стали прибегать к методам синтеза органических веществ. Около 1860 г. начался синтетический пе­риод в развитии органической химии.

Производившиеся до этого времени отдельные синтезы не имели общей руководящей основы — теории химического строе­ния. Для осуществления тех или иных превращений нередко исследователи, не имея представления о структуре молекул, пользовались прост ым методом сложения и вычитания пытаясь получить новые вещества простым суммированием атомов исход­ных веществ. У. Перкин пытался в 1856 г. синтезировать хинин, полагая, чтоон может быть получен из толуидинаСбН4(СН3)ЫН2, если заместить один водород на аллил с образованием соеди­нения (С iH aN) .затем окислить это соединение:

2 (Qo Ніз N) -(-30= Go Н24 N2 Ог (хинин) “Ь'НгО

Хинина при этом не удалось получить, но В Н ркин обратил внимание на особые свойства продуктов реакции и, продолжив исследование, получил неожиданно краситель. Только после уста­новления теории химического строения появилась надежная обнова для направленных синтезов.

В литературе основоположником органического синтеза не вполне основательно называют М. Бертло, осуществившего в 1866 г. синтез ацетилена из элементов. Определение понятия «синтез» дал К- Шорлеммер: «Под органическим синтезом мы понимаем не только построение соединений из элементов, но и связывание углеродных атомов» '.

Получение из простых молекул соединений более сложных можно осуществить в частности наращиванием длины углерод­ного скелета или путем взаимного соединения двух углеродных атомов реагирующих молекул. Следует признать, что первые органические синтезы были выполнены задолго до М. Бертло.

В качестве примера одного из ранних синтезов укажем на синтез уксусной кислоты Г. Кольбе (1845). Он исходил из серо­углерода, который при действии хлора дает тетрахлорметаи. Пропуская пары этого вещества через накаленную трубку, Г. Кольбе получил тетрахлорэтилен. Действуя далее хлором на свету в присутствии паров воды, он обнаружил среди других про­дуктов трихлоруксусную кислоту. Превращение трихлоруксусной кислоты в уксусную было незадолго до этого осуществлено Л. Ф. Мельзенсом (1814\*^1886), одним из учеников Ю. Либиха.

Однако М. Бертло принадлежат особые заслуги в развитии органического синтеза.

Пьер Евжен Марселей Бертло (1827—1907) изучал медицину в Коллеж де Франс, но под влиянием профессоров этого коллежа Т. Ж- Пелуза (1807— 1867), А. Балара, Ж- Дюма и В. Реньо заинтересовался химией. С 1851 г. он был ассистентом у Л. Балара. С 1858 по 1876 г. стал профессором Высшей фармацевтической школы. В 1876 г. для него была учреждена специальная кафедра органической химии в Коллеж де Франс. С 1873 г. — член Парижской академии наук. В дальнейшем он занимал высшие административные долж­ности.

М. Бертло был разносторонним ученым. Ему принадлежит много книг по органической химии, термохимии, истории химии, по общим вопросам науки.

М. Бертло осуществил несколько синтезов. В 1885 г. при дейст­вии оксида углерода (II) на едкое кали при осторожном нагре­вании он синтезировал формиат калия:

СО+!КОН=НСООК

В том же году он получил алкоголь из этилена действием кон­центрированной серной кислоты. Большое значение для науки и практики получил синтез М. Бертло ацетилена. Хотя ацетилен был открыт еще в 1836 г. Е. Дэви (сыном Г. Дэви), но его соб­ственно вновь открыл М. Бертло, который получил его различ­ными способами, пропуская, например, пары этилена, метилового и этилового спиртов через сильно накаленную трубку. Название «ацетилен» было дано также М. Бертло.

В 1862 г. М. Бертло осуществил синтез ацетилена из элемен­тов пропусканием водорода через вольтову дугу с угольными электродами. Пятью годами позднее он открыл, что при нагрева­нии ацетилен конденсируется в бензол:

зс2н2=с6н6

Эту реакцию в дальнейшем изучали многие химики, в частности Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и др.

М.Бертло осуществил несколько других синтезов, открыв при этом ряд неизвестных соединений, например синтез жиропо­добных веществ из глицерина и высших жирных кислот. Некото­рые методы, введенные М. Бертло, получили применение в пре­паративной органической химии, например восстановление иодо- водородом (гидрогенизация). В 1860 г. появилось двухтомное сочинение М. Бертло «Органическая химия, основанная на син­тезе». В предисловии к этому сочинению автор поставил перед органической химией задачу: синтез соединений из элементов и окончательное изгнание из химии учения о жизненной силе. Термин «синтез» с тех пор получил всеобщее признание.

История синтетических исследований чрезвычайно обширна и требует специального рассмотрения, далеко выходящего за рамки краткого учебного пособия по истории химии.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Красильное искусство возникло в глубокой древности, но со- в ерш енствовалось в течение веков крайне медленно. Применяв­шиеся для окраски тканей красители получали главным образом из растений и животных продуктов. В XIX в. в промышленности применялись некоторые искусственные краски, среди них берлин­ская лазурь, открытая в 1704 г. В 1771 г. была обнаружена пикриновая кислота (тринитрофенол), применявшаяся для окраски шелковых и льняных тканей .

В 1856 г. был получен первый анилиновый краситель. Ани­лин — вещество основного характера — выделен впервые в 1826 г. О. Унфердорбеном (1806—1873). Он был назван кристал- лином в связи с легкой кристаллизуемостью его солей. В 1834 г. О. Рунге обнаружил в каменноугольной смоле основание, полу­чившее название «кианол». В 1841 г. Ю Ф. Фрицше действием едкого кали на индиго получил основание и назвал его анилином (от слова «анил» — испанского названия индиго). Наконец, в 1842 г. К Н. Зинин осуществил знаменитую реакцию восстанов­ления нитробензола в анилин (бензидам). А. В. Гофман в сле­дующем году установил, что четыре перечисленных основания идентичны, и предложил оставить для них одно название — «анилин».

У. Перкин [[104]](#footnote-104) в 1856 г. пытался синтезировать хинин. Не полу­чив ожидаемого результата, он решил окислить более простое основание. Он избрал анилин, сернокислая соль которого была подвергнута действию бихромата калия. Исследовав образовав­шийся при этом черный осадок, он установил в нем содержание красящего вещества, названного мовеином[[105]](#footnote-105). У. Перкин немед­ленно организовал его производство в промышленном масшта бе.

Идя по следам У. Перкина, некоторые химики занялись иссле­дованиями в надежде синтезировать другие красители. Польский химик Я- Натансон (1832—1884), а несколько позднее А. Гоф­ман получили нагреванием анилина (содержащего примеси орто- и иара-толуидинов) с безводным хлоридом олова краси­тель, названный фуксином. Производство фуксина было органи­зовано уже в 1859 г. и в дальнейшем было усовершенствовано учениками А. Гофмана.

Синтетические красители пользовались большим успехом из-за яркости окраски, и это обстоятельство вызвало в кругах химиков особый интерес к поискам новых красителей. В течение нескольких последующих лет были открыты и внедрены в прак­тику и другие анилиновые красители.

Первые данные о составе фуксина были получены в 1862 г.

А. Гофманом, доказавшим, чїо фуксин представляет собой соль основания (розанилин) и что замещение водорода в этом соеди­нении на алкильные и другие группы приводит к образованию красителей с различными цветовыми оттенками. Строение других анилиновых красителей было установлено позднее, в 1878 г., Э. Фишером и его братом О. Фишером. Они показали, что ани­линовые красители представляют собой производные трифе- нилметана, полученного впервые А. Кекуле (1874)-.

С6Н5 C6H3(CH3)NH2 CeH3(CH3)NH2

/ / /

НС—С6Н5 НС—CeH4NH2 С—СбЩМН2

XX \

с6н5 c6h4nh2 c6h4nh-hci

трифенилметан основание розанилина фуксин

Большое значение для получения разнообразных по цвету синтетических красителей получили диазосоединения. В 1858 г. И. П. Грисе (1829—1888), работавший некоторое время ассистен­том у А. Гофмана, а затем в промышленности, при действии азотистой кислоты на анилин и другие первичные ароматические амины получил соединения, содержащие диазогруппу — N = N —.

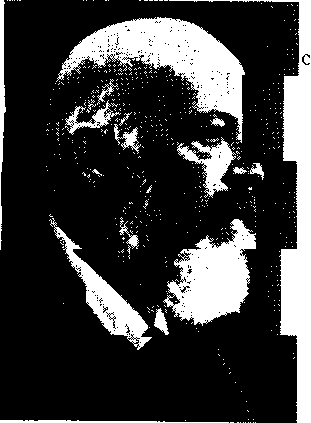
1. Уильям Перкин-старший (1838—1907) с 18 лет работал у А. Гофмана в качестве ассистента. По окончании колледжа в Лондоне вел исследования в домашней лаборатории, где при попытке синтезировать хинин открыл мовеин. В дальнейшем работал в промышленности, продолжая вести лабораторные исследования.
2. От французского слова mauve — сиреневый цвет.

Строение таких соединений было установлено в 1876 г. А. Гоф­маном и О. Виттом1. Простейший представитель этого класса соединений — диазобензол легко вступает в реакцию с фенолами и ароматическими основаниями. При этом образуются устойчи­вые основания, дающие с кислотами разнообразные красители. В конце XIX в. производство таких красителей в Германии до­стигло значительного размаха. Некоторые мелкие заводы, напри­мер Баден;Кая анилиновая и содовая фабрика, в короткий срок из предприятия с несколькими рабочими выросла до крупного капиталистического предприятия. Производство азокрасителей еще более расширилось, когда были введены в практику произ­водные нафталина Сочетания производных нафталина, нафто- лов и нафтиламинов с диазосоединениями чрезвычайно расши­рило ассортимент ценных азокрасителей.

С древнейших вр емен в Е гипте и других странах применяли ценную краску, получаемую из корней ма рены. В новое время в различных странах Европы, Азии и Африки для получения этой краски марена культивировалась на огромных плантациях. Исследование состава корней этого растения показало, что в них содержатся неустойчивые соединения, так называемые глюко- зиды, которые при ферментации разлагаются на глюкозу и раз­личные окрашенные вещества. Еще в 1827 г. французские химики Ж. Ж. Коллен (1784—1865) и П. Ж. Рубике (1780—1840) выде­лили из корней марены две краски. Одну назвали ализарином, а другую — пурпурином.

Спустя сорок лет, в 1868 г., К. Гребе2 и К. Либерман[[106]](#footnote-106) уста­новили, что ализарин является диоксипроизводным антрахинона. Поэтому оказалось возможным искусственно получать из доступ­ных исходных веществ красители, которые ранее выделяли из природных источников. В 1869 г. основано промышленное произ­водство синтетического ализарина. Оно вскоре достигло таких масштабов, что огромные плантации марены были полностью уничтожены, так как не могли конкурировать с дешевой краской, получаемой из продукта каменноугольной смолы. Помимо ализа­рина, было получено много других красителей, производных антрахинона.

Индиго — это растительный кра итцл зшстиыи еще в- транах дркнег сми р. И ин­диго, как таковое, не содер­жится в растениях. В послед­ние десятилетияХІХ в. б ыло установленр чт ов расте ня £ например I si'is t'mit огіа, со­держится глюкозид индикан,, который при ферментации рас­падается на глюкозу и белое индиго, называемое также лей- косоединением. При окислении лейкосоединения получается синее индиго (индиготин) в виде нерастворимого осадка.



Адольф Байер (1835—1917)

В течение первой половины XIX в. индиго привлекало к себе внимание химиков, стре­мившихся установить его кон­ституцию. Формулу индиго на основе анализа установил

В. Крум (1796—1867) еще вч1823 г., а впоследствии она была уточнена (C10H10N2O2). Около 1840 г. О. Эрдман (1804—1869), а также О. Лоран путем окисления индиго получили изатин:

/\ СО



NH

А. Байеру[[107]](#footnote-107) принадлежит основная заслуга в установлении структуры нндиготина. В 1865 г. он восстановил изатин в диок- сииндол, затем в оксииндол и, наконец, в индол:

Н

NH

В 1887 г. А. Байер и Г. Каро получили изатин при пропуска­нии паров этиланилпна через раскаленную трубку:

C6H5NH-C2H5^vC6H4(CO)2-NH

1 Адольф Байер (1835—1917) начал исследования под руководством Р. Бунзена, но вскоре перешел в частную лабораторию А. Кекуле в Гейдель­берге. В 1858 г. последовал за А. Кекуле в Гепт. С 1864 г. — профессор в Бер­лине, а с 1873 г. — преемник Ю. Либиха в Мюнхене. В 1905 г. — лауреат Но­белевской премии. Особенно значительны его исследования производных моче­вой кислоты. Он установил строение индиго, в 1885 г. высказал теорию напря­жения, объясняющую устойчивость циклических соединений.

В следующем году А. Байер синтезировал изатин из фенил- уксусной кислоты и подтвердил его строение, установленное еще 1869 г А Кекуле Открытие всех этих реакций позволило осу­ществить полный синтез индиготина \*, молекула которого пред­ставляет собой сочетание двух ядер индола в трансположении, как было показано в дальнейшем:

NH СО

^\/\

1 11

СО NH

Одновременно А. Байер (при участии Г. Каро) разработал промышленный способ получения индиготина, причем исходным веществом был толуол. Однако, несмотря на полный успех лабо­раторного синтеза, осуществление его в промышленном масштабе натолкнулось на трудности экономического характера. Дальней­шие попытки усовершенствования и удешевления производства индиго привели к успеху только в 1890 г., когда К Гейман (про­фессор Политехнического института в Цюрихе) нашел новый путь синтеза индиготина из фенилглицина. В 1897 г. синтетиче­ское индиго уже успешно конкурировало на рынке с природным продуктом.

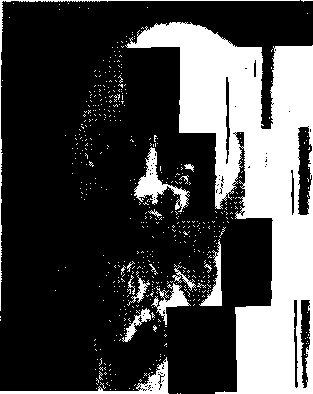
История синтеза индиго и других красителей дает блестящий пример того, каким мощным стимулом для научных исследований были потребности производства в прочных, ярких и дешевых красителях.

В процессе исследований по синтезу красителей в конце XIX в . возникла задача установить связь между цветом, светопрочно- стью и другими свойствами красителей со строением их молекул. Эту проблему пытались решить различными способами. В 1876 г. О. Витт выдвинул идею, что окраска красителей связана с нали­чием в их молекулах группировок определенных атомов. Такие группировки атомов, определяющие цветность веществ, полу­чили название «хромофоры» (носители цвета,греч) .Хромофором, по О. Витту, является, например, диазогруппа —N = N —. Веще­ства, содержащие хромофоры, назвали хромогенами. Далеко не все они окрашены и не все окрашенные хромогены •— красители. Для получения их в молекулы хромогенов вводят различные группы атомов (например, NH2, ОН, NHR, NR1R2 и др.), которые называют ауксохромами (увеличение цвета, греч.).

Опыт, накопленный химиками в процессе получения красите­лей различных классов, был использован в дальнейшем при синтезе других разнообразных веществ, ценных как в практиче­ском, так и научном отношении, в том числе пищевых, лекарст­венных, взрывчатых, фотографических реактивов и т. д

моносахариды представляют цепью. Кроме того, он устано-

Эмиль Фишер (1852—1919)



ставлены следующими формулами:

сно сн 2он

сно

со

СН2ОН

d-манноза

СН2ОН

d-фруктоза

СН 2ОН

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

В 1861 г. А. М. Бутлеров получил при действии известковой  
воды на формальдегид сиропообразное вещество, обладающее  
свойствами сахара, и назвал его метиленитаном. Это вещество в  
дальнейшем было изучено и получило название «формоза»  
(1885). Однако вскоре Э. Фишер 1 показал, что метиленитан пред-  
ставляет собой смесь двух или более моносахаридов. Реакцию  
А. М. Бутлерова можно выразить уравнением:

6СН20 = СН20Н- (СНОН)4-СНО

Строение моносахаридов изучал Р. Фиттиг (1835—1910), ко-  
торый пришел к выводу, что они представляют собой альдегиды  
гексаоксигексана (1871).

Заслуга точного установления структуры сахаров принадле-  
жит Э. Фишеру, установившему строение и пространственное  
расположение атомов в молекулах простых сахаров — гексоз и  
пентоз. До работ Э. Фишера было известно несколько природных  
моносахаридов (гексоз), имеющих общую формулу С6Н!20б.  
Важнейшими из них являются глюкоза, фруктоза, галактоза и  
сорбоза. Изучение их состава обнаружило, что они содержат  
в молекуле по пять гидроксогр^пп и представляют собой либо  
альдегиды (глюкоза), либо кетоны (фруктоза). Г. Килиани  
(1855—1945), работавший в Мюнхене, а затем во Фрейбур-

ге, пришел к выводу, что эти  
собой соединения с открытой  
вил, что открытые незадолго до  
его исследования некоторые са-  
харистые вещества содержат  
лишь пять, а не шесть атомов  
углерода в молекулах (араби-  
ноза, ксилоза), поэтому они  
должны быть отнесены к раз-  
ряду пентоз.

1 Эмиль Фишер (1852—1919) — крупнейший химик а биохимик, уче­ник А. Байера. Был профессором в Мюнхене, Эрленгене, Вюрцбурге (с 1855) и в Берлине (с 1892). Гіэмимо классических работ по изучению со­става и строения сахаров и связан­ных с этим исследований, ему при­надлежит установление строения ро­занилина, открытие реакции конден­сации альдегидов и кетонов с гидра­зином и др. С 1899 г. изучал строе­ние белков, в частности аминокислот и полипептидов. В дальнейшем син­тезировал ряд производных пурина (кофеин и теобромин).

Так как гексозы, содержащие альдегидные группы (альдогек- созы), имеют по четыре асимметришских атома углерода, а кето- гексозы — по три, то согласно стереохимической теории Я .Вант- Гоффа число оптических изомеров первых должно быть равно- 16, а вторых 8. Обычно как природные, так и искусственно полу­ченные сахара состоят из смесей нескольких изомеров и дают рацематы.

Перед Э. Фишером, поставившим перед собой задачу устано­вить строение и синтезировать все предвидимые теорией химиче­ского строения альдогексозы и кетогексозы, возникли значи­тельные трудности. Эти трудности удалось преодолеть.Э.Фишер- нашел эффективный реактив для разделения оптических изоме­ров сахаров. Эго был фенилгидразин СвН5—NH—NH2, синтези­рованный им еще в 1875 г.При действии этого вещества на саха­ра в определенных условиях образуются озазоны, представляю­щие собой кристаллические тела, плохо растворимые в воде, легко выделяемые и бб ладающие характерными свойствами. Метод Э. Фишера оказался весьма удобным и эффективным при индентификации многочисленных изомеров гексоз. Э. Фишеру удалось выделить и синтезировать четырнадцать из шестнадцати возможных альдогексоз и пять, из восьми предвидимых теорией, кетогексоз и установить их строение. При этом он прибегал ю упрощенным структурным формулам (метод проекций) и раз­работал шестнадцать о-птических изомеров альдогексоз в виде восьми пар формул, представляющих зеркальные отображения друг друга (в каждой паре). Если он изображает

I

фраилен-т Ц вСвиДШ , то гекіеозы могут быть пред­

СН2ОН

d гал-акт з о а

сно

П ервыи сахар, который был синтезирован Э. Фишером (со­вместно сЮ.Тафелем), оказался оптически неактивной d, Афрук-

■глюкоза

сн2он

и—V

и

он с—с он

і I

и он

*ос-глюкопцрацоза*

гозой (акрозой), представляющей собой рацемат природной левовращающей фруктозы и неизвестной до того времени rf-фрук- тозой. При действии дрожжей природная фруктоза разрушалась и d-фруктоза была выделена.

При синтезе Э. Фишер исходил из акролеина (насыщенный акриловый альдегид) СН2 = СН — СНО. Действием на него брома получался дибромид, который при взаимодействии с баритовой водой давал сахар:

2С3Н4Вг20+2Ва(0Н)2=СбН1206+2ВаВг2

-По названию исходного вещества образовавшийся сахар был назван акрозой. После этого Э. Фишер осуществил ряд других синтезов сахаров методами, разработанными как им самим, так и другими исследователями, в частности Г. Килиани. При этом не только были получены многочисленные альдо- и кетогексозы, но и осуществлены разнообразные превращения альдоз в кетозы, гексоз в пентозы и наоборот. Большинство полученных и иден­тифицированных Э. Фишером сахаров в природе не встречается. Их структуры с открытой цепью оказались лишь удобными моде­лями, позволившими познакомиться с чрезвычайным разнообра­зием соединений этого типа.

В самом начале текущего столетия английский химик Т. Пур­ди (1843—1916) и его ученики Дж. Ирвин (1877—1952) и

В. Хэворт (1883—1950) предприняли исследования соединений класса углеводов, в том числе полисахаридов — крахмала и цел­люлозы. Они нашли эффективный способ разделения смесей сахаров, подобный методу разделения озазонов, по Фишеру. Он состоял в получении метиловых эфиров путем превращения гидроксильных групп в метоксильные группы ОСНз. Эти исследо­ватели подвергли сомнению формулы Э. Фишера, представляю­щие моносахариды как соединения с открытой цепью, и привели к выводу о циклическом строении молекул моносахаридов.

Эта идея была не новой, ее высказывал еще до начала иссле­дований Э. Фишера немецкий химик Б. Толленс (1841 —1918). В 1883 г. Б. Толленс допускал, что молекула глюкозы может быть представлена как производное фурана:

СН2ОНСНОНСНСНОНСНОНСНОН

СМ0НСН20Н

н 9 ОН ОН

Эта структура (в дальнейшем подтвержденная) получила' название «а-глюкофураноза». При таком изображении глюкозы появляется еще один асимметрический атом углерода в альде­гидной группе, что указывает на существование еще двух опти­ческих изомеров глюкозы (а- и (3-глюкоза), различающихся положением Н- и ОН- групп у этого углерода. Оказалось, что такие изомеры действительно существуют. Они объяс­няют и мутаротацию, т. е. изменение вращения плоскости поля­ризации.

В 1926 г. В. Хэворт, подтвердивший цикличность структур молекул сахаров, пришел к выводу, что гексозы представляют собой производные пирана, имеют шестичленные кольца:

hc/°Yh

НС\ /СН сн2

пиран

Исследования структуры простых сахаров дали важные в на­учном и практическом отношении результаты, хотя и не привели к промышленному синтезу этих важнейших соединений. Значе­ние этих результатов вышло за рамки изучения природы самих, сахаров. Было установлено, что моносахариды (гексозы, пентозы,. тетрозы и т. д.) служат структурными компонентами более слож­ных углеводов— полисахаридов, крахмала и целлюлозы. Было также показано, что широко распространенные в растениях глю- козиды представляют собой соединения глюкозы с различными, веществами. Э. Фишеру удалось решить задачу синтеза глюкози- дов. Предложенный им метод состоит в нагревании слабого спир­тового раствора соляной кислоты с сахаром. При этом образуются глюкозиды соответствующих спиртов. Он установил также, что между глюкозидами и полисахаридами не существует принци­пиального различия.

Э. Фишеру принадлежат исследования структуры и синтеза веществ других классов природных соединений, в частности белков и производных мочевой кислоты и пурина. Мочевая кис­лота (основной продукт распада белков в животных организмах) была выделена еще К. Шееле в 1766 г. из камней, образующихся в мочевом пузыре. В дальнейшем ее изучали Ю. Либих и Ф. Вё­лер, установившие наличие в составе кислоты остатков мочевины

<{1838). В 60-х гг. XIX в. А. Байер пытался установить структуру[[108]](#footnote-108) мочевой кислоты. Но это удалось осуществить ученику Э. Фише­ра лишь после того, как были синтезированы производные моче­вой кислоты: кофеин, теобромин, ксантин и др.

Кофеин был изолирован из кофе Ф. Рунге (1795—1867) еще в 1820 г. Теобромин получил А. А. Воскресенский в 1842 г. из бобов какао. Некоторые другие производные мочевой кислоты также были известны с давних пор.

В 1875 г. профессор Вюрцбургского университета Л.Медикус (1847—1915) предложил структурную формулу мочевой кислоты.

Э. Фишер, осуществивший синтез производных мочевой кис- ,лоты в 1897—1899 гг., нашел, что эти вещества относятся к группе пурина:

Н

I

N — CH N

1. 1 У \

НС с/ \

1. II ^сн

N —С—N

ядро пурина

N = C-OH СНз-N—С=0 H-N-C=0

II I I / СНз II / СНз

НО С С—N \ С С—N< С С—N S

II II ^с-он , и \с.н , I, \сн

N — С—N CHa-N—С— CH3N—С—

мочевая кислота кофеин теобромин

В заключение следует остановиться на истории изучения строения терпенов, содержащихся в различных растениях, обла­дающих специфическим запахом. В первый период развития органической химии, в начале XIX в. было найдено, что в эфир­ных маслах содержится большое количество различных соедине­ний состава СюН16.

После основания теории химического строения возникла по­требность в классификации этих веществ. Первые успехи в этом отношении были достигнуты В. Тильденом (профессор в Бирмин­геме и Королевском колледже в Лондоне). 1874 г. В. Тильден предложил нитрозилхлорид в качестве характерного реактива на терпены. О. Валлах1 использовал различные реакции для

1 Отто Валлах (1847—1931) — ученик А. В. Гофмана и Ф. Вёлера. Рабо­тал в лаборатории фирмы АГФА в Берлине, затем вел преподавательскую работу. В 1889 г. заменил на посту профессора В. Мейера в Геттингене. Извес­тен своими работами, в особенности в области химии терпенов.

установления строения терпенов. Кроме О. Валлаха, развитие химии терпенов обязано исследованиям А. Байера, У. Перкина- младшего (1860—1929) и осо бенно Е Е Вагнера и др.

Еще около 1860 г. возникло предположение, что терпены. близки по свойствам и составу углеводороду (ароматическому) — цимолу. В 1884 г. О. Валлах, изучавший реакции карвона, под­твердил это предположение. ‘Впоследствии (1904) У. Перкин син­тезировал а-терпинеол и при этом вновь доказал, что по струк­туре терпены относятся к ароматическим соединениям аналогам: цимола.

В 1894 г. Е. Е. Вагнер изучал пинен, содержащийся в скипи­даре, и установил его формулу строения.

Рассмотренные отдельные примеры, характеризующие раз­витие органического синтеза некоторых природных соединений, ясно показывают, какое воздействие на развитие органической химии оказала теория химического строения А. М. Бутлерова. Однако успехи органического синтеза в XIX в. лишь заложили основы для более быстрого и разностороннего развития даль­нейших синтетических исследований.

Химики-органики прошлого столетия не могли даже и мечтать об открытии в течение последних пятидесяти лет разнообразных синтетических веществ и материалов, в значительной степени' заменивших и даже вытеснивших естественные продукты и в производстве и ,в быту.

ГЛАВА XXI.

УСПЕХИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КОНЦЕ XIX СТОЛЕТИЯ

ОТКРЫТИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Подтверждение предсказанных Д. И. Менделеевым свойств- еще не открытых элементов (галлия, германия и скандия) вы­звало широкий интерес химиков к поискам новых элементов, которые должны были заполнить пустующие клетки периодиче­ской системы. Однако открытие группы инертных газов оказа­лось совершенно неожиданным Д И Менделеев предполашл существование элемента между водородом и литием, но он не мог предвидеть целой группы элементов.

Первым из инертных газов был открыт аргон. В 1882 г. лорд. Д. Рэлей1, желая проверить справедливость гипотезы Праута,

-предпринял определение плотностей водорода и кислорода, чтобы- подтвердить или опровергнуть точность атомных масс (1 : 16). Десять лет спустя он сообщил, что это отношение в действитель­ности составляет 1 : 15,882. Д. Рэлей определил и плотность азота. Оказалось, что азот, выделенный из атмосферного воздуха, обла­дает плотностью 1,2521 г/см3, отличающейся в третьем знаке от значения плотности азота, полученного из нитрата аммония (1,2505 г/см3). Д. Рэлей выдвинул несколько гипотез для объяс­нения причин такого расхождения. Он допустил, что в атмосфер­ном азоте содержится аналог озона N3. Однако его сообщение в журнале «Природа» не привлекло широкого внимания. Лишь У. Рамзай ', заинтересовавшийся опытами Д. Рэлея, просил у него разрешения заняться этим вопросом. Проверив определения плот­ности азота, У. Рамзай получил те же результаты и объяснил это наличием примеси к атмосферному азоту N3.

Однако, когда У. Рамзай предпринял спектроскопическое исследование атмосферного азота, он убедился, что наряду с известными линиями азота в спектре отчетливо наблюдалась группа красных и зеленых линий, не принадлежавших ни одному из известных элементов. Не оставалось сомнений, что в иссле­дуемом азоте содержится примесь неизвестного газа. В связи с этим он вспомнил о старом опыте Г. Кавендиша, пытавшегося :при пропускании электрических разрядов через воздух,обогащен­ный кислородом, связать (окислиІЪ) весь азот. Г. Кавендишу не удалось окислить лишь около V120 части азота. У. Рамзай и Д. Рэлей повторили опыт Г. Кавендиша и нашли, что действи­тельно около '/so объема азота не поддается окислению.

При исследовании этого остатка газа У. Рамзай и Д. Рэлей нашли, что его плотность значительно выше плотности азота. Новый газ был назван аргоном (а — отрицательная приставка и едуоѵ — действие, греч.), т. е. недеятельным, инертным. Оказа­лось, что в атмосферном воздухе содержится 0,93% аргона. Таким образом, бесчисленные анализы воздуха, выполненные за сто с лишним лет после Г. Кавендиша, не смогли зафиксировать наличия почти 1% примеси к воздуху аргона. Новый газ ока­зался одноатомным.

Открытие аргона произвело большое впечатление в ученом мире. Свойства этого газа были неожиданными. Особенно зага-

1 Уильям Рамзай (1852—1916) после окончания университета в Глазго работал в лаборатории Р. Бунзена в Гейдельберге и у Р. Фиттига. С 1880 г. был профессором химии в Бристольском университете. С 1887 г. перешел в Лондонский университетский колледж. Был членом многих академий наук, в том^ числе и Петербургской (с 1913). Первые работы относились к органи­ческой химии, затем он вел исследования по физической химии. В 1893 г. раз­работал метод определения молекулярной массы (уравнение Рамзая— Шильдса). Известность получил своими исследованиями и открытиями инерт­ных газов.

дочной казалась его химическая инертность. В связи с этим воз­никли трудности с определением места, которое должен занимать .аргон в периодической системе.

Вскоре после открытия аргона (1894) был обнаружен еще один инертный газ — «земной» гелий. История его открытия такова: во время полного солнечного затмения в 1868 г. французский •астроном П. Жансен, наблюдавший затмение в Индии, сфото­графировал спектр хромосферы солнца и при изучении снимка обнаружил наличие в спектре яркой линии, не совпадающей с желтой линией натрия. Двумя месяцами позднее английский -астроном Н. Локьер совместно с Е. Франкландом исследовал спектр протуберанцев солнца и вновь обнаружил желтую линию, не принадлежащую известным элементам. Он высказал предпо­ложение, что эта линия принадлежит особому элементу, содер­жащемуся в солнечной атмосфере. Новому элементу было при­своено название «гелий» (I/kioq — солнце, греч.). Сообщение обоих астрономов поступило в Парижскую академию одновре­менно 23 сентября 1868 г.

Более 25 лет после этого открытие гелия в солнечной атмо­сфере оставалось лишь интересным фактом, несмотря на то что существовали некоторые указания о наличии гелия на земла Так, в 1881 г. итальянец J1. Пальмиери сообщил об открытии им гелия в газах, выделенных из вулканических пород Везувия, но это сообщение было встречено с полным недоверием.

В начале 1895 г. Д. Рэлей и У. Рамзай узнали, что америка­нец У. Гиллебрандт при изучении минералов, содержащих уран (клевеит), обнаружил выделение из них при кипячении в серной кислоте какого-то газа, принятого им предположительно за азот. В марте 1895 г. У. Рамзай, повторив опыт У. Гиллебрандта, полу­чил около 20 см3 газа и при исследовании его спектра увидел блестящую желтую линию, почти совпадающую с желтой линией натрия. Подозревая присутствие в газе неизвестного элемента, условно названного криптоном (т. е. скрытым), У. Рамзай послал пробу . газа для исследования известному спектроскописту У. Круксу [[109]](#footnote-109) и уже на другой день получил от него телеграмму. «Криптон — это гелий, приезжайте посмотреть!» Так был открыт второй инертный газ. Вскоре было установлено, что гелий содер­жится не только в урановых минералах, но и в других природных источниках, в частности в атмосфере. После этого перед У. Рам­заем вновь встала проблема размещения гелия и аргона в перио­дической системе. Не сразу он пришел к предположению о су­ществовании особой нулевой группы периодической системы. Между тем П. Лекок де Буабодран, пользуясь методом Д. И. Менделеева, пришел к этой мысли и предсказал существо­вание еще трех инертных газов. Он рассчитал даже с точностью до третьего и четвертого знака их атомные массы: 20,0945, 84,01 и 137,71. У. Рамзай между тем, также пользуясь методом Д. И. Менделеева, пришел к выводу о существовании инертного газа с атомной массой 20. В августе 1897 г., выступая с докладом на тему «Неоткрытый газ», он указал, что, «пользуясь методом нашего учителя Менделеева, можно уверенно говорить о сущест­вовании газа с атомным весом около 20» Г

Предприняв поиски этого газа, обследовав различные возмож­ные источники, У. Рамзай вернулся к изучению атмосферного воздуха. К этому времени была разработана техника сжижения воздуха и других газов (У. Траверс собрал для этого установку). В мае 1898 г. У. Рамзай, получив небольшое количество жидкого воздуха, исследовал тяжелые фракции (остаток после испарения большей части воздуха) и 31 мая открыл спектроскопическим методом новый газ — криптон. Теперь уже не оставалось сомне­ний в существовании целой группы инертных газов.

7 июня 1898 г. в результате спектрального исследования лег­кой фракции жидкого воздуха было обнаружено наличие серии линий в фиолетовой, красной и зеленой частях спектра. Новый газ назвали неоном (ѵеое — новый, греч.). В этом же году был открыт еще один инертный газ—Іссенон (Cevog —чуждый, греч.).

Таким образом, Д. Рэлей и У. Рамзай выполнили очень труд­ное исследование, увенчавшееся открытием целой группы эле­ментарных газов. Об этом свидетельствуют разработанные авто­рами методы операций с ничтожными количествами газов. Открытие инертных газов оказалось в полном смысле слова «торжеством третьего знака», т. е. высокой точности анализов.

Название Атомная масса Содержание в атмосфере, %

Кислород 15,9994 20,8

Азот 14,0067 78,05

Гелий 4,0026 0,00046

Неон 20,179 0,0016

Аргон 39,948 0,93

Криптон 83,80 0,000108

Ксенон 131,30 0,000008

ОТКРЫТИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В третьей группе периодической системы размещены ланта­ноиды (четырнадцать элементов с атомными номерами 58—71). В первые десятилетия текущего столетия эти элементы причис­ляли к редкоземельным ‘.

В 1787 г. шведский любитель-минералог К. Аррениус открыл вблизи деревни Иттерби, недалеко от Стокгольма, черный мине­рал, получивший название «иттербит». Анализ этого минерала (1794) был произведен Ю. Гадолиным[[110]](#footnote-110), установившим в нем неизвестную землю (минерал этот впоследствии был назван гадо- линитом в честь финского химика), которая получила название «иттрия» (иттриевая земля). М. Клапрот и Л. Воклен не смогли выделить из этой земли металла.

В 1803 г. М. Клапрот, исследуя тяжелый камень из Швеции, нашел в нем землю, названную орхоитовой землей. Одновременно тяжелый камень изучали Я. Берцелиус и У. Гизингер, которые установили содержание в нем земли, названной церией (от имени малой планеты Церера). Некоторое время иттрия и церия счи­тались одной и той же землей. Но в 1814 г. Я. Берцелиус и Ю. Ган нашли, что это различные земли.

В 1839 г. К. Мосандер[[111]](#footnote-111) установил, что земля церия не пред­ставляет собой оксида только одного элемента. При растворении в слабой азотной кислоте обнаружилось, что часть этой земли нерастворима. Растворимую часть К. Мосандер назвал лантаной (нерастворимая часть сохранила название церия). Двумя годами позднее он разложил лантану, выделив из нее дидиму. Сложной оказалась и первоначальная земля — иттрия. В 1843 г. К. Мосан­дер разложил ее на иттрию, тербию и эрбию. Названия этих земель произведены от имени деревни Иттерби. В дальнейшем все три эти земли исследовали длительно и кропотливо.

После открытия периодического закона стало очевидным, что иттрий, полученный в виде металла Ф. Вёлером в 1828 г., не при­надлежит к числу лантаноидов и занимает особое место в третьей группе периодической системы.

b дальнейшем исследованиями резкоземельных элементов за­нялся швейцарец Ж- Мариньяк[[112]](#footnote-112). В 1878 г. ему удалось разло­жить эрбию на две земли — эрбию и иттербию. В 1879 г. швед П. Клеве[[113]](#footnote-113) не смог получить постоянного значения атомной массы эрбия и иредиоложил, что имеет дело со смесью. Произведя тщательный анализ, он выделил из эрбии три земли — эрбию, гольмию и тулию (от Туле — древнего названия Скандинавии).

Дальнейшая история изучения редкоземельных элементов изобилует ошибочными определениями и ложными открытиями (мозандрий, филиппий, деципий и др.). Оставляя в стороне лож­ные открытия, остановимся вкратце лишь на главнейших собы­тиях. Еще в 1853 г. Ж- Мариньяк высказал предположение, что дидима представляет собой нечистый оксид. Действительно, в 1878—1879 гг. М. А. Делафонтен (ученик Ж- Мариньяка, рабо­тавший в США) и П. Лекок де Буабодран при исследовании спектра дидимы, установили, что он неодинаков для различных образцов. В 1879 г. П. Лекок де Буабодран спектроскопическим методом установил наличие в дидиме неизвестной земли, назван­ной «самария» (от имени минерала самарскита как исходного материала для исследования, открытого русским горным инже­нером В. М. Самарским).

В следующем году Ж-Мариньяк, изучая самарскит, выделил из него еще одну землю, которая в 1886 г. была получена П. Ле­кок де Буабодраном из минерала гадолинита и названа гадо­линием. Позднее, уже в начале текущего столетия (1901) самария была разделена французским химиком Е. А. Демарсе (1852—

1. на две земли — самарі/я и европия.

П. Лекок де Буабодран, выделивший из дидимы самарию, продолжал считать дидиму реальным элементом. Независимо от него дидиму изучал П. Клеве, а также чешский химик Б. Брау- нер 3, обнаруживший спектроскопически, что дидима представ­ляет собой смесь двух оксидов. В 1885 г. К. Ауэр (он же барон

1. Жан Шарль Мариньяк (1817—1894) родился в Женеве, образование получил в Париже, затем работал у Ю. Либиха в Гиссене. С 1842 г. — про­фессор химии и минералогии в Женеве. С 1878 г. работал в своей частной лаборатории. Ж. Мариньяк известен определениями атомных масс хлора, брома, иода, азота, серебра, калия и др. (всего до 30 элементов). Причиной, побудившей его заняться этими исследованиями, было желание проверить гипотезу Праута. В качестве первичной материи Ж. Мариньяк принимал по­ловину атома водорода. Ж- Мариньяк установил формулу S1O2 вместо при­нимавшейся многими формулы SІОз-
2. Пьер Теодор Клеве (1'840—1905) был профессором химии (с 1878) в Упсале. Известны его исследования по платиноа ммиачпым комплексам и ред­ким землям.

а Богуслав Браунер (1855—1935) по окончании Пражжского университета был оставлен для преподавательской работы и с 1882 г. читал здесь ку рс хи­мии. С 1897 г. — профессор университета. Познакомившись в 1870 г. с откры­тием Д. И. Менделеева, он посвятил свои исследования укреплению периоди­ческого закона. Он подтвердил вывод Д. И. Менделеева об атомной массе бериллия (9,4). Особое значение получили его исследования по редким зем­лям. В 1904 г. он предложил ввести в IV группу периодической системы рсд-

К. Вельсбах1) разделил дидиму химически на две земли — нео­димовую и празеодимовую. В 1886 г. П. Лекок де Буабодран после предварительного спектроскопического исследования выде­лил из гольмии также две земли — гольмию и диспрозию. Последнее название как бы подчеркивало трудности разделения (диспроситос означает труднодоступный).

Иттербия, полученнйя Л. Нильсоном при отделении скандия, оказалась также смесью двух земель. В 1905 г. К. Ауэр разде­лил ее на альдебараний и Кассиопей. Но независимо от К. Ауэра то же самое осуществил французский химик Ж. Урбэн2, назвав­ший эти земли иттербией и лютецией, которые и были приняты (слово «лютеция» происходит от древнего наименования Па­рижа).

Сложными и трудоемкими оказались поиски последнего из не открытых еще в начале XX в. редкоземельных элементов — № 61. Многие ученые искали его, особенно после того как Г. Мо- зели, установивший атомные номера, показал, что этот элемент должен существовать. Появилось немало сообщений о мнимом открытии этого элемента, которому присваивали различные на­звания — «иллиний», «флоренций», «циклоний» и т. д. Лишь в 1947 г. элемент № 61 был обнаружен в продуктах ядерных реак­ций (прометий).

Трудной оказалась и проблема размещения редкоземельных элементов в периодической системе. В 1889 г. Д. И. Менделеев поместил лантан в III группе, церий в IV и дидим (со знаком вопроса) в V группе. Остальные редкие земли в периодической системе 1889 г. не фигурировали. Только после предложения Б. Браунера в 1901 г. редкие земли, начиная с церия, стали поме­щать в IV группе вслед за лантаном в клетке, занимаемой в настоящее время гафнием. В дальнейшем редкоземельные эле­менты были перенесены в III группу.

ПОЛУЧЕНИЕ СВОБОДНОГО ФТОРА

В середине XIX в. одним из немногих элементов, не выделен­ных еще в свободном состоянии, был фтор. Соединения фтора были известны давно. Так, плавиковый шпат упоминается еще

А. Либавием в качестве плавня (добавки в шихту) при выплавке металлов. В течение почти всего XIX в. делались неоднократные попытки выделить содержащийся в плавиковой кислоте фтор. Но это не имело успеха. Пришлось преодолеть немало затруд­нений, прежде чем был найден подходящий материал для аппа­ратуры, так как фтор оказался необычайно агрессивным. А. Муас- сан [[114]](#footnote-114) получил свободный фтор электролизом фтористоводородной кислоты при —55°С. U-образная трубка для электролиза была изготовлена из платины и снабжена пробками из плавикового шпата.

Получение свободного фтора считалось в 80-х гг. XIX в. одной из важнейших проблем неорганической химии. Поэтому сообще­ние А. Муассана о получении фтора произвело сенсацию в ученом мире. Парижская академия наук назначила специальную комис­сию, которая подтвердила это открытие. А. Муассан подробно исследовал химические свойства фтора, получил некоторые его соединения с другими элементами (SiF4, IF5, CF4, фтороргани- ческие соединения).

А. Муассан выделил ряд достаточно чистых металлов (с не­большой примесью углерода) — хром, марганец, молибден, воль­фрам, уран, ванадий, цирконий и титан. Для этого он сконструи­ровал специальную электрическую печь, нагреваемую вольтовой дугой.

▲ТОМНЫЕ ВЕСА (МАССЫ] ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ

XIX СТОЛЕТИЯ

В середине XIX в. химики применяли при стехиометрических расчетах несколько систем атомных и эквивалентных масс, что вело к путанице в написании формул соединений. Причины рас­хождений значений атомных масс были различны. Помимо ис­пользования Я. Берцелиусом и другими исследователями непра­вильных формул оксидов металлов, некоторые игнорировали за­кон Дюлонга и Пти. Многие химики определяли атомные массы, исходя из стремления экспериментально подтвердить гипотезу Праута. Наконец, неточность анализов, недостаточная чистота исходных для анализов веществ и другие причины оказывали влияние на определение атомных масс.

В 1840 г. В. Реньо[[115]](#footnote-115), выполнивший обширные исследования с целью расширить область приложения закона Дюлонга и Пти и распространить его на химические соединения, предложил умень­шить вдвое атомную массу серебра и принять формулу оксида серебра Ag20 вместо принимавшейся Я. Берцелиусом Ag+20. Однако в то время это предложение не было принято. Ш. Жерар,

1. Анри Муассан (1852—1907) работал в аптеке, в 1874 г. получил звание фармацевта первого класса, затем вел преподавательскую работу. В 1880— 1883 гг. был лекционным ассистентом в Высшей фармацевтической школе. В 1886 г. — профессор токсикологии, в дальнейшем — профессор неоргани­ческой химии и общей химии Парижского университета. Помимо получения фтора, чистых металлов и т. д., вел исследования по неорганической химии.
2. Анри Виктор Реньо (1810—1878) — французский физик и химик. С 1854 г. был директором Севрской фарфоровой фабрики. Выполнил много исследований в различных областях физики и химии, в частности широко из­учал теплоемкость веществ. В 1840 г. вместе с Ж. Дюма предложил теорию типов.

исходя из молекулярной теории, уменьшил в два раза атомные массы многих металлов.

Что касается гипотезы Праута, то она привлекала особое внимание химиков. Первым, кто безусловно принял предложение

В. Праута, был Томас Томсон. Он произвольно изменил атомные массы многих элементов, будучи уверен, что они должны быть кратными атомной массе водорода и выражаться целыми чис­лами без дробей. Простота и кажущаяся достоверность идеи Праута делали ее настолько привлекательной, что даже во вто­рой половине XIX в. ученые часто возвращались к проблеме ее экспериментального подтверждения.

Так, Ж. Мариньяк в 1842 г. пытался определить атомные массы галогенов. Он сразу же убедился, что атомная масса хлора настолько отклоняется от целого числа, что это не может быть объяснено ошибками опыта. Ж Мариньяк принял гипотезу, что атомная масса первичной материи должна быть равна 0,5 (а не 1). Но и при таком допущении он не получил точных дан­ных для подтверждения гипотезы Праута. Интересно отметить, что трудоемкие исследования по установлению атомных масс он вел совершенно один, без сотрудников и ассистентов.

Другой химик — Ж. С. Стас1, прославившийся тщательными определениями атомных масс, был почти уверен в справедли­вости принципа Праута. Однако в результате многократно повто­ренных различными путями определений атомных масс ряда элементов он пришел «к абсолютному убеждению... и полной уверенности, что закон Праута ... не что иное, как иллюзия, чис­тая спекуляция, определенно противоречащая опыту»2.

Еще в 1840 г. Ж- Стас вместе с Ж. Дюма получили значения атомных масс для С = 12 (при 0=16) вместо прежнего 12,26, затем для хлора 35,45. Эти атомные массы долгое время считали наиболее достоверными. В 1865 г. Ж. Стас с большой тщатель­ностью проверил закон постоянства состава и нашел, что в пре­делах точности взвешивания он верен. Еще ранее, на конгрессе в Карлсруэ, он выступил с предложением относить атомные массы к кислороду (при 0=16). Это предложение было встречено бла­госклонно, но было принято лишь в конце столетия. В 1886 г. У. Крукс в докладе на собрании Британской ассоциации разви­тия наук поддерживал идею первичной материи, на основе кото­рой развил теорию эволюции элементов из «метаэлементов».

В более позднее время определениями атомных масс занима­лись многие ученые. Среди них, помимо Б. Браунера, был аме­

риканец Т. Ричардс К Вместе со своим руководителем Д. Куком (1827—1894) он работал над установлением отношения атом­ных масс Н : О и нашел, что оно равно 1 : 15,869. Т. Рихарде уточ­нил некоторые значения атомных масс.

В 1898 г. немецким химическим обществом была учреждена комиссия в составе Г. Ландольта (1831 — 1910), В. Оствальда и К. Зейберта (1851—1921) для решения вопроса о том, какие атомные массы должны быть признаны наиболее достоверными. Комиссия приняла в качестве базисного элемента кислород (при 0 = 16) и составила официальную таблицу атомных масс. В 1900 г. была учреждена постоянная Международная комиссия, которая ежегодно публиковала таблицы атомных масс. В период первой мировой войны ее деятельность прекратилась и возобно­вилась в 1921 г. В дальнейшем Комиссия по атомным массам назначается конгрессами Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) (таблицы атомных масс публи­куются раз в три года).

***ГЛАВА XXII.***

РУССКИЕ ХИМИКИ ВТОРОЙ половины

XIX СТОЛЕТИЯ

КРУПНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ШКОЛЫ РОССИИ ВТОРОЙ ПОЛОВИНЫ XIX в.

Развитие химии в России во второй половине XIX в. характе­ризуется быстрым расширением исследовательской деятельно­сти, возникновением научных школ и крупными открытиями русских ученых, выдвинувших химию в нашей стране на одно из первых мест в мире.

В течение всего XIX в. основными научными центрами в Рос­сии были химические лаборатории университетов и других выс­ших учебных заведений. Химическая лаборатория Академии наук потеряла свое былое значение ведущего научного учреждения. В то же самое время, с конца 60-х гг., в результате реформы преподавания химии в университетах число преподавателей зна­чительно возросло. В 1867 г. Д. И. Менделеев ' занял кафедру химии в Петербургском университете. Для преподавания органи­ческой химии был приглашен А М Бутлеров, а Н. А. Меншут- кин вел занятия по аналитической химии. Примеру Петербург­ского университета вскоре последовали и другие университеты России.

В результате увеличения числа преподавателей химиче­ских дисциплин и быстрого раз­вития научных исследований оживилась и научно-общест­венная деятельность русских ученых. По инициативе Д. И.



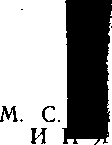
Менделеева химическая секция первого съезда русских естест­воиспытателей и врачей в са­мом начале 1868 г. приняла ре­шение об учреждении Русского химического общества', кото­рое избрало первым президен­том Н. Н. Зинина. Журнал Рус­ского химического общества на­чал издаваться с 1869 г. и сра­зу же получил мировое призна­ние.

Русские ХИМИКИ были сосре- Николай Александрович Мениіуткин доточены в столице страны — (1842—1907)

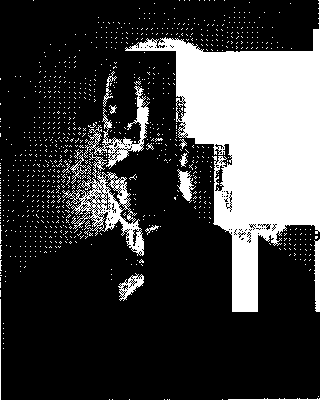
Петербурге. Здесь в универси­тете в 1869 г. образовался триумвират выдающихся химиков (Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров и Н. А Меншуткин), что в высшей степени содействовало улучшению преподавания и раз­витию исследований.

**Николай Александрович Меншуткин (1842—1907) окончил в 1862 г. Петер­бургский университет и некоторое время работал за границей у А. Штреккера (1822—1871), А. Вюрца и Г. Кольбе.**

**С 1865 г. Н. А. Меншуткин в качестве приват-доцента читал в Петербург­ском университете органическую и аналитическую химию. В 1868 г.. защитил докторскую диссертацию на тему «Синтез и свойства уреидов» и вскоре был избран профессором технической химии., Фактически он руководил занятиями по аналитической химии и в 1871 г. выпустил учебник «Аналитическая химия», выдержавший шестнадцать изданий и переведенный на иностранные языки. Кроме того, он впоследствии читал курс истории химии и опубликовал первое на русском языке оригинальное сочинение по истории химии[[116]](#footnote-116) • С 1885 г . Н. А. Меншуткин читал в университете курс органической химии, замещая больного А- М. Бутлерова, а после стал профессором органической химии, передав руководство занятиями по аналитической химии Д. П Коновалову Н. А. Меншуткин принял деятельное участие в строительстве Петербургского политехнического института и с 1901 г. был деканом металлургического ф а- культета**



***Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929)***



I”



Первые работы .Н .А Мен

Ішуткина относились к органиче-

ской химии. В 1887 г. он пред-

принял исследование скорости

химических превращений,

“ зультаты которого были оп

ікованы в серии статей под об

цщм заглавием Исследо в

влияния изомерии спиртов и кис  
лот на образование сложных

4ров». Втои ра (£ге вбло о -б  
наружено большое влияние на  
скорость реакций растворителя,  
разбавления и строения реаги-  
рующих веществ. Данные, полу-  
ченные Н. А. Меншуткиньш, по-  
служили исходными для важней-  
ших обобщений в области кине-  
тики химических процессов, сде-  
ланных Я. Вант-Гоффом.

Среди учеников А. М. Бутле-  
рова следует особо отметить

Е. Е. Вагнера. Ближайшим сотрудником и помощником А. М. Бут-  
лерова многие годы был М. Д. Львов ■, руководивший занятиями  
как студентов, так и практикантов, окончивших университет и  
специализировавшихся по органической химии.

В лабораториях Петербургского университета начинали рабо-  
тать молодые химики, получившие впоследствии известность сво-  
ими исследованиями, в частности А. Е. Фаворский, И. А. Конда-  
ков и А. И. Горбов. В лаборатории Н. А. Меншуткина занимался  
исследованиями Д. П. Коновалов.

**Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929) по окончании Горного инсти-  
тута продолжал образование в Петербургском университете, который закон-  
чил в 1880 г. Работал здесь же в качестве лаборанта, а с 1886 г. получил про-  
фессуру по аналитической химии. После ухода Д. И. Менделеева из универ-  
ситета занял кафедру общей химии. Затем занимал административные долж-  
ности (товарищ министра) и в 1916 г. вернулся к научно-преподавательской  
деятельности, стал профессором Технологического института. С 1918 по 1922 г.  
назначен профессором Горного института и директором Химико-энергетиче-  
ского института в Днепропетровске. С 1922 г. — директор Главной палаты мер  
и весов. С 1923 г. был избран академиком.**

**В своей магистерской диссертации «Об упругости пара растворов» (1884)  
сформулировал известные законы, носящие его имя и лежащие в основе тех-  
ники перегонки смесей жидкостей. В докторской диссертации «Роль контакт-  
ных действий в явлениях диссоциации» (1885) Д. П. Коновалов высказал  
важные для дальнейшего развития учения о катализе и химической кинетике  
взгляды о контактном действии твердых поверхностей.**

**1 Михаил Дмитриевич Львов (1848—1899) — работал в лаборатории  
А. М. Бутлерова с 1871 г. Только в конце жизни стал профессором в Техноло-  
гическом институте. Получил тетраметилметан и изучал реакции хлорирования,  
окисления, полимеризации и др.**

Д. П. Коновалов создал большую школу физикохимиков Многие из его учеников получили известность своими выдающи­мися исследованиями Среда них Е В Барон (J874 19Щ івский (1871—1929) Д А Байков (1870—1946) ,

Суков. (1880—1949) А И Бродский.(1895 1970) и др-

В Петербурге во второй половине XIX в. работали мн видные химики. Так, в 1859—1860 гг. Н. Н. Соколов1 и А. Н. Эн-

гельгардт2 организовали по примеру У. Жерара частную хими­ческую лабораторию (в ней могли работать все желающие). Они (основали «Химический журнал», который был первым печатным органом русских химикрв и организовали химический кружок Лаборатория Соколова и Энгельгардта просуществовал ас оег лишь три года, но сыграла большую роль в истории организации химической общественности в России.

Среди других петербургских химиков следует назвать Л. Н. Шишкова — крупного специалиста по химии взрывчатых веществ. Он обстоятельно исследовал состав и строение гремучей и фульминовой кислот, а также получил несколько нитросоеди­нений (тетранитрометан и нитроформ).

В Петербургском технологическом институте в течение трид­цати лет вел преподавательскую работу Ф. Ф. Бейльштейн. Его работы относятся к химии ароматических соединений. В 1880—■ 1883 гг. одновременно с В. В. Марковниковым Ф. Ф. Бейльштейн (совместно с А. А. Курбатовым, 1851 —1903) изучал состав ба­кинской неф ти и показал, что в отличие от пенсильванской нефти она содержит алициклические соединения. Наибольшую извест­ность Ф. Ф. Бейльштейн получил как создатель справочника по органической химии, которым пользуются и в настоящее время.

У ченик Н . Н . 3 инина, проф ессор Медико-хирургической ака­демии в Петербурге А. П. Бородин один из первых исследовал реакцию конденсации альдегидов, получил альдоль независимо от А Вюрца Большое значение имел метод Бородина по получе­нию фторорганических (ароматических) соединений. А. П. Бо­родин был выдающимся деятелем русской культурні. В старей­шем Московском университете кафедру химии в 1873 г. занял В. В. Марковников, основавший первую московскую школу хи­миков.

1. **Николай Николаевич Соколов (1826—1877) по окончании Петербург­ского университета работал у Ю. Либиха, затем у Ш. Жерара. В 1859 г. за­щитил докторскую диссертацию «О водороде в органических соединениях», затем был доцентом и профессором в Петербургском университете . С 1865 по 1872 г. —■ профессор Новороссийского университета (в Одессе). С 1872 г. — профессор Лесного института в Петербурге.**
2. **Александр Николаевич Энгельгардт (1832—1893) — видный химик (ор­ганик и агрохимик) и публицист, опубликовавший до четырехсот статей. С 1866 г. — профессор Лесного института, где вместе со своим учеником П. А. Лачиновым вел исследования. За участие в движении народников был выслан в деревню.**

***Владимир Васильевич Морковников (1838—1904)***



**» Владимир Васильевич Морковни­ков** (1838—1904) учился в Казанском ниверситете. В студенческие годы он влекался технологией, которую пре­подавал М Я Киттарь (1824— 1880)

**С 1857 г. В. В. Марковников серьез- |но увлекся химией под влиянием ІА. М. Бутлерова, только что вернув- “шегося из заграничной поездки \* высказывавшего на лекциях новые идеи о конституции соединений.**

**По окончании университета В. В. Марковников вел преподавательскую работу по аналитической химии. Пер­вое крупное исследование было пред­ставлено им в 1865 г. в качестве ма­гистерской диссертации «Об изомерии органических соединений». Получив заграничную командировку он рабо­тал некоторое время у Э. Эрленмейера в Мюнхене и у Г. Кольбе в Лейпциге, где вел самостоятельные экспери­менты.**

**Вернувшись в Казань, В. В. Мар­ковников был доцентом, а через два года, в 1869 г., защитил докторскую диссертацию на тему «Материалы к вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». Высказанные здесь мысли и положения оказали большое влияние на развитие теории хими­ческого строения.**

**После переезда А. М. Бутлерова в Петербург В. В. Марковников стал про­фессором химии в Казани, но вскоре вынужден был покинуть университет в знак протеста против увольнения прогрессивного профессора П. Ф. Лесгафта. Он получил кафедру химии в Новороссийском университете, но через два года принял приглашение Московского университета и с 1873 г. занял здесь кафедру химии.**

**Деятельность В. В. Марковникова в Москве ознаменовалась выдающи­мися исследованиями и созданием химической школы. С конца 70-х гг. он при­ступил к изучению кавказской нефти. В 1881 г. совместно со своим ассистентом**

**В. Н. Оглоблиным он опубликовал работу «Исследование кавказской нефти». Вслед за ней появились и другие сообщения по этому же вопросу.**

В. В. Марковникову принадлежат крупные заслуги в\* поста­новке и выяснении проблемы взаимного влияния атомов в орга­нических соединениях. Хорошо известны сформулированные им правила присоединения, а также замещения водорода галоге­нами. Многие молодые ученые желали работать в его лабора­тории, чтобы усовершенствовать свои знания под руководством

В. В. Марковникова. Так, у него работал А. П. Сабанеев (1843— 1923), впоследствии профессор общей химии Московского уни­верситета. Ему принадлежит в частности исследование по опре­делению молекулярной массы коллоидов. Среди учеников

В. В. Марковникова в 80-х гг. следует назвать М. И. Коновалова (1858—1906), получившего известность своими работами по нит­рованию парафиновых углеводородов. В 1893 г. в диссертации

«Нитрующешдевие азотной кислоты на углеводороды предель­ного характера» он продемонстрировал один из важных путей «оживления парафинов? а» лчающихся крайней" химической инертностью В 1899.г М И Коновалов был назанен директором невского политехнического института, где продолжал свои исследования. К школе Марковникова принадлежали также Н. М. Кижнер, А. М. Беркенгейм (профессор Московского инсти- ута тонкой химической технологии) А А Яковкин (профессор Ленинградского технологического института) А, Н. Р.ф е ормат- скиі{ прф eccojM осковского университета и один из организа­торов высшего образования в советское время), М. Н. Попов и ; Е. С. Пржевальский (впоследствии профессор Московского

университета).

ЖЕ С 1893 г. заведующим кафедрой органической химии Москов-

ского университета был назначен Н. Д. Зелинский. Плодотвор- IК ной была деятельность профессора Московского университета

ж| В. Ф. Лугинина (1834—1911) — основателя термохимической

flF лаборатории университета.

Же Лаборатория В. Ф. Лугинина пользовалась большой попу-

лярностью у молодых ученых. Среди ее сотрудников были та- Иг лантливые исследователи, в частности П. В. Зубов, А. Н. Щука-

Щ рев, В. В. Свентославский (впоследствии ведущий профессор

Варшавского университета), а в дальнейшем М. М. Попов, в И. П. Осипов и др. Со времени В. Ф. Лугинина термохимические

Як и калориметрические исследования в Московском университете

Ж стали традиционными и продолжаются в настоящее время.

Ш Вторым после Московского университета научным центром

К химии в Москве была Петровская (ныне Тимирязевская) сель­ві скохозяйственная академия. Здесь работали ученые Бутлеров-

\* ской школы. Среди них большая роль принадлежит Г. Г. Густав-

Щ сону (1842—1908). По окончании Петербургского университета

■ Щ он работал ассистентом у А. М. Бутлерова (1869—1873) и после

§к защиты магистерской диссертации стал профессором Москов-

1 ской сельскохозяйственной академии (1875), где им была выпол-

Д нена докторская диссертация «Органические соединения в их

I отношении к галоидным солям алюминия» (1884).

Исследования Г. Г. Густавсона были посвящены изучению ;і. каталитического действия хлорида алюминия на превращения

органических веществ. Большие заслуги принадлежат ему в син­тетических исследованиях с применением реакции Фриделя — А Крафтса.

г После Г. Г. Густавсона профессором химии в Московской

сельскохозяйственной академии был Н. Я- Демьянов (1861 — 1938). Здесь продолжали работать М. И. Коновалов и А. Е. Чичи- бабин (1871 — 1944).

Во второй половине XIX в. получила свое развитие Казан­ская школа химиков. После В. В. Марковникова ее возглавил А. М. Зайцев.

**Александр Михайлович Зайцев (1841—1910) по окончании Казанского университета в 1862 г. отправился за границу для продолжения образования. Он работал в лаборатории Г. Кольбе в Марбурге и у А. Вюрца в Париже и снова у Г. Кольбе. В Казань вернулся в 1865 г., где получил должность до­цента. В 1870 г. он защитил докторскую диссертацию, посвященную превра­щению жирных кислот в соответствующие алкоголи и превращению нормаль­ного бутилового спирта во вторичный спирт.**

Исследования А. М. Зайцева были продолжением и развитием синтезов, осуществленных А. М. Бутлеровым. Он разработал общие методы получения спиртов различных классов, а также рассмотрел вопрос о порядке присоединения галогеноводородных кислот к непредельным соединениям и их отщепления. А. М. Зай­цев исследовал способы получения непредельных кислот, окси­кислот и лактонов, имеющих большое значение в жировой и мы­ловаренной промышленности.

В лаборатории Казанского университета в дальнейшем начи­нали свою научную деятельность Е. Е. Вагнер[[117]](#footnote-117), С. Н. Рефор­матский (1860—1935), А. А. Альбицкий (1860—1920) и видней­шие советские химики А. Е. Арбузов и Ф. М. Флавицкий. Доктор­ская диссертация Ф. М. Флавицкого на тему «О некоторых свой­ствах терпенов в их взаимных отношениях» (1881) служила основой для развития химии терпенов. Исследования его более позднего времени посвящены различным вопросам неорганиче­ской химии.

Среди других ученых, работавших в Казани, следует назвать братьев М. М. и К. М. Зайцевых, Е!И. Любарского, И. И. Канон- никова (1854—1902) и А. Я- Богородского (1870—1944). В это же время значительно оживилась исследовательская деятель­ность химиков Киевского университета. В конце 60-х гг. кафедру химии здесь занял П. П. Алексеев.

**Петр Петрович Алексеев (1840—1891) был учеником А. А. Воскресенского. По окончании Петербургского университета (по традиции тех времен) он отправился за границу и в течение трех лет работал в лабораториях А. Вюрца. в Париже и Э. Эрленмейера в Гейдельберге. По возвращении в Петербург в 1862 г. он вскоре вновь получил заграничную командировку и на этот раз ра­ботал в различных лабораториях, в частности у Ф. Вёлера в Геттингене. В 1865 г. был назначен доцентом Киевского университета, а в 1868 г. — про­фессором химии.**

Работы П. П. Алексеева были посвящены в основном органи­ческой химии. В докторской диссертации «Монография азосо­единений» (1867) он описал метод восстановления нитробензола; в азобензол в присутствии цинковой пыли в спиртовом растворе.

Следует отметить широкую научно-литературную деятельность П. П. Алексеева. Ему принадлежит несколько учебных пособий по органической и аналитической химии и другие сочинения. Он перевел на русский язык некоторые сочинения Ш. Жерара и

С. Канниццаро, чем способствовал распространению в России прогрессивных научных идей и представлений.

Известны научные труды по технологии свеклосахарного про­изводства профессора Киевского университета Н. А. Бунге (1842—1914).

Известность получили исследования химика-органика А П Эльтекова (1846—1894), в дальнейшем профессора Харьков­ского университета, а также И . Г. Б орщова и С. Н. Реформат­ского. Среди ученых-химиков Харьковского университета сле­дует назвать Н. Н. Бекетова, заведовавшего кафедрой химии в течение тридцати лет.

**Николай Николаевич Бекетов (1827—1911) по окончании Казанского уни­верситета (1849) работал в лаборатории Н. Н. Зинина в Медико-хирургической академии. В 1855 г. он перешел в Харьковский университет, где с 1859 г. занял кафедру химии. После избрания в Академию наук (1886) он переехал в Пе­тербург.**

**Первые исследования Н. Н. Бекетова относятся к области органической химии. В Харькове его интересовали главным образом вопросы неорганической химии, имеющие теоретическое значение. В докторской диссертации на тему «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими» (1865) он описал свои многочисленные опыты по вытеснению металлов из растворов солей водородом, а также другими металлами.**

Н. Н. Бекетов установил возможность восстановления некото­рых металлов из оксидов металлическим алюминием, что позднее легло в основу алюмотермии. В петербургский период своей дея­тельности он выполнил несколько термохимических исследова­ний, определив теплоты образования многих неорганических соединений.

Преподавательская деятельность ознаменовалась введением им курса «Физическая химия» (задолго до официального отделе­ния этой науки). Впервые курс физической химии был прочитан в Харькове в 1865 г.

Н. Н. Бекетов широко известен как общественный деятель. Он выступал с научно-популярными лекциями, читал химию на Высших женских курсах. Учениками Бекетова были А. П. Эль- теков, И. П. Осипов (впоследствии профессор Харьковского университета), Ф. М. Флавицкий, В. Ф. Тимофеев.

В Новороссийском университете, основанном в 1865 г. на базе Ришельевского лицея в Одессе, профессором химии со времени основания университета был Н. Н. Соколов, организовавший здесь хорошо оборудованную лабораторию. Главным сотрудни­ком и помощником Н. Н. Соколова был А. А. Вериго (1837—

1. — воспитанник Петербургского университета, который стал профессором химии с 1871 г. После ухода Н. Н. Соколова кафед­

ру химии некоторое время занимал В. В. Марковников, а затем она перешла к А. А. Вериго.

Учениками и сотрудниками Н. Н. Соколова и А. А. Вериго были В. М. Петриев (Петриашвили), впоследствии профессор технической химии университета (с 1879), а также воспитанник Новороссийского университета П. Г. Меликов (Меликишвили). В 1917 г. П. Г. Меликов основал Тбилисский университет. Одним из учеников А. А. Вериго и П. Г. Меликова необходимо назвать Н. Д. Зелинского. Основным направлением их исследований была органическая химия.

Из этого обзора очевидно, что научно-исследовательская дея­тельность многих русских ученых ознаменовалась крупными открытиями. Среди них были теория химического строения А. М. Бутлерова и периодический закон Д. И. Менделеева, ока­завшие большое влияние на развитие мировой науки. Универси­тетский период развития химии в России, как и в других странах Европы, оказался плодотворным. Наибольший интерес для рус­ских химиков представляла органическая химия. Ученые России исследовали различные классы органических соединений, раз­работали важные методы их синтеза, открыли ряд закономер­ностей и правил, фиксирующих направление и течение реакций, получивших большое значение в дальнейшем развитии науки. Вместе с тем большинство русских химиков этого периода, вопреки пропагандировавшейся тогда доктрине «чистой науки», приняли непосредственно участие в разработке важных для раз­вития экономики страны научно-технических проблем. В особен­ности большое значение получили исследования, связанные с добычей и переработкой нефти, использованием нефтепродуктов, а также в области металлургии, энергетики и других отраслей\* промышленности и сельского хозяйства.

***ГЛАВА XXIII.***

РАДИОАКТИВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АТОМА

ОТКРЫТИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКИ В КОНЦЕ XIX СТОЛЕТИЯ

Конец XIX в. ознаменовался крупными экспериментальными открытиями в области физики, оказавшими огромное влияние на все дальнейшее развитие науки. При этом особую роль сыграло открытие рентгеновских лучей (1895), радиоактивности (1896), а также установление массы и элементарного заряда электрона.

Еще М. Фарадей и его современники проявляли интерес к явлениям прохождения электричества через газы. В середине XIX в. для исследования этих явлений применяли запаянные стеклянные трубки, наполненные разреженным газом (в концы их монтировались электроды). В 1859 г. немецкий физик Ю. Плюккер (1801 —1868) установил, что при достаточно силь­ном разрежении в трубке и приложении к электродам высокого напряжения газ начинает светиться. • Светло-голубое свечение распространяется от катода к аноду. Е. Гольдштейн (1850— 1930) предложил назвать возникающее свечение катодными лучами (1876). Три года спустя В. Крукс, работавший с боль­шими разрежениями газа, обнаружил, что в этих условиях све­чение газа прекращается, но стекло трубки флюоресцирует зеленоватым светом. В. Крукс пришел к выводу, что флюорес­ценция стекла вызывается невидимыми катодными лучами, и доказал, что эти лучи распространяются прямолинейно от като­да к аноду.

В 1895 г. французский физик Жан Перрен (1870—1942) уста­новил, что катодные лучи отклоняются в магнитном поле от пря­молинейного пути и состоят из отрицательно заряженных частиц.

В том же 1895 г., изучая свойства катодных лучей, немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845—1923) обнаружил новый вид излучения, названный им Х-лучами. Если большую индукционную катушку разрядить через трубку Крукса или другой подобный прибор и при этом трубку поместить в плотно прилегающий футляр из тонкого черного картона, то можно наблюдать, что находящийся поблизости флюоресцирующий экран (покрытый платиносинеродистым барием) начинает све­титься в темной комнате. В. Рентген нашел, что Х-лучи проходят через многие материалы, непрозрачные для обычного света, например ткани организма, исключая кости, и вызывают флюо­ресценцию различных веществ, таких, как стекло, минералы и т. д. Он обнаружил, что Х-лучи в отличие от катодных не откло­няются от своего пути в магнитном поле. Они образуются в том месте трубки Крукса, на которое падают катодные лучи (анти­катод). Уже через несколько недель после открытия Х-лучей, названных вскоре рентгеновскими, они нашли применение в медицинской практике.

О природе рентгеновских лучей велись споры. Некоторые физики полагали, что они представляют собой поток материаль­ных частиц, другие считали, что они аналогичны лучам обычного света. Лишь в 1913 г. Макс Лауэ (1879—1960) , Вальтер Фридрих (1883—1968) и Пауль Книппинг (1883—1935) обнаружили ди­фракцию этих лучей при прохождении через кристаллы. Они подтвердили тем самым точку зрения о том, что рентгеновские лучи представляют собой коротковолновые световые лучи. Это открытие легло в основу рентгенографии (лауэграммы).

Сообщение В. Рентгена об открытии Х-лучей датировано 28 декабря 1895 г. А 20 января 1896 г. математик Анри Пуанкаре (1854—1912) в своем выступлении на заседании Парижской ака­демии наук высказал мнение, что рентгеновские лучи связаны с флюоресценцией стекла в том месте круксовой трубки, куда попадают катодные лучи, и что для их получения не нужно ника­кой круксовой трубки, а достаточно иметь лишь сильно флюорес­цирующее вещество.

Присутствовавший на этом заседании Анри Беккерель (1852— 1908) — потомственный физик — решил проверить предполо­жение А. Пуанкаре и исследовать флюоресценцию некоторых материалов из коллекции его отца. Для опытов А. Беккерель выбрал сильно флюоресцирующее вещество — двойной сульфат уранила. Уже 24 февраля 1896 г. он смог сообщить Парижской академии, что этот минерал после облучения на солнцу дает излу­чение, действующее на фотопластинку, завернутую в черную непроницаемую для света бумагу. Однако уже через несколько дней, случайно проявив пластинку с положенным сверху образцом соли уранила, которая была завернута в черную бумагу и не под­вергалась облучению на солнце, А. Беккерель с удивлением обнаружил на ней черное пятно, соответствующее по контуру лежавшему на ней образцу минерала.

Таким образом, стало очевидным, что урановая соль испус­кала без предварительного облучения какие-то невидимые лучи. Дальнейшие опыты привели к выводу, что и другие соли урана обладают такими же свойствами. 2 марта 1896 г. А. Беккерель отметил, что обнаруженное явление «не может быть приписано излучению видимого света, действующего путем флюоресцен­ции». Он обнаружил также, что невидимое урановое излучение, подобно рентгеновским лучам, разряжает электроскоп вследствие ионизации воздуха. •

К концу XIX в. относится и открытие электрона. Идея диск­ретной структуры электричества вытекает из известных законов электролиза, открытых М. Фарадеем в 1834 г. Однако лишь в 1874 г. английский ученый Дж. Стоней (1826—1911) высказал идею, что электричество состоит из отдельных элементарных зарядов, связанных с атомами. В 1891 г. он предложил для эле­ментарного заряда электричества название «электрон». Впрочем, подобные же идеи высказывались в 80-х гг. XIX в. и другими уче­ными, в частности Г. Гельмгольцем. Определение величины эле­ментарного заряда электрона и его массы неразрывно связано с изучением катодных лучей. Попытки такого определения были предприняты почти одновременно многими учеными. В 1897 г. немецкий физик Э. Вихерт (1861—1928) пришел к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заря­женных частиц, или «электрических атомов», отличающихся от обычных атомов значительно меньшими размерами. Их масса, по Вихерту, составляет от 'Дооо до [[118]](#footnote-118) /гооо массы атома водорода. Заряд их неизменен.

Несколько позднее, в том же 1897 г., Дж. Дж. Томсон (1856— 1940) нашел отношение е/m (заряда к массе электрона), кото­рое оказалось ошибочным, как и определения других исследова­телей. Лишь в начале текущего столетия (1909) Р. Милликен (1868—1953) в США получил методом оседающих заряженных капелек масла значение заряда электрона, равное 4,65-1СН0 эл. ст. ед. Масса электрона оказалась равной Ѵі837 массы атома водорода.

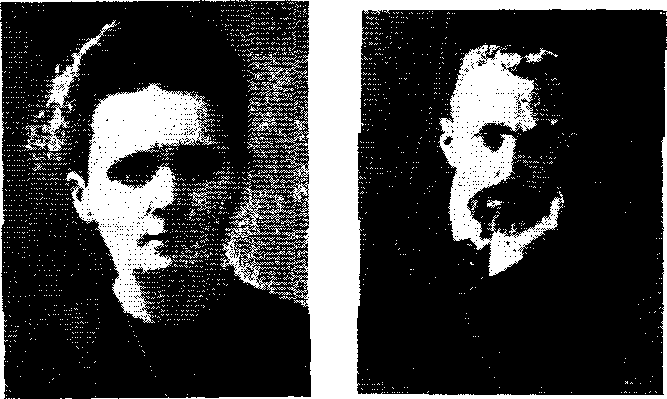
ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ МАРИЕЙ И ПЬЕРОМ КЮРИ

Открытое А. Беккерелем урановое излучение и его загадоч­ные свойства привлекли пристальное внимание многих, глав­ным образом молодых, ученых, начавших уже в 1897 г. соответ­ствующие исследования. Среди них прежде всего надо назвать М. Склодовскую-Кюри 1 и Пьера Кюри А

В поисках темы для докторской диссертации она заинтере­совалась урановым излучением и с 1897 г. приступила к их иссле­дованию. Первоначально М. Склодовская поставила перед собой ограниченную задачу — определение интенсивности излучения, испускаемого различными минералами. Она установила, что лучи Беккереля дают, помимо урановых солей, также и соли тория[[119]](#footnote-119). Вскоре в исследования М. Склодовской включился и П. Кюри.

В 1898 г. супругами Кюри было обнаружено, что некоторые урановые минералы, особенно смоляная обманка из Богемии, дают значительно более интенсивное излучение сравнительно с обычными солями урана. Они предположили, что в таких мине­ралах содержатся примеси очень активного элемента. Действи­тельно, в результате химического анализа смоляной обманки было обнаружено присутствие в нем неизвестного металла, соседа висмута в периодической системе, который супруги Кюри предложили назвать полонием. В сообщении об этом открытии Парижской академии впервые фигурирует термин «радиоактив­ность» для обозначения излучения.

Количество высокоактивной примеси в смоляной обманке



***Мария Склодовская-Кюри (1867—1934) Пьер Кюри (1859—1906)***

оказалось весьма небольшим, и исследователи испытывали нужду в приобретении минерала, стоимость которого была высо­кой. Не имея средств на покупку смоляной обманки, они, к счастью, добились бесплатного получения из Богемии остатков от переработки минерала. В результате чрезвычайно кропотли­вого и полного анализа большее количеств таких остатков они уже в конце 1898 г. получили несомненные указания о сущест­вовании еще одного высокоактивного элемента —■ аналога бария. Этот новый элемент они предложили назвать радием (radius —■ луч, лат.). Э. Демарсе при исследовании спектра фракции, содер­жащей сульфаты баріщ и радия, обнаружил новую характерную линию радия.

Перед П. и М. Кюри возникла задача выделения хотя бы небольших количеств солей полония и радия с целью определе­ния их атомных масс. Эта работа оказалась крайне тяжелой и велась в исключительно неблагоприятных условиях в заброшен­ном сарае, в котором зимой температура доходила до 6°, летом же во время дождя крыша сарая протекала. М. Склодовская- Кюри вспоминала впоследствии: «Мне приходилось обрабатывать в день до 20 кг первичного материала, и в результате весь сарай был заставлен большими химическими сосудами с осадками и растворами; изнурительный труд переносить мешки, сосуды, переливать растворы из одного сосуда в другой, по нескольку часов подряд мешать кипящую жидкость (железным шкворнем длиной почти в .мой рост) в чугунном тазѵ» ’. В таких условиях работа супругов Кюри продолжалась с 1898 по 1902 г.

В 1902 г. в распоряжении исследователей оказался наконец 0,1 г радиевой соли, и атомная масса радия оказалась равной 225. М. Склодовская-Кюри предложила поместить новый металл в периодической системе в группе щелочноземельных металлов ниже бария. Открытием полония и радия завершился важный этап работы супругов Кюри. Конечно, их исследования не огра­ничивались лишь тяжелыми и громоздкими операциями выде­ления из остатков смоляной обманки новых элементов. Они инте­ресовались природой и причинами радиоактивного излучения. В этом отношении на первых порах приходилось, однако, доволь­ствоваться лишь гипотезами. Из ранних соображений, выска­занных М. Склодовской-Кюри, заслуживает упоминания поло­жение, что радиоактивность есть свойство материи. В дальнейшем (1902) это положение было уточнено и расширено. Между тем исследования радиоактивности проводили и другие ученые в разных странах. В Канаде Э. Резерфорд в 1899 г. обнаружил неоднородность радиоактивного излучения урана. Легко погло­щаемую часть излучения он назвал а-лучами, менее поглощае­мую — (3-лучами. Однако главным центром исследований на рубеже XIX и текущего столетий продолжала оставаться лабора­тория супругов Кюри. Один из немногих добровольных сотрудни­ков Кюри — А. Дебьерн (1874—1949), изучая состав смоляной обманки, обнаружил в 1899 г. еще один новый радиоактивный элемент, названный актинием. В это же время было установлено отклонение лучей Беккереля в магнитном поле. Наконец, были открыты у-лучи и получены также первые данные о действии радиоактивных излучений на организм, указавшие на большую опасность работы с радиоактивными веществами.

В 1903 г. М. Склодовская-Кюри успешно защитила доктор­скую диссертацию «Исследование радиоактивных веществ». В ней были подробно описаны свойства радиоактивных излуче­ний, в частности их отношение к магнитному полю. Она продол­жала исследовательскую и преподавательскую работу В апреле 1906 г. погиб П. Кюри, и М. Кюри заняла его место профессора физики в Парижском университете. Она была первой женщи­ной — профессором университета. Здесь она впервые стала читать специальный курс «Радиоактивность».Н аконец, заслугиМ .Скло - довской-Кюри получили широкое признание. Вскоре на прави­тельственные и общественные средства были созданы крупные научные учреждения по исследованию радиоактивности — Радиевый институт в Париже и Институт по изучению радио­активности в Варшаве. Начиная с 1910 г. М. Кюри возглавила несколько лабораторий, в которых под ее руководством полу­чили подготовку многие молодые исследователи радиоактивности разных стран. В числе учеников была дочь Ирен и ее муж Фредерик Жолио-Кюри (впоследствии один из крупнейших фи­зиков).

Заслуги М. Кюри и ее супруга П. Кюри были отмечены мно­

гими учеными отличиями и наградами. М. Кюри — дважды лау­реат Нобелевской премии. В 1907 г. она была избрана членом- корреспондентом Петербургской академии наук, а в 1926 г. стала почетным членом Академии наук СССР.

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В 1899 г. Э. Резерфорд в Канаде, открывший а- и [3-лучи, начал исследования радиоактивности тория. В процессе этих работ сотрудник Э. Резерфорда — Р. Оуэнс (1870—1940) установил, что на радиоактивность солей тория сильное влияние оказывают потоки воздуха, очевидно переносившие частицы радиоактивных веществ. В том же 1899 г. супруги Кюри обна­ружили, что все предметы, находившиеся некоторое время побли­зости от препаратов радия, становятся радиоактивными. Эго явление было названо индуцированной радиоактивностью. Такая радиоактивность быстро убывает и через сутки становится незаметной.

В 1900 г. Э. Резерфорд открыл, что соединения тория непре­рывно выделяют радиоактивный газ, названный им эманацией тория. Он нашел, что скорость уменьшения радиоактивности эма­нации подчиняется экспоненциальному закону:

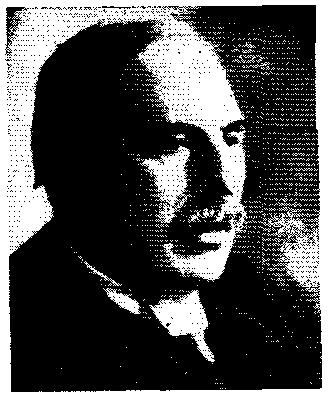
*r=he-'t,*

где I — активность, соответствующая моменту времени t, IQ — начальная активность и Я — константа. Этот закон оказался применимым и к другим случаям радиоактивного распада.

Вскоре немецкий физик Ф. Э. Ді?рн (1840—1916) обнаружил, что соли радия, подобно торию, способны выделять эманацию радия, свойства которой отличаются от эманации тория, в част­ности потеря ее активности происходит медленнее. Вскоре была открыта и эманация актиния. В 1900 г. В. Крукс выделил из. урановых соединений химическим путем элемент (радиоэле­мент — продукт радиоактивного распада), названный «уран-А». При спектроскопическом исследовании этого элемента, однако, не удалось обнаружить новых линий.

В начале текущего столетия было сделано еще несколько подобных открытий радиоэлементов. В 1902 г. Э. Резерфорд[[120]](#footnote-120) и Ф. Содди[[121]](#footnote-121) установили, что эманация тория не вступает во взаи­модействие даже с весьма ак­тивными веществами и пред­ставляет собой инертный газ.

Эрнест Резерфорд (1871—1937)



Было показано также, что ра­диоактивный распад тория про­исходит в несколько стадий.

Все эти открытия вызвали естественную потребность в из­учении взаимной связи между продуктами радиоактивных превращений урана, радия, то­рия и актиния. Уже в 1903 г.

Э. Резерфорд и Ф. Содди сде­лали ряд важных выводов. Бы­ло показано, что существует тесная связь между индуциро­ванной активностью и эмана­циями радия и тория. В резуль­тате установления отклонения а-лучей в магнитном поле в противоположном направлении по отношению к '[3-лучам Э. Резерфорд и Ф. Содди получили но­вые подтверждения, что продукты радиоактивного распада пред­ставляют собой материальные образования.

Была высказана теория, что радиоактивные элементы нахо­дятся в состоянии постоянных превращен ий, сопровождаемых выделениями радиоактивных излучений . Р адий, испуская а-лучи, превращается в эманацию радия, но и она с выделением а-лучей распадается, превращаясь в новый элемент. Именно этот твер­дый элемент и осаждается на различных предметах, находящихся в контакте с эманацией, что и служит причиной индуцированной

радиоактивности.

Э. Резерфорд и Ф. Содди определили начальные стадии рас­пада урана, радия и тория. Одновременно они высказали утверж­дение, что радий — один из промежуточных продуктов радио­активных превращений урана и тория. В том же 1903 г. В. Рамзай и Ф. Содди спектроскопически исследовали эманацию радия. Наблюдая изменение спектра во времени, они обнаружили через несколько дней наличие в спектре линии гелйя, который не мог быть введен в трубку вместе с эманацией. Возникло предполо­жение, что гелий образовался из эманации радия, и оно было с несомненностью доказано через несколько дней. Путем тщатель­ных опытов Э. Резерфорду удалось доказать, что а-лучи пред­ставляют собой не что иное, как ионизир ев энный гелий. Чем больше a-излучения образуется в результате радиоактивного распада, тем больше гелия обнаруживается в эманации. Тем самым было неопровержимо доказано, что при радиоактивном распаде происходят атомные превращения. Этот важнейший фактполучил большое значение в химии. В течение многих веков счи­талось непреложной истиной положение о вечности и неизмен­ности атомов. И вот обнаружилось, что некоторые тяжелые элементы постоянно самопроизвольно распадаются, образуя новые элементы, которые в свою очередь дают опять новые эле­менты. Исходные радиоактивные элементы (уран, торий и акти­ний) оказываются родоначальниками как бы семейств элемен­тов, связанных между собой узами родства. Конечным членом распада в этих семействах оказался свинец. Продолжительность- жизни отдельных членов семейств оказалась совершенно различ­ной. Было принято характеризовать эту продолжительность жизни периодом полураспада элементов. Были составлены ряды распада радиоактивных семейств — урана, тория и актиния,, хорошо известные из учебников.

Следовательно, установление явления радиоактивности по­могло многим ученым получить важные результаты исследова­ний, открывшие новые горизонты в развитии химии.

РАДИОАКТИВНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

В последнем издании «Основ химии» (1906) Д. И. Менделеев довольно подробно описал явление радиоактивности и свойства некоторых радиоактивных элементов. Вместе с тем он осторожно высказал сомнение в справедливости теории радиоактивного распада Это вполне понятно. Д. И. Менделеев, как и все хими­ки — его современники, придерживался традиционного пред­ставления об атомах как химических индивидах, неделимых химическими и физическими силами. Кроме того, его также бес­покоил вопрос, каким образом Можно разместить в периодиче­ской системе многочисленные радиоактивные элементы — про­дукты распада урана, тория и актиния. С другой стороны, исследования в области радиоактивности не могли не привлекать внимания ученого своей перспективностью. Открытие эманации радия, тория и актиния почти невольно вызывало гипотезы о существовании и других эманаций и их роли в химических пре­вращениях. Обнаружение среди продуктов распада гелия отрази­лось на возрождении старых гипотез о существовании, в част­ности в солнечной атмосфере, сверхлегких элементов (короний, небулий и др.), а также о существовании легких элементов между водородом и гелием и т. д. Новые открытия вызвали появление сочинений, излагающих различные гипотезы такого рода. Д. И. Менделеев выступил с брошюрой «Попытка химического понимания мирового эфира» (1902).

Между тем по мере накопления числа продуктов радиоактив­ного распада проблема их размещения в периоди«еской системе приобретала все большую актуальность. В 1908 г. В. Рамзай раз- естил в нулевой группе периодической системы эманации радия, ория и актиния, приняв их за самостоятельные элементы и при- исав им атомные массы 172. 216 и 260.

Более основательно подошли к вопросу о размещении радио- ктивных элементов в периодической системе Д. Стремхольм и ГГ. Сведберг (1884—1971) в 1909 г. На основании изучения их химических свойств они пришли к выводу, что свойства многих таких элементов тождественны. Они предложили такие элементы, неотделимые химическим путем друг от друга, поместить в одну клетку периодической системы. Так, они установили, что ThX химически неотделим от ради я. Химически неразделимыми ока­зались также радиоторий, радиоактиний и уран-Х, ионий и торий.

Окончательно задача размещения радиоактивных элементов в периодической системе была решена Ф. Содди в 1913 г. Приняв точку зрения Д. Стремхольма и Т. Сведберга, он разместил 37 элементов в десяти клетках периодической системы (от таллия до урана). Химически неразделимые элементы, занимающие одно и то же место в периодической системе, Ф. Содди предло­жил назвать изотопами (looq — одинаковый и голод — место, греч.), несмотря на то, что их атомные массы различны. Трудно­сти, возникшие при определении места короткоживѵщих элемен­тов, крайне неудобных для химического исследования, быти преодолены путем применении так называемого «правила сдвига».

Согласно этому правилу, сформулированному К. Фаянсом: (1887—1976) в 1913 г., при радиоактивных a-превращениях обра­зующийся дочерний элемент перемещается в периодической системе на две клетки влево. При p-распаде новый образующийся элемент перемещается на одну клетку вправо относительно мате­ринского элемента. Применяя это правило, оказалось возможным точно установить места короткоживущих элементов в периоди­ческой системе.

Все радиоактивные элементы (продукты распада) в семейст­вах урана, тория и актиния оказались изотопами давно извест­ных элементов. В некоторых случаях атомные массы (атомные веса) элементов, размещенных в различных клетках периоди­ческой системы, были одинаковыми. Для обозначения таких эле­ментов введено понятие изобары (toog — одинаковый, (iagog — вес, греч.). Группы изотопов каждого элемента К- Фаянс назвал

«плеяды».

Особое внимание исследователей привлекла плеяда свинца.. Свинец является конечным продуктом распада всех трех радио­активных семейств. Теоретически на основе правила сдвига сле­дует, что свинец как конечный продукт распада ряда урана (RaG) должен иметь атомную массу 206, ториевый свинец. (ThD) — 208. По инициативе К. Фаянса в 1916 г. были предпри­няты определения атомных масс свинца из различных природ-

■ных источников (радиевых и ториевых руд). Эти определения дали значение атомной массы 206,4 для уранового и 207,9 для ториевого свинца. Впоследствии, в 30—40-х гг. с помощью масс- спектрографа были установлены атомные массы стабильных изо­топов свинца, оказавшиеся равными 204, 206, 207 и 208.

Масс-спектрограф был впервые сконструирован в 1919 г. уче­ником Дж. Дж. Томсона — Уильямом Астоном (1877—1945). •С помощью этого важнейшего прибора было установлено сущест­вование нескольких десятков изотопов нерадиоактивных элемен­тов (стабильных изотопов). В дальнейшем А. Дэмпстер (1886— 1950), используя более совершенный масс-спектрограф, также изучал изотопный состав элементов. Всего было открыто, помимо радиоактивных, 267 стабильных изотопов, атомные массы кото­рых выражаются целыми числами. Таким образом, старинная гипотеза Праута была наконец подтверждена.

Открытие изотопии обогатило и вместе с тем усложнило понятие «химический элемент». В XIX в. основным признаком дальтоновского атома служил лишь атомный вес (масса). После открытия изотопии стало очевидным, что атомная масса в неко­торых случаях может изменяться в зависимости от изотопного состава элементов; в то же время химические свойства элемен­тов остаются неизменными. Поэтому формально после открытия изотопов периодическая система не претерпела изменений.

СТРОЕНИЕ АТОМА

Открытие радиоактивности с несомненностью обнаружило, что атомы обладают сложным внутренним строением. Стало очевид­ным также, что отрицательно заряженные электроны должны быть признаны составными частями атомов. А так как атомы электрически нейтральны, то было естественно допустить, что ■часть массы атома заряжена положительно.

В 1903 г. Уильям Томсон (Кельвин) (1824—1907) высказал идею, что атомы представляют собой положительно заряженные массы, внутри которых равномерно распределены электроны. Через несколько лет оказалось, однако, что эта идея не соот­ветствует фактам, установленным исследователями. В частности, ■ей противоречили данные, полученные при изучении прохождения а-частиц через газы и тонкие пленки металлов. Еще в 1897 г. английский физик Ч. Вильсон (1869—1959) установил, что ионы могут служить центрами конденсации водяных паров во влаж­ном воздухе. На основе этого открытия в 1911 —1912 гг. Ч. Виль­сон сконструировал прибор, известный под названием «камеры Вильсона». В стеклянной камере, наполненной обеспыленным влажным воздухом, оказалось возможным наблюдать пути дви­жения а-частиц, испускаемых радием (ионов гелия). Каждая •а-частица, двигаясь по прямой линии от источника, ионизирует на своем пути атомы газов воздуха. Если воздух в камере охла­дить внезапным расширением, то на пути а-чаетицы образуется туман. Поэтому этот путь становится видимым и может быть сфотографирован.

' При исследовании путей а-частиц с помощью прибора оказа­лось, что большинство частиц двигается по прямым (или почти прямым линиям). Однако отдельные частицы в определенных точках пути внезапно изменяют свое направление и далее дви­гаются под некоторым углом относительно первоначального направления. Подобные же явления были обнаружены Э. Резер­фордом и его сотрудниками Г. Гайгером и Э. Марсденом мето­дом сцинтилляций (1906—1909) при прохождении а-частиц через, тонкую золотую фольгу. Основываясь на результатах этих иссле­дований , Э. Резерфорд пришел к заключению, что атомы состоят из массивного ядра, положительно заряженного, вокруг которого по круговым орбитам движутся электроны. Ядро атома сравни­тельно с слоем электронов весьма мало. Впрочем, эта идея пла­нетарного строения атома была в это время неновой. Еще в 1904 г. японский физик Х.Нагаока математически рассчитал,что планетарная модель атома вполне реальна.

Развивая свои взгляды о строении атома, Э. Резерфорд П{?и- шел к заключению, что число планетарных электронов атома должно быть приблизительно равно половине атомной массы эле­ментов .

Дальнейшее изучение структуры атома связано с открытием атомного номера элементов. В 1913 г. Г. Мозли [[122]](#footnote-122) установил, что если катодные лучи падают на какое-либо вещество (антикатод)\* то это вещество испускает рентгеновые лучи определенной длины волны, характерной для данного вещества. Спектры таких рент­геновых лучей очень просты и состоят из нескольких групп линий Если в качестве антикатода использовать различные элементар­ные вещества (в порядке возрастания их атомных масс), то при переходе от одного элемента к соседнему по атомной массе наблюдается сдвиг основных линий спектра (той же серии) в соответствии с равенством:

Уф=«<г-4).

где X — длина волны характеристической линии спектра, а и Ь — константы, a Z представляет собой целое число, определен­ное для каждого элемента. Это число было названо Г. Мозели атомным числом или порядковым номером элемента. Атомным числом определяется заряд атомного ядра.

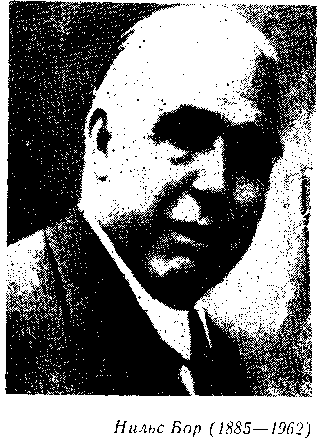
Введение атомного номера обогатило периодическую сис­тему, придав ей значение универсального закона природы. Перио-.дический закон получил новую формулировку: «Свойства элемен­тов являются периодической функцией их атомного номера».

Открытие атомного номера объяснило известные аномалии в величинах атомных масс пар элементов: аргон—калий, теллур— иод, никель—кобальт. Вместе с тем введение атомного номера открыло возможность точного установления числа не открытых еще элементов.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА Н. БОРА

Открытие атомного номера привело к установлению заряда ядра атома и соответственно к установлению числа планетарных электронов у каждого вида атомов. Но порядок расположения электронов, уровни их вращения по орбитам оставались неиз­вестными. Между тем становилось все более очевидным, что электронной структурой атомов определяются их химические и физические свойства, в частности валентность.

Основная заслуга в выяснении строения электронных оболо­чек атомов принадлежит датскому физику Н. Бору[[123]](#footnote-123). Приняв за основу атомную модель Резерфорда, Н. Бор поставил перед со­бой задачу прежде всего объяснить чрезвычайную устойчивость атомов, стоявшую- в противоречии с общепринятыми' представ­лениями. Действительно, согласно законам электродинамики, вращающийся вокруг атомного ядра электрон должен непре­рывно терять энергию, замедлять свое движение и, в конце кон­цов, упасть на ядро. Кроме того, Н. Бор задался целью объяснить спектры атомов различных элементов, очевидно связанных со



строением электронных обо­лочек.

Н. Бор подошел к решению поставленных задач новаторски и пришел к ряду фундаменталь­ных выводов, ставших основой нля дальнейшего развития физики атома. Он исходил из поло­жения, что каждый эл.ектрон вращается вокруг ядра атома по- Определенной замкнутой орбите, не испуская при этом непре­рывно энергии. Однако энергия (например, лучистая) может роглощаться электроном, и вследствие этого он переходит на тболее высокий энергетический уровень, - поднимаясь на более высокую орбиту.

Поглощение (и испускание) энергии электроном происходит не непрерывно, а скачком. При объяснении этого положения Н. Бор привлек теорию квант, сформулированную в элементар­ной форме в 1900 г. М. Планком (1858—1947). Согласно М. План­ку, квант энергии излучения определяется равенством:

*E=hv,*

где h — постоянная Планка, равная 6,625-10-27 эрг-с, а ѵ — частота колебания излучения.

Итак, Н. Бор установил,.что при переходе атома из одного ста­ционарного состояния в другое электрон испускает или погло­щает квант энергии с определенной частотой колебаний'.

Е2**—£‘і=Аѵ**

Он объяснил известные закономерности, установленные И. Бальмером и И. Ридбергом, и вычислил константу Ридберга из основных постоянных — заряда и массы электрона и постоян­ной Планка. При варьировании этих постоянных можно полу­чить выражение для серий Бальмера, Ридберга и др.

Главные положения теории Бора сводятся к следующему: электроны вокруг атомного ядра вращаются не по любым, а лишь по «дозволенным» орбитам. Такие орбиты определяются главными квантовыми числами (1, 2, 3 и т. д.), в свою очередь спределяющими число о болочек электронов. Максимальное число электронов на каждой из оболочек (т. е. на разных уровнях) определяется удвоенным квадратом главных квантовых чисел,, т. е 2- I[[124]](#footnote-124), 2-22, 2-З2 и т. д Таким образом, число электронов в каждой из оболочек, начиная от ближайшей к .ядру, оказалось равным числам элементов в периодах периодической систему а именно: 2, 8, 8, 18, 32. При этом\* максимальное число электронов на наружной оболочке равно 8 Такой электронной оболочкой как. известно, обладают атомы инертных элементов. У атомов других элементов наружная оболочка не завершена, и число электронов внешнего слоя колеблется от 1 до 7.

В заключение следует остановиться на эволюции представ­лений о строении атомных ядер .Э .Резерфорд .подобно У .Кель­вину, принимал, что ядро атома включает определенное число- электронов, как бы цементирующих массу положительно заря­женных протонов, из которых, по его мнению, составлено ядро. Он считал, что общее число электронов в атоме должно быть равно числу протонов, составляющих ядро.



HI

***Ирен и Фредерик. Жолио-Кюри***



вилц что при бомбардировке а-частицами легких элементов никают позитроны, т. е. положительно заряженные электроны. Они допустили, что в случае бомбардировки алюминия дол- а протекать следующая ядерная реакция:

27

ИХ



+

зор.

-«Si+e

Открытие искусственной радиоактивности получило большое научное и практическое значение.

***ГЛАВ Л XXIV.***

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В XX СТОЛЕТИИ

, ґ „ лаборатории своей матери. В 1926 г. вышла за

муж за Фр. Жолио. Ей принадлежат многочисленные исследования по радиа­ции, искусственной радиоактивности и другим проблемам радиофизики 2 Фредерик Жолио-Кюри (1900—1958) французский физик, ширг-- иый крупнейшими открытиями в области радиофизики и строения Выдающийся общественный деятель. Член “

вещества, коммунистической

**Французской**

партии.

Однако оказалось, что эта точка зрения неверна. Протон­но-электронная модель атомно­го ядра появилась в 1920г.

А уже через несколько лет при исследовании Э. Резерфордом бления расщепления ядер лег- элементов oft афдировкой Істицамие&шьдано !ие ча ( стиц

f тов расщецлецтЬим б пробегом Особенно-загадочны ми казались опыты физиков В. Бете и Г Беккера бомбардировавших а-частица- ми бериллий (1930) Было ус тановлено , что при этом воз кает бериллиевое излуче необычно длинным пр частиц. Оба исследователя по­лагали вначале, что они имеют дело с у-лучами.

Опыты В. Бете и Г. Беккера были в 1931 г. повторены Ирен и 'Фредериком Жолио-Кюри. Эти исследователи показали, что бериллиевое излучение способно выбивать протоны из веществ, содержащих водород (парафин и др.). Но супруги Жолио-Кюри не смогли объяснить результатов своих опытов.

Задача была решена Дж. Чэдвиком (1891) в Кембридже, показавшим, что бериллиевое излучение состоит из частиц с мас­сой, равной массе протона, но лишенной электрического заряда, названных нейтронами. В 1932—1933 гг. существование нейтро­нов было доказано Ирен [[125]](#footnote-125) и Фредериком2 Жолио-Кюри.

Открытие нейтрона привлекло к с^бе пристальное внимание физиков. Возник вопрос: какую роль играют нейтроны в струк­туре атомного ядра? В мае 1932 г. советский физик Д. Д. Ива­ненко (1904) выступил с идеей, что нейтроны наряду с прото­нами входят в структуру атомного ядра. Через две недели эта же

идея была высказана В. Гейзенбергом (1901) и вскоре получила всеобщее признание.

В начале 1934 г. супруги Ирен и Фредерик Жолио-Кюри уста-

Ирэн Жолио-Кюри (1897—1956) — дочь М. Кюри. По окончании Париж­ского университета работала в mSnnom™» "

і принад,

иоактиві д

'-Кюри (1900—1958) французский физик, широко извест-

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТЫ\* НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX в.

Прочной основой развития неорганической химии в XX в. по-прежнему служит периодический закон Д. И. Менделеева\* получивший в начале столетия свое логическое завершение в. результате открытия изотопии, введения атомного номера и уста­новления электронной структуры атомов.

Фактический материал неорганической химии за последние десятилетия чрезвычайно расширился. Число известных хи миче- ских элементов достигло 107 ’, а число известных неоргани ческих соединений составляет в настоящее время несколько сотен тысяч. В последние десятилетия были открыты многочисленные соеди­нения новых классов и типов, о существовании которых ученые в XIX в. не подозревали.

Методы получения и исследования неорганических соедине­ний, применявшиеся в прошлом столетии, были значительно усо­вершенствованы. Наряду с этим разработаны различные новые методы с применением высоких и низких давлений и температур, электрических полей, радиации и т. д. Особое значение получили каталитические реакции и исследования особо чистых веществ.

*'£\+Щ$-™Р+'п*

олучающийся изотоп оказался радиоактивным, распадаю- злучением положительных электронов-

1 К началу XIX в. было известно около 30 элементов. В 1814 г. Я. Бер­целиус перечисляет уже 46 элементов. В первой таблице периодической систе­мы Д. И. Менделеева фигурирует 62 элемента. К началу XX в. число известных элементов достигло 84.

ill

Степень загрязнения для многих «химически чистых» веществ удалось снизить до 10-5 (т. е. одна молекула загрязняющего вещества на 100 000 молекул основного вещества), в некоторых случаях до 10“9. Такая высокая степень очистки, достигаемая применением новейших методов разделения (ионный обмен, зон­ная плавка и др.). обнаружила в некоторых случаях новые свой­ства и новые пути применения многих веществ.

Характерной чертой развития неорганической химии в теку­щем столетии следует признать постоянно возрастающую связь основных направлений исследований с потребностями промыш­ленного производства. В результате этого были значительно усовершенствованы производства минеральных кислот, щелочей, минеральных удобрений, сплавов металлов и других материалов. В XX столетии возникли многие новые производства минераль­ных веществ, в частности полимеров, полупроводников, синтети­ческих материалов и т. д.

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ А. ВЕРНЕРА

Если в органической химии учение о валентности, возникшее •еще в 1852 г., получило применение в теории химического строе­ния, то в неорганической химии дело обстояло несколько иначе. Строение простейших неорганических соединений, конечно, легко объяснялось постоянной валентностью составляющих их атомов. Однако среди неорганических соединений были известны и такие, установление строения которых встречало серьезные затруднения. К числу их относили молекулярные соединения, в частности гидраты, аммиакаты, двойные соли, цианиды и т. д.

Соединения такого рода, названные в 1889 г. комплексными, издавна привлекали к себе внимание исследователей. Еще в начале XIX в. были открыты ферроцианиды и феррицианиды. В 1822 г. Л. Гмелин получил лютеокобальтовый оксалат [Со(ЫНз)б]2• (СгО^з. Позднее Е. Фре\уг (1814—1894) выделил пурпуреокобальтовый хлорид [Co(NH3)5]С12Л причем было уста­новлено, что в этом соединении не весь хлор может быть осажден нитратом серебра. В XIX в. были известны также многие комп­лексные соединения платины и других металлов.

Для объяснения строения таких соединений ученые предла­гали различные теории (например, Т. Грэм, А. Клаус, А. В. Гоф­ман и др.). В 1869 г. Хр. В. Бломстранд (1826—1897) предложил теорию цепного строения.

Основная заслуга в решении проблемы строения молекуляр­ных соединений принадлежит швейцарскому химику А. Вер­неру[[126]](#footnote-126). В 1893 г. он предложил теорию, обобщающую результаты исследований его предшественников и получившую название .координационной теории. В течение дальнейших 25 лет он развил важнейшие положения и выводы из этой теории, под­твердив их результатами специально поставленных экспери­ментальных исследований. Теория Вернера получила широкое признание и стала одним из важных факторов развития неорга­нической химии. Главное положение ее состоит в признании фак­та, что молекулы, в которых с точки зрения классической теории валентности «соединительная способность» атомов исчерпаны, все же могут принимать участие в дальнейшем построении более сложных молекул. Такая возможность связана с тем, что при образовании сложных соединений наряду со связями сродства, называемыми «главными валентностями», принимают участие •еще и другие связи, называемые «побочными валентностями».

А. Вернер ввел понятие о комплексном ионе — сложной комбинации атомов и молекул, состоящей из центрального атома или иона, непосредственно связанного с несколькими нейтраль­ными молекулами или отрицательными ионами. Эти молекулы и ионы носят название лигандов (донорных групп), координи­рованных центральным атомом (акцептором), и образуют внут­реннюю координационную сферу \ Максимальное число лиган­дов, которое способен удерживать центральный ион, называется, по Вернеру, координационным числом.

В своей обобщающей работе «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905) А Вернер систематически изло­жил свою теорию и экспериментальный материал, подтверждаю­щий ее положения и выводы. Он показал, в частности, что пла­тина (IV), кобальт (III), иридий (III) и хром(III) обладают координационным числом 6, а платина (II), палладий (II), медь (II) проявляют четыре побочных валентности (т. е. координацион­ное число равно 4). Известны комплексообразователи с коорди­национными числами2,3,7 и8.

Главные валентности комплексообразователи насыщаются только отрицательными ионами. В то же время побочные валент­ности могут насыщаться как отрицательными ионами, так и нейтральными молекулами. Этим и объясняется, что в соедине­ниях, содержащих хлор, только ионы хлора могут осаждаться нитратом серебра, атомы же хлора, непосредственно связанные с комплексообразователем, не реагируют с нитратом серебра.

А. Вернер, пользуясь определениями электропроводности, уста­новил число ионов в соединениях и тем самым состав внутренней координационной сферы.

СІ

Не менее существенной частью координационной теории Вер­нера следует признать и положения этой теории, касающиеся стереохимии комплексных соединений. Основное положение со­стоит в том, что молекулы и ионы, связанные с центральным ионом побочными валентностями, располагаются вокруг него в прост­ранстве как в кристаллическом состоянии, так и в растворах.

Используя стереохимические представления Я. Вант-Гоффа и Ле-Беля, А. Вернер нашел, что побочные валентности комплекс­ных соединений с координационным числом 6 направлены к вер­шинам правильного октаэдра, в центре которого расположен центральный ион. Соединения же с координационным числом 4 построены, по Вернеру, соответственно либо на основе тетра­эдрической модели, либо в виде плоского прямоугольника. В связи с этими общими положениями А. Вернер рассмотрел возможные случаи изомерии соответствующих комплексов. Так, он показал, в частности, на примере комплекса состава [РЦЫНз^СЬ] (координационное число равно 4), что в случае, если лиганды располагаются в одной плоскости, то должна существовать цис- и гранс-изомерия Г Путем специально постав­ленных опытов А. Вернеру удалось получить такие изомеры и разделить их. Тем самым была доказана плоская структура такого рода соединений, так как очевидно, что при тетраэдриче­ском строении никакой цис- и транс-изомерии существовать не может. В настоящее время известны и комплексы с координа­ционным числом 4 тетраэдрического строения.

Цис- и транс-изомеры были предсказаны, а затем и получены

А. Вернером и для соединений с координационным числом 6. Так, соединение состава Co^NH^CU] геометрически может быть представлено в виде двух изомеров. Оно характеризуется окта­эдрической структурой. Комплексное строение, как показал

А. Вернер, имеют и некоторые хорошо известные простые соеди­нения, например хлорид аммония:

Н Н

XNX НХ ХН

Исследования А. Вернера по стереохимии дали возможность объяснить существование известных изомеров и послужили осно­вой для предсказаний различных изомеров комплексных соеди­нений. В первые десятилетия текущего столетия было синтези­ровано и изучено большое число предвидимых теорией Вернера изомеров.

Е Теория Вернера наглядно объяснила строение множества ‘ •комплексных соединений и легла в основу их классификации. Однако исходное положение этой теории о двух типах валентно­сти некоторое время не могло быть теоретически обосновано и рассматривалось как слабая сторона этого учения.

Несмотря на то что понятие о валентности было введено в химию еще в середине XIX в., природа этих сил, или, лучше сказать, химической связи, долгое время оставалась необъяснен- ной. Правда, с давних пор существовали гипотезы и теории об электрической природе сил, образующих химические связи (электрохимическая теория Дэви—Берцелиуса). Но только лишь после установления электронной структуры атомов возникли реальные предпосылки для разработки теории химической связи.

Среди первых попыток объяснить природу химической связи с позиций электронных представлении следует упомянуть идею, высказанную в 1899 г. Р. Аббегом (1869—1910) и Г. Бодленде- ром (1856—1904) о сродстве атомов к электрону. На основе этой теории Р. Аббег в дальнейшем (1904) развил представление о полярной валентности или электровалентности. Такой валентно­стью обладают ионы, причем величина заряда иона и определяет его валентность. Максимальная Положительная или отрицатель­ная валентность ионов (элементов) зависит от положения эле­мента в периодической системе. Р. Аббег называл нормальной валентностью максимальные положительные или отрицательные значения валентности <4 (более сильные). Кжтрвалентностью он называл положительные и отрицательные валентности >4. Для каждого элемента сумма нормальных и контрвалентностей (противоположных по знаку) равна 8[[127]](#footnote-127).

В начале текущего столетия многие ученые (У. Кельвин,

В. Рамзай, А. Штарк и др.) выступали с попытками объяснения механизма химической связи. Наибольшее значение для дальней­шей разработки этой проблемы получили две работы, относя­щиеся к 1916 г. Одна из них принадлежит В. Косселю (1888— 1956) — профессору физики в Мюнхене, вторая — профессору Калифорнийского университета Г. Льюису (1876—1946).

В. Коссель исходил из факта, что большинство неорганиче­ских соединений полярно. Основываясь на теории строения Бора, он объяснил электровалентность свойствами внешней электрон­ной оболочки атома. Рассматривая, например, соединение атома щелочного металла с атомом галогена, он высказал идею, что электрон внешней оболочки металла переходит к галогену и со­единение происходит между двумя образующимися противопо­ложно заряженными системами.

1 Д. И. Менделеев- в книге «Основы химии» приводит для каждой группы периодической системы формулы высших оксидов элементов и высших водо­родистых соединений, что аналогично построениям Р. Аббега.

В статье Г. Льюиса (1916) прежде всего высказывается мысль о возможности существования двух типов соединений с полярной и неполярной связями. При объяснении связей он пользуется кубическими моделями атомов, полагая в то же время, что хими­ческая связь обусловлена структурой внешней электронной обо­лочки атома, число электронов на которой изменяется от 1 до 8. Образование соединений в этом случае он представил схемой.

Через несколько лет в монографии «Валентность и строение атомов и молекул» (1923) Г. Льюис развил свои первоначальные представления. Он высказал важное положение, что химическая связь представляет собой пару электронов, удерживаемую сов­местно двумя атомами в молекулах соединений. Обозначив число валентных электронов (обращающихся на внешней оболочке атома) точками около соответствующего символа элементарного атома:

Na :С: :С1‘,

Г. Льюис изображает структуры простых соединений:

Н Н

Н:Н Н:СІ: :F:F: H:N: Н:С:Н Н:С:::С:Н

Н Н

Основываясь на теории электронной структуры атомов, он до­пустил, что химическая связь возникает не только путем передачи одного или более электронов от одного атома к другому (электро­валентность или ионная связь), но и при спаривании валентных электронов (образование соединения, в котором два атома в молекуле обладают общей парой электронов). Такого рода хими­ческая связь по предложению И. Лэнгмюра (1881 —1957) полу­чила название ковалентной связи.

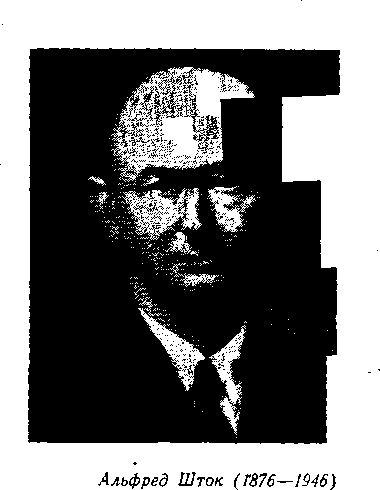
Со времени возникновения теории Льюиса—Лэнгмюра было немало сделано для дальнейшей разработки теории химической связи с применением квантовомеханических представлений. Вме­сте с тем теория Льюиса получила широкие приложения при объяснении образования различных соединений особенно благо­даря исследованиям И. Лэнгмюра. В 1923 г. Н. В. Сиджвик (1873—1952), профессор Оксфордского университета в Англии, на основе положений теории Льюиса—Лэнгмюра объяснил при­роду химических связей в комплексных соединениях.

В настоящее время различают пять типов химической связи: ионную, ковалентную, металлическую, водородную и связь, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В первой половине текущего столетия были сделаны много­численные крупные открытия в области неорганической химии, в частности в связи с потребностями производства многих жиз- ■ ненно необходимых веществ. Достаточно упомянуть о промыш­ленном осуществлении синтеза аммиака и окислении аммиака в азотную кислоту, разработке новых путей промышленного полу­чения минеральных кислот, солей и удобрений, неорганических высокополимерных материалов и других веществ, производство которых в настоящее время в гигантских масштабах характе­ризует эпоху научно-технической революции.

Многие гидриды, или водородистые соединения, известны с давних пор (Н20, НС1 и др.). В 1810 г. Г. Дэви открыл фосфо­ристый водород РН3. Мышьяковистый водород был получен в 1850 г. Т. Флейтманом. В 1857 г. Ф. Велер открыл силан. Гидрид лития был обнаружен французским химиком Л. Ж. Тростом (1825—1911), а в дальнейшем был выделен иисследован А. Муас- саном. В 1891 г. К. Винклер получил гидриды щелочноземель­ных металлов и т. д.



Долгое время не удавалось получить гидриды бора и кремния (кроме силана) в связи с их неустойчивостью и воспламеняе­мостью на воздухе. В 1917 г. Альфред Шток[[128]](#footnote-128) в Берлине раз­работал специальную вакуумную аппаратуру и применил низкие температуры, что дало возможность выделить и изу­чить неустойчивые, самовоспла­меняющиеся гидриды бора и -кремния. А. Шток получил гид­риды кремния: SiH4, Si2H6,

Si3H8, Si4Hio и другие высшие гидриды. Они оказались реак­ционноспособными, однако их сходство с парафиновыми угле­водородами весьма относитель­но.

В середине текущего столе­тия Г. Шлезинжером (1882—

1960) в Чикаго был открыт пер­вый двойной гидрид — алюмогидрид лития LiAlH4. В дальней­шем было получено довольно много сложных гидридов, особенно боргидридов щелочных металлов. Простейший представитель гидридов бора — диборан В2Нв был получен впервые А. Штоком в 1912 г. (мономер — боран ВН3 неизвестен) методом термиче­ского разложения высших гидридов бора. Долгое время это сое­динение оставалось неизученным из-за его трудной доступности. Лишь в 50—60-х гг. были разработаны более эффективные ме­тоды получения высших бороводородов (октоборан ВаН18, ноно- боран В9Ні5, декаборан ВюНіє и др.).

В то же время были выделены алкильные и другие производ­ные борана и высших бороводородов. Крупные заслуги в изуче­нии строения бороводородов принадлежат Уильяму Нанн Лип- скому (1919), получившему за эти исследования Нобелевскую премию в 1976 г.

Большой интерес к гидридам объясняется прежде всего их важным практическим значением, в частности для изготовления реактивных топлив. Естественно, что ракетное топливо должно обладать прежде всего высокой удельной теплотворной способ­ностью (отношением теплоты сгорания к массе топлива), а с другой стороны, определенной для каждого случая скоростью сгорания. Удельная теплота сгорания бензина лишь немного превышает 4187 кДж/кг, теплота сгорания LiH составляет 4702 кДж/кг, борана 7275 кДж/кг. Соответственно теплота сго­рания ВеН2 7575 кДж/кг и т. д.

Некоторые гидриды, в частности ВеН2, LiBeH4, Ве(ВН4)2 и др., при действии воды способны выделять большие количества водорода. Их используют в качестве промежуточных продуктов при получении элементарных веществ высокой чистоты, а также в органическом синтезе благодаря своей высокой восстановитель­ной способности и для получения на поверхности металлов за­щитных антикоррозионных покрытий.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В\*\*ТЕКУЩЕМ СТОЛЕТИИ

Быстрый прогресс в развитии химии элементов и классов соединений наблюдался в текущем столетии во всех областях не­органической химии. Упомянем, в частности, об открытии соеди­нений благородных газов. В 1933 г. Лайнус Полинг, исходя из термодинамических соображений, предсказал возможность существования соединений благородных газов, в частности гекса­фторидов — криптона и ксенона. Действительно, в 1960 г. М. Пост совместно с А. Л. Кейсом осуществил реакцию между криптоном и фтором, а также между ксеноном и фтором. В 1962 г. Н. Бартлет получил гексафторллатинат ксенона. Несколько позд­нее американские химики X. Классен, X. Селиг и Дж. Г. Мальм синтезировали тетрафторид ксенона нагреванием смеси ксенона

фтора до 4Q0°C. Вскоре были получены и другие соединения яжеЛых инертных газов с фтором, в частности XeF2 и XeF6, редставляюіцие собой легко возгоняющиеся бесцветные крис- аллы. Были синтезированы соединения ксенона и с другими эле­ментами. Таким образом, благородные газы, считавшиеся всего ишь двадцать лет назад безусловно инертными, оказались вполне реакционноспособными.

В последние десятилетия было получено несколько ранее неизвестных соединений неожиданного состава: А120, A1F и др. (существующие лишь при высоких температурах и переходящие при низких температурах в соединения обычного трехвалентного алюминия). Кроме этого, были открыты вещества состава NF3 и NC13, а также соединение двухвалентного кремния SiO (метаста- бильное в обычных условиях). Представляют интерес синтезы галогенов IC1, ІС12, ІСІ7 и соединения кислорода с фтором OF2, 02F2 и др. В 1940 г. Е. Виберг (ученик А. ІІітока) при действии аммиака на боран получил B3N3H3. По строению это соединение аналогично бензолу, поэтому его часто называют неорганическим бензолом:

/н

Н—^N—Н

I И н—в-н

N

Все эти примеры получения и исследования новых соедине­нии свидетельствуют о быстром развитии неорганической химии в XX столетии.

***ГЛАВА XXV.***

ВАЖНЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX В.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К концу XIX в. органический синтез стал главным направ­лением в развитии органической химии, что в значительной сте­пени определило прогресс химических знаний в целом. Если столетие, начиная с середины XVIII в., называется химико-анали­тически^ периодом в развитии химии, то следующее столетие бесспорно следует назвать периодом химико-синтетических исследований.

Уже первые успехи органического синтеза в конце XIX в. привлекли к этой области исследований большое число химиков в разных странах Европы' и США. Одним из следствий такой кон­центрации сил исследователей явилось быстрое расширение фактического материала органической химии, характеризуемое, например, возрастанием числа известных органических соеди­нений. П. Вальден в своей известной монографии по истории органической химии приводит на основе информационных спра­вочников данные о росте числа изученных органических соеди­нений за 50 лет, начиная с 1880 г. В настоящее время число известных органических соединений превышает 3 000 000, и оно продолжает быстро расти.

Мощным стимулом в развитии исследований по органиче­скому синтезу стали потребности производства разнообразных искусственных и синтетических материалов. Они служили вна­чале заменителями натуральных продуктов, но вскоре получили самостоятельное и даже основное значение в качестве исходных для изготовления разнообразных изделий промышленного и быто­вого назначения.

Развитие органической химии в текущем столетии характе­ризуется значительными достижениями в теоретической области, особенно в установлении природы химической связи, структуры молекул и механизма химических превращений. В основе раз­работки новых представлений, помимо теории строения и стерео- химической теории, легли также и новейшие достижения физики атомов и волновой механики.

В развитии учения о природе химической связи в органиче­ских соединениях большое значение получила теория ковалент­ной, или гомеополярной, связи Льюиса—Лангмюра, базирую­щаяся на признании участия в формировании связи между двумя атомами двух электронов, общих для обоих атомов (октетная теория). Ковалентная связь наиболее распространена в органи­ческих молекулах. Но в большинстве случаев она не наблюдается в чистом виде, и обычно в какой-то степени реальная связь может носить и гетерополярный, ионный, характер. Хпособность раз­личных атомов присоединять или отдавать электроны различна. Количественно она выражается электроотрицательностью. Л. По­линг (р. 1901), определивший электроотрицательность как способ­ность атомов в молекулах притягивать к себе электроны, составил шкалу электроотрицательности для элементов '. Чем больше раз­ность электроотрицательностей атомов, вступающих в соедине­ние, тем прочнее, по Полингу, образуемая между нцми связь (1931).

В случае координационной связи влияние электроотрицатель­ности сказывается на относительном положении валентной пары

лектронов между атомами. В симметрично построенных моле- улах (элементарных газов Ог, Нг и др.) пара электронов зани- ает среднее положение между атомами, и дипольный момент аких молекул равен 0. Наоборот, в случае, например, молекулы IC1 пара электронов (точнее, электронное облако этой пары) мещена по направлению к атому галогена, вследствие чего молекула обладает дипольным моментом. Это явление электрон­ного смещения получило особое значение в развитии учения о реакционной способности. Однако концепция координационной связи Льюиса — Лангмюра может рассматриваться лишь в каче­стве чисто формальной. Открытия в области строения атомов стоят в известном противоречии с этой теорией. Согласно теории Бора, вращающиеся вокруг атомного ядра электроны не могут рассматриваться сосредоточенными между двумя атомами. Поэтому возникает проблема, как можно объяснить существова­ние фиксированной пары электронов координационной связью. Эта проблема оказалась с конца 20-х гг. в центре внимания исследователей по теории химической связи. Она была решена в результате привлечения данных квантовой механики. Новый ^ подход к трактовке природы химической связи и строения моле­кул органических соединений лег в основу квантовой химии, воз­никшей в конце 20-х гг. Первые исследования в области кванто­вой химии относятся к 1927 г., когда немецкий физик В. Гейтлер (р. 1905),ставший в 40-хгг. профессором Дублинского универси­тета, совместно с Ф. Лондоном (1900—1954), работавшим в США, дали приближенный расчет химической связи между ато­мами в молекуле водорода. Они рассмотрели Два атома водорода в процессе их сближения. Оказалось, что электроны, связанные протонами, вступают во взаимодействие и при достаточном сбли­жении образуют электронное облако, общее для обоих атомов (возникает молекула). Энергия такой системы меньше суммы энергий отдельных атомов. Это и означает образование химиче­ской связи. Метод Гейтлера—Лондона в 1931 г. Дж. Слэтер и Л. Полинг распространили на многоатомные молекулы (так называемый метод валентных схем).

Дальнейшее развитие теории химической связи относится к разработке метода молекулярных орбиталей, который возник в конце 20-х гг. и получил отражение вначале в исследованиях Ф. Хунда (1896) — гейдельбергского физика и Дж. Э. Леннард- Джонса (1894) — английского химика. Ф. Хунд представлял химическую связь как сумму функций двух электронов, принад­лежащих различным атомам, вступающим в соединение. Ф. Хун- ду принадлежит также известная классификация типов химиче­ских связей. Вначале он предполагал существование нескольких типов связей, обозначавшихся им греческими буквами с индек­сами. В 30-х гг. он пришел к выводу о существовании двух основ­ных типов химических связей — простой, или а-связи (обычно обозначаемой черточкой), и так называемой it-связи. о-Связь

образуется двумя электронами, орбитали которых максимально перекрываются в направлении прямой, соединяющей оба атома, вступающих в соединение. я-Связь характерна для соединений с кратными связями и образуется двумя неспаренными электро­нами углеродных атомов, орбитали которых расположены пер­пендикулярно к плоскости молекулы (например, этилена).

Метод молекулярных орбиталей был разработан американ­цем Р. Малликеном-(1896). В 1927 г. он некоторое время рабо­тал у Ф. Хунда в Геттингене. В дальнейшем, в Чикаго, в начале 30-х гг. он, пользуясь квантовомеханическим аппаратом, зани­мался исследованием химической связи. Орбитали он представ­лял как размытое электронное облако, окружающее атомные ядра. Орбитали направлены в пространстве и могут перекрывать друг друга, образуя химическую связь. Метод оказался приме­нимым для описания строения любых молекул. Расчет энергии связей и свойств молекул базируется на законах квантовой меха­ники. Исходными данными служат уравнение Э. Шредингера (1887—1960) и принцип В. Паули (1900—1958). Метод Малли- кена долгое время был, однако, приближенным, и только в 50-х гг. был создан строгий математический аппарат, что со­вместно с применением электронно-вычислительных машин позво­лило получить точные данные энергий связей. Этот метод был распространен Э. Хюккелем (1896) на органические молекулы (1931). Он предложил, в частности, плоскую модель молекулы бензола и указал, что связи углерод—углерод в этом случае неравноценны. В дальнейшем эти представления были перене­сены на молекулы многоядерных ароматических соединений и на диеновые углеводороды с сопряженными связями.

Принцип резонанса структур, или мезомерии, выведен на основе квантовой механики. Название «резонанс» предложено Н. В. Сиджвиком по аналогии с явлением резонанса в теории колебаний. Широкое применение этого принципа принадлежит Л. Полингу (1930 и последующие годы). Известно, что структура многих молекул вполне однозначно выражается структурной формулой (например, метан). Однако существуют молекулы, для которых возможно предложить различные и равноправные структуры. Так, Л. Полинг приводит, например, структуры моле­кулы озона:

^О: у.О:

:СГ ” и :0 "

\І>: ^б:

Согласно Л. Полингу, в таких случаях молекулу можно рассмат­ривать как непрерывно изменяющую свое строение от одного состояния к другому с высокой частотой или же как обладающую структурой, которая не может быть выражена обычной фор­мулой. Отсюда следует, что молекула должна обладать свойст- ми каждой из двух или нескольких возможных электронных руктур.

Теория резонанса вызвала в свое время споры и подверглась ритике. Она носит в общем качественный характер. Однако дные английские химики К. Ингольд [[129]](#footnote-129) и Р. Робинзон[[130]](#footnote-130) указали 30—40-х гг., что явления отклонения в электронной струк- уре молекул- от нормального положения (резонанс) вызывают зменения в реакционной способности молекул. К. Ингольд дновременно с JI. Полингом в 1930—1932 гг. развил представ­ление о мезомерии (picrog— средний и цєд/g — часть, греч.), ■согласно которым реальная структура молекул рассматривается как некое среднее между двумя или несколькими мыслимыми структурами.

Реакционная способность. Огромный экспериментальный ма­териал по органическому синтезу, накопленный в течение послед­него столетия, позволил установить многочисленные особенности течения химических процессов в различных условиях, как в части энергетики, так и кинетики этих процессов. Большая часть такого рода особенностей протекания химических процессов нашла свое отражение в эмпирических правилах, используемых при практическом осуществлении синтезов. Только в последние десятилетия эти правила были объяснены на основе законов физики и физической химии и приобрели значение закономер­ностей. Учет таких закономерностей позволяет химикам-синте- тикам сознательно управлять течением химических процессов и осуществлять направленные синтезы.

Еще в начале 30-х гг. текущего столетия английский химик .А. Лепворт (1872—1941) классифицировал действующие реа­генты, т. е. вещества, вызывающие реакцию (например, заме­щения), на анионоиды и катионоиды соответственно с их сход­ством с анионами или катионами..Р. Робинзон использовал такие представления в своих исследованиях и расширил их. Несколько позднее К. Ингольд ввел термины «нуклеофильный» для реаген­тов, которые дают электронную пару для вновь возникающего при их действии соединения, и «электрофильный», когда реагент не дает электронной пары для вновь возникающей связи. Соот­ветственно такие реакции получили названия реакций нуклео­фильного и электрофильного замещения. Механизм реакций обоих типов был подробно экспериментально изучен Кр. Ин- гольдом и его сотрудниками в 30—40-х гг. и вполне подтвержден.

К этим двум типам реакций следует добавить еще реакции радикального замещения, которые характеризуются расщепле­нием ковалентной связи у исходного вещества и образованием либо двух новых продуктов замещения, либо одного продукта и свободного радикала. Установление механизма этих типов пре­вращений позволило теоретически объяснить ранее установлен­ные эмпирические правила, относящиеся к реакциям замещения, отщепления, а также и присоединения (в том числе и присоеди­нения по кратным углерод—углеродным связям и т. д.).

Свободные радикалы. На основе представлений А. Лавуазье о радикалах возникла теория, отождествлявшая радикалы с «атомами органических соединений», играющих ту же роль, как простые атомы в неорганических веществах. Учение о радикалах вошло в качестве основного положения в электрохимическую теорию Я. Берцелиуса.

В середине XIX в. казалось, что теория радикалов имела проч­ную экспериментальную основу.

Несмотря на то что еще в 30-х гг. XIX в. были открыты реак­ции замещения (Ж. Дюма и др.), что в связи с этим в конце концов теория радикалов пала, химиков еще некоторое время привлекала идея существования свободных радикалов — атомов органических веществ. И лишь после возникновения атомно-моле­кулярного учения и успехов в изучении и характеристике физи­ческих свойств молекул (молекулярная масса) было наконец установлено, что свободные радикалы (в смысле, электрохими­ческой теории Берцелиуса) не существуют. Возникновение тео­рии химического строения в 60-х гг. XIX в., основанной на при­знании четырехвалентности углерода, вполне подтверждало этот вывод. В 1896 г. В. Оствальд высказал мнение, что природа орга­нических радикалов (в современном их понимании) такова, что получить их в свободном состоянии невозможно.

В 1900 г. появилось сообщение американского химика (Мичи­ганский университет) М. Гомберга (1866—1947) о получении им свободного радикала — трифенилметила. Естественно, что это сообщение было встречено химиками с явным недоверием и существование нового соединения было признано лишь позднее.

В конце XIX в. М. Гомберг синтезировал тетрафенилметан. Он предпринял синтез гексафенилэтана из трифенйлметилхло- рида действием на него серебра:

2(CeH5)sCCl+2Ag-\* (C6H5)3C-C(C6H5)3+2AgCl

Можно было ожидать, что полученный таким путем гекса- фенилэтан будет устойчивым и вместе с тем химически инертным соединением. Исследование показало, что это кристаллическое

есцветное вещество при р а створеними органических раствори- елях неожиданно дало окрашенные растворы. Кроме того, было бнаружено, что в растворах новое вещество легко вступает в реакции с кислородом, галогенами и другими агентами. Все это привело М. Гомберга к идее, что гексафенилэтан в растворе .диссоциирует предположительно на разноименно заряженные свободные радикалы трифенилметила. Проверочные опыты, а также определение молекулярной массы подтвердили существо­вание в растворах свободных радикалов. М. Гомберг получил и другие подобные же свободные радикалы из гексаар илэтанов.

В течение первой половины текущего столетия было обнару­жено большое число различных свободных радикалов как в раст­ворах, так и в газовой фазе. Немецкий ученый Ф. Панет (1929) получил метил и этил разложением тетраметилсвинца и тетра­этилсвинца (в XIX в. было сделано немало попыток, оказавшихся безуспешными, получить в свободном виде эти радикалы). Правда, как было установлено, продолжительность жизни этих радикалов очень мала и составляет около 0,01 с. В процессе иссле­дований свободных радикалов выяснили, что онк относятся не только к соединениям трехвалентного углерода, но и к другим атомам с ненасыщенными связями, например одновалентного и четырехвалентного азота, одновалентного кислорода и т.д.

Большой интерес химиков к получению и изучению свойств свободных радикалов объясняется в особенности их ролью в пере­ходных состояниях, т. е. в активном комплексе, определяющем направление и кинетику множества реакций.

Таутомерия и двойственная реакционная способность. С точки зрения теории химического строения реакционная способность и направление химических реакций определяются структурой моле­кул реагирующих веществ, наличием в структуре тех или иных группировок атомов. Однако уже вскоре после возникновения теории химического строения её автор А. М. Бутлеров отметил, что некоторые соединения с равной вероятностью могут быть представлены двумя различными формулами фиановая кислота и мочевина). Позднее, в 1877 г. А.М. Бутлеров высказал мысль , что в таких случаях молекулы соединений постоянно изомери- зуются и переходят из одного соединения в другое и обратно. Вследствие этого такие соединения могут обладать двойственной реакционной способностью.

В 1882 г. А. Байер заметил, что изатин реагирует в одних слу-

/С°\

чаях соответственно структуре: СбН^ >СО (лактамная

форма), в других же случаях в соответствии со структурой: .СО

СбН,ч >С(ОН) (лактимная форма). Еще ранее, в 60-х гг.

был известен случай двойственной структуры ацетоуксусного

**233**

эфира (енольная и кетонная формы), который стал объектом полемики о том, какую из формул следует признать правильной. В 1885 г., обсуждая такие случаи, немецкий химик К. Лаар (1853—1929) предложил назвать их таутомерией (tatrrog — тот же самый и peQf's — часть, греч.). Он высказал мнение, что существование таутомерных соединений связано с внутримоле­кулярным переносом водородного атома. В зависимости от его положения ацетоуксусный эфир может реагировать либо как оксисоединение, либо как кетон. По Лаару, таутомерные соеди­нения не представляют собой смеси двух форм, а являются одной формой, в которой водород осцилирует из одного положения в другое и обратно.

Профессор Берлинского университета П. Якобсон (1859— 1923) при анализе механизма явления таутомерии (1887) пред­ложил для него название «десмотропия» (бесгцбд — связь и тдеяеіѵ — изменять, греч.). Это название употребляется и до настоящего времени наряду с названием таутомерия.

Точка зрения К. Лаара подверглась критике и была отверг­нута в 1896 г., когда иенский профессор Л. Кнорр (1859—1921) доказал, что явление таутомерии обязано существованию двух изомерных форм, в которых водородный атом занимает различ­ное положение в молекулах. Обе формы устойчивы в кристалли­ческом состоянии, в растворах же возможны взаимные превра­щения обеих форм. Эти выводы были подтверждены В. Г. Висли- ценусом (1861—1922), которому удалось установить приблизи­тельное количественное соотношение енольной и кетонной форм в формилфенилуксусном эфире.

Кэмбриджский профессор Т. Лаури (1874—1936), основы­ваясь на представлениях А. М. Бутлерова о динамизме взаимных переходов таутомерных форм, предложил еще одно название для таутомерии — «динамическая изомерия». В дальнейшем динами­ческой изомерией объясняли разнообразные явления взаимных превращений изомерных \*форм, относящиеся, в частности, к оптической изомерии, в том числе к явлению мутаротации — из­менению вращения плоскости поляризации при взаимных пере­ходах оптических изомеров.

Таутомерные превращения получили большое значение в практике органического синтеза. В некоторых случаях оказалось, что скорости реакций енольных и кетонных форм различны, но возможны реакции той или иной формы. Кроме того, скорость реакций одной из них часто зависит от растворителя и присут­ствия посторонних веществ, в особенности кислот и щелочей.

Двойственную реакционную способность таутомерных соеди­нений широко изучали многие химики в течение текущего столе­тия. В СССР эта область исследований стала традиционной еще со времени А. М. Бутлерова и разрабатывается до настоящего времени как представителями бутлеровской школы, так и уче­ными других химических школ.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще А. Лавуазье констатировал, что органические соедине­ния, помимо углерода и водорода, могут содержать и другие элементы, в частности азот и фосфор. Действительно, с первых шагов развития органической химии ученые столкнулись с та­кими соединениями, а также и с сернистыми соединениями. Несколько позднее были открыты и металлоргаьические соеди­нения, получившие особое значение в развитии органического синтеза.

Металлорганические соединения. В 1848 г. Э. Франкланд, предполагая выделить свободные радикалы (метил, этил и т. д.), нагревал в запаянных трубках соответствующие алкилиодиды в присутствии цинка. Он получил при этом вещества, ошибочно принятые им за свободные радикалы, на самом же деле пред­ставлявшие собой насыщенные углеводороды. Продолжая в следующем году свои опыты, он получил диметилцинк и диэтил- цинк. Это открытие первых металлорганических соединений явилось отправным пунктом для возникновения теории валент­ности и в дальнейшем для крупных теоретических открытий.

В 60-х гг. XIX в. выяснилось, что цинкорганические соедине­ния с успехом могут применяться в органическом синтезе. Так, в 1863—1864 гг. А. М. Бутлеров получил третичный, бутиловый алкоголь при действии диметилцинка на хлористый ацетил. В дальнейшем многие видные русские химики, особенно

А. М. Зайцев, и С. Н. Реформатский, применяли подобные реак­ции для синтезов (1887, 1895). Успех русских химиков привлек внимание ученых других стран к возможности использования в органическом синтезе и других металлорганических соедине­ний и прежде всего магнийорганических. В 1900 г. В. Гриньяр[[131]](#footnote-131) получил широко известный реактив Гриньяра, представляющий собой эфирный раствор магнийорганических галогенидов. Он легко получается при действии алкилхлорида на магний в эфир­ной среде при комнатной температуре. Сам В. Гриньяр совместно с сотрудниками широко использовал свой метод в самых разно­образных синтезах. В течение всего текущего столетия реактивы Гриньяра с успехом применяли многие химики. Оказалось воз­можным легко получить различные спирты, как первичные (путем окисления магний-галогенид-алкильного комплекса), так вторичные (при взаимодействии реактива Гриньяра с альде­гидами) и третичные (при взаимодействии реактива Гриньяра с кетонами). Реактивы Гриньяра применяются и для других целей

в органическом синтезе и в анализе. С их помощью были решены задачи синтеза соединений, содержащих двойные связи, ме- таллорганических соединений и т. д.

Среди других металлорганических соединений следует ска­зать об алюминийорганических. В начале 50-х гг. текущего сто­летия немецкий химик К. Циглер (1898—1973) обнаружил, что триалкилалюминий довольно легко присоединяет к себе олефины с образованием алюминийорганических соединений с длинными углеродными цепями. Эти соединения- вступают в реакцию, подобно реактивам Гриньяра. Таким путем оказалось возмож­ным получать спирты с длинными (до 20 атомов углерода) угле­водородными, цепями, которые приобрели большое значение для синтеза весьма ценных веществ, получаемых к тому же из деше­вых исходных продуктов (например, природных горючих газов). Описанные реакции по существу представляют собой реакции полимеризации. В 1953 г. К. Циглер и итальянский химик Джулио Натта (1903) установили, что процесс такой полимеризации про­ходит несравненно быстрее при добавках галогенидов некото­рых металлов (например, титана, ванадия и др.) к основному компоненту катализатора — триалкилалюминию. Этот смешан­ный катализатор, получивший название «катализатор Циглера— Натта», был с успехом применен при полимеризации этилена, пропилена и других олефинов. В частности, на нем полимери­зация этилена осуществляется при сравнительно небольших дав­лениях (полиэтилен низкого давления), тогда как прежде для полимеризации требовалось давление свыше 108Па (полиэтилен высокого давления). Кроме того, триалкилалюминий нашел себе и другие важные области применения.

К. Циглеру же принадлежит и простой способ производства триалкилалюминиевых катализаторов, используемых ныне в значительных количествах в различных производствах. Способ этот состоит в прямом взаимодействии олефина и водорода на активированном порошке алюминия (1955).

В последние десятилетия текущего столетия нашли себе приме­нение ртутьорганические соединения (полученные Э. Франклан- дом) при синтезе различных органических соединений тяжелых металлов. Наиболее удобный метод получения ртутьорганйче- ских соединений был разработан еще в 20-х гг. А. Н. Несмеяно­вым. Метод этот состоит в диазотировании ароматических аминов с получением диазония CeHs-N з= N, образующего двойные соли с галогенидами ртути. Разложением этих солей и получаются ртутьорганические ароматические соединения.

В 30-х гг. и особенно в послевоенные годы А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов применили метод диазотирования при синтезе' других металлорганических соединений: олова, свинца, сурьмы, висмута и других металлов (ониевый метод синтеза).

Наиболее известным из металлорганических соединений свинца является тетраэтилсвинец, обычно обозначаемый ТЭС.

то вещество добавляют к бензинам в смеси с бромистым этилом |(этиловая жидкость) для улучшения его свойств (устранение хлопков). Этиловая смесь была разработана в США в 1923 г. Т. Мидглеем (химиком одной из фирм) и его сотрудниками.

В заключение следует остановиться еще на одной группе металлорганических соединений, основным представителем которых является дициклопентадиенжелезо (ферроцен). Это 'соединение было открыто почти одновременно и независимо друг от друга в Англии Г. Кейли и П. Польсоном в 1951 г. и С. Мил­лером, Дж. Тэббот и Ж- Треминым в 1952 г. В том же году Г. Вилькинсон с сотрудниками и Р. Вудварт в США также полу­чили это вещество, которому Р. Вудварт и дал название «ферро­цен». Исследование строения и свойств ферроцена Г. Вилькинсо- ном в Гарварде и Е. О. Фишером в Мюнхене показало, что обычные представления о химических связях и строении в дан­ном случае неприменимы. Была предложена сэндвичевая, или двухконусная, структура, в которой атом железа находится меж­ду двумя параллельно расположенными группами циклопента­диена (1952). Было также установлено, что атом железа связан со всеми десятью атомами, углерода циклопентадиенов (два квинтета). В настоящее время считается вероятным, что цикло- пентадиеновые кольца образуют (взаимодействием своих элек­тронов с электронами железа) единое л-электронное облако, подобно бензольному кольцу. Поэтому ферроцен обладает свой­ствами ароматических соединений.

Г. Вилькинсон с группой сотрудников получили и другие подобные же соединения для ряда других переходных метал­лов — рутения, кобальта, никеля, вольфрама, молибдена, тита­на, хрома и т. д.

В течении двадцати лет в СССР А. Н. Несмеянов с группой ученых исследовали реакционную способность ферроцена и цено­вых соединений.

Силиконы. В развитии органического синтеза значительное место занимает химия кремнийорганических соединений, или силиконов. Эта область получила быстрое развитие под воздейст­вием потребностей техники. Интересно отметить, что силиконы — вещества, не встречающиеся в природе и получаемые лишь искус­ственно. Некоторые представители этого класса были известны и в XIX в. Так, в 1845 г. Ж. Эбельман во Франции получил эти­ловый эфир ортокремневой кислоты. В 1860 г. Ш. Фридель (1832—1899) — профессор минералогии в Сорбонне, совместно с американцем Дж. Крафтсом (1839—1899) выделили тетраэтил-

силан Si (С2Н5) 4.

Значительный вклад в развитие химии силиконов внес англий­ский ученый Фр. Киппинг (1863—1949) — профессор универси­тетского колледжа в Ноттингеме, опубликовавший более пяти­десяти исследований в этой области. Фр. Киппинг ввел и назва­ние «силиконы» для обозначения веществ состава R2SiO, где

R — органический радикал, один из атомов углерода в которых непосредственно связан с атомом кремния и одновременно с атомом кислорода. По строению эти вещества напоминают кето- ны, но между кремнием и кислородом не существует двойной связи. Именно это обстоятельство и делает силиконы способными к полимеризации. В 1900 г. Фр. Киппинг, применив синтез Гри­ньяра, получил ряд кремнийорганических соединений. Однако до начала второй мировой войны исследования в области химии силиконов носили лишь академический характер. Переворот в этой области относится к 1937 г., когда советский ученый К- А. Андрианов (1904) разработал способ получения силико­новых смол путем гидролиза органических производных алкокси- силанов. В 1939 г. К. А. Андрианов и одновременно М. М. Котон (1908) синтезировали кремнийорганические полимеры путем гидролиза и конденсации эфиров ортокремниевой кислоты и по­казали, что полученные вещества обладают ценными в практи- -ческом отношении свойствами. '

В годы второй мировой войны несколько фирм в США раз­вернули широкие исследования в области химии силиконов. Как стало, известно .после войны, еще в 1941 г. сотрудник «Генераль­ной электрической компании» Г. Рохов (1909) осуществил поли­меризацию алкилхлорсиланов в каучукоподобные пластики. Во время войны в США началось промышленное производство силиконов различного назначения. Большие заслуги в развитии химии и технологии производства силиконов принадлежат хими­ку ГДР Р. Мюллеру, группе чешских химиков, особенно Д. Бад- жану, и советским химикам, среди которых прежде всего следует назвать К. А. Андрианова, М. М. Котона, А. Д. Петрова (1895— 1964), Б. Н. Долгова и др.

В настоящее время кремнийорганические соединения произ­водят в широком масштабе, они находят разнообразное приме­нение. Например, силиконовый каучук проявляет высокую хими­ческую и термическую стойкость; силиконовые смолы используют в качестве электроизоляционных материалов и для защитных антикоррозионных покрытий; алкилхлорсиланы и их производные обладают замечательными водоотталкивающими и гидрофоби- зирующими свойствами, ими пропитывают различные материалы, в-частности текстиль.

Фосфорорганические соединения. Органические вещества, содержащие фосфор, были известны еще в первое десятилетие XIX в., но до начала текущего столетия они не привлекали осо­бого внимания исследователей. Собственно фосфорорганические соединения, в которых атом фосфора непосредственно связан с углеродом, в природе не встречаются. Органические вещества, в которых фосфор связан с углеродом через кислород, серу и Дру­гие элементы, наоборот, довольно широко представлены в при­роде (ферменты, клеточные нуклеиновые кислоты и т. д.) и при- рлекали к себе интерес физиологов. Однако изучены были эти вещества лишь в последние десятилетия.

В 1905 г. А. Е. Арбузов защитил в Казанском университете диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производ­ных». В этой работе были рассмотрены органические производ­ные фосфоновых RPO(OH)2 и фосфиновых R2PO(OH) кислот.

I А. Е. Арбузов описал открытый им способ получения таких г веществ, состоящий в действии галогеналкилов на эфиры фосфо- - ристой кислоты (перегруппировки Арбузова), и показал, что при І каталитической реакции трехвалентный фосфор переходит в пяти- : валентный (одновременно подобную же реакцию описал немец­кий химик А. Михаэлис). В дальнейшем (1914) А. Е. Арбузов показал, как можно использовать этот метод при синтезе алкил- фосфиновых кислот для получения эфиров фенилфосфиновых кислот и других соединений. В 20—30-х гг. и в послевоенные годы А. Е. Арбузов совместно со своими учениками, в особенно­сти с Б. А. Арбузовым, синтезировал разнообразные фосфор­органические соединения на основе веществ, содержащих трех­валентный фосфор (группы Р—OR и Р—SR).

Изучение путей получения фосфорорганических соединений и исследование их свойств привлекали внимание многих зарубеж­ных и советских химиков. Важные результаты синтезов фосфор­органических ядов для борьбы с вредителями в сельском хозяй­стве были получены в Научно-исследовательском институте удоб­рений и инсектофунгицидов, а также в лабораториях Академии наук СССР (М. И. Кабачник и др.) и в Московском универси­тете (И. Ф. Луценко и др.). Некоторые фосы нашли себе приме­нение в медицине и для других целей.

В XX в. особенно большие успехи следует отметить в области органического синтеза как разнообразных природных веществ, так и соединений различных классов, не встречающихся в при­роде. Число известных органических веществ за последние деся­тилетия возросло до нескольким миллионов. Существенные достижения были получены в части разработки общих и частных методов синтеза с применением высоких давлений и температур, вакуума, катализаторов, ферментов и других агентов.

***ГЛАВА XXVI.***

ВАЖНЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XX В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСПЕХОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

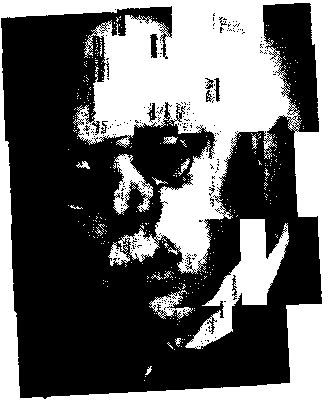
В ТЕКУЩЕМ СТОЛЕТИИ

К концу XIX в. сложился некоторый комплекс научных про­блем и направлений исследований, объединенный под общим названием «физическая химия». Этот комплекс включал следую-

Qr

***Вальтер Нернст (1864—1941)***

24 1



(3)

щие разделы: учений об агрегатных состояниях, химическую термодинамику, учение о растворах, электрохимию, химическую кинетику, катализ, которые связаны друг с другом общей целе­направленностью — изучение закономерностей протекания химических процессов. В конце прошлого столетия отдельные части физической химии были разработаны далеко недостаточ­но, некоторые из них базировались на устаревших механисти­ческих теориях и представлениях.

С начала текущего столетия наступил новый плодотворный период в развитии физической химии. За истекшие семьдесят пять лет ученые выполнили многие крупные экспериментальные иссле­дования, на их базе были разработаны основополагающие тео­рии и установлены закономерности протекания химических реак­ций. Во всех основных разделах физической химии за эти годы возможно констатировать крупные успехи. Так, учение об агре­гатных состояниях обогатилось новыми важнейшими данными о строении материи и связанными с ними трактовками природы химической связи и реакционной способности. Важнейшие обоб­щения были сделаны и в области химической термодинамики. Учение о растворах, и прежде всего об электролитах, получило значительное развитие, что нашло отражение в теориях, постро­енных на основе новых представлений о взаимодействии раство­ренных веществ с растворителями.

Крупными успехами ознаменовалось учение о скоростях химических реакций и о механизме элементарных химических процессов. Возникновение и развитие теории цепных реакций — одно из величайших завоеваний науки текущего столетия. Новые теоретические представления были выработаны и в области ката­литических явлений. Можно сказать, что физическая химия за последние десятилетия далеко шагнула вперед в своем раз­витии.

Одним из условий становления физической химии в новей­шее время следует признать теснейшую связь теоретических исследований с потребностями практики. Теоретические достиже­ния физической химии получили приложения в практике произ­водства, в осуществлении ряда новых технологических процес­сов, которые ' в прошлом столетии считались немыслимыми. В частности, достижениям физической химии обязано осущест­вление таких важнейших технологических процессов, как синтез аммиака, разнообразных процессов полимеризации, широко рас­пространенных в производстве в настоящее время процессов с применением высоких давлений и температур, разнообразных катализаторов и т. д.

Роль физической химии в развитии химических наук неизме­римо возросла. Об этом, в частности, свидетельствует возникно­вение таких специальных пограничных разделов наук, как физи­ко-органическая химия, химическая физика и др.

Важнейшей задачей термодинамики в XIX в. было создание теории тепловых машин. В связи с этим значительная часть тер­модинамических исследований была посвящена круговым процес­сам и изучению свойств газов и паров. Обобщением этих исследо­ваний явились первое и второе начала термодинамики. В конце XIX в. на базе обоих начал возникла химическая термодинамика, объектом которой стала химическая реакция. В текущем столе­тии химическая термодинамика получила практическое прило­жение. Важнейшей характеристикой.химической реакции служит химическое равновесие, определяемое по закону действующих масс соотношением концентраций взаимодействующих веществ. Однако смещение равновесия может происходить и при измене­нии температуры. Я- Вант-Гофф показал в 1884 г., что влияние температуры на равновесие зависит от теплового эффекта реак­ции. Исходя из уравнения Клаузиуса—Клапейрона, Я. Вант- Гофф вывел уравнение изохоры реакции:

*dT RT2* ’ ^

где Qv — теплота реакции при постоянном объеме. На основе

этого уравнения возможно предвидеть, что повышение темпера­туры будет способствовать экзотермической реакции, а пониже­ние температуры — эндотермической. Однако вычислить на основе этого уравнения значение константы К оказывается невоз­можным, так как интегрирование этого уравнения приводит к

выражению, содержащему не­известную константу интегри­рования С:

,ПК = %Т+С- Н)

С целью найти пути для определения константы равно­весия и других термодинами­ческих характеристик В. Нернст воспользовался уравнением Гиббса—Гельмгольца:

d In К

*dA*

*dT*

где Л=— АН? — изменение максимальной работы и U= = —Д Е — изменение полной

энергии.

Если А не зависит от температуры, то, очевидно, A — U и, следовательно, і! также в этом случае не зависит от темпе­ратуры. В то же время определить значение А из U невозможно. Однако очевидно, что при не слишком высоких температурах значения А и U довольно близки. Эти соображения привели

В. Нернста к гипотезе, что при реакциях между чистыми кристал­лическими веществами:

dU dA Л „ „

—=—=0 при Г=0 (4)

Из этого следует, что кривые, выражающие А и U как функ­ции температуры, идущие горизонтально, сливаются вместе вблизи абсолютного нуля. Это положение было высказано

В. Нернстом в 1906—1911 гг. и получило название тепловой тео­ремы Нернста или третьего закона термодинамики. Используя обширный экспериментальный материал, он показал, что на основе тепловой теоремы возможно определить константу инте­грирования уравнения 2 (и других уравнений) и тем самым сильно упростить расчеты термодинамических параметров равно­весия химических.реакций.

Третий закон термодинамики может быть выражен и в другой форме:

*dF dA*

AS — — то А5 = 0 при Г=0 (5)

іб\*

В 1911 г. М. Планк (1858—1947) подтвердил этот вывод для случаев, когда энтропия чистых кристаллических веществ при абсолютном нуле равна 0. Тепловая теорема Нернста немедленно привлекла к себе внимание исследователей прежде всего как основа для расчета энтропии и других термодинамических пара­метров химических реакций и фазовых переходов. Оказалось, что для вычисления энтропии по формуле Кирхгоффа достаточно знать лишь характер зависимости теплоемкости от температуры. После дискуссии о пределах применимости теоремы Нернста была принята следующая ее формулировка (1911): при абсо­лютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии, которая остается равной нулю. Она получила прило­жение в ряде исследований. Сам В. Нернст рассчитал из удель­ных теплот температуру перехода ромбической серы в моно­клинную. Особое значение теорема имела при расчетах режимов различных технологических процессов. Так, Ф. Габер в 1907 г. вычислил значение равновесия реакции синтеза аммиака из элементов. Далее на основе данных теплот образования углеводо­родов, определенных Ю. Томсеном, оказалось возможным рас­считать, что при взаимодействии водорода с углеродом при 500 °С и атмосферном давлении равновесие реакции наступает при содержании в системе 75%- метана. На этой основе было осуществлено производство синтетического горючего. Подобные термодинамические расчеты легли в основу установления режи­мов различных крекинг-процессов, а также определения равнове­сия многих химических реакций. Ученые и технологи их исполь­зуют и теперь, среди которых особенно следует отметить видного исследователя Н. Льюиса (1875—1946).

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Осмотическая теория растворов Я. Вант-Гоффа по существу представляла собой приложение законов газового состояния к растворам. Я. Вант-Гофф установил, что осмотическое давление раствора пропорционально концентрации растворенного вещества (в моль/л). Такая общность основного закона (формулы Кла­пейрона) для газов и растворов, естественно, подкупала своей простотой, но приводила к неправильному выводу, что молеку­лярно-кинетические свойства растворов и газов одинаковы.

Выводы Я. Вант-Гоффа базировались на далеко недостаточ­ном в качественном и количественном отношениях эксперимен­тальном материале, который не давал, в частности, указаний о пределах применимости закона. В начале текущего столетия были произведены обстоятельные и систематические определе­ния осмотического давления прежде всего для водных растворов тростникового сахара, глюкозы и др. Особенно большое значе­ние получили определения американских ученых Г. Н. Морзе (1848—1920) с сотрудниками, Д. К- Фрэзера и англичан — графа Беркли и Э. Д Гартли.

Из всех этих определений, относящихся к 1901—1909 гг., с несомненностью следовало, что закон Я. Вант-Гоффа действи­телен только для очень разбавленных растворов. В связи с этим возникла мысль, что отклонения от закона при высоких концент - рациях растворенных веществ вызываются теми же причинами, что и отклонения газовых законов при высоких давлениях. Были предприняты попытки найти уравнения для растворов, анало­гичные уравнению Ван-дер-Ваальса. Однако некоторые ученые в конце XIX в. высказывали сомнения в целесообразности тако­го подхода. Так, ирландский физик Д. Ф. Фитцжеральд (1851— 1901) отметил в 1896 г., что динамическое состояние молекул в растворе коренным образом отличается от состояния молекул в газе.

Тем не менее предложение о введении понятия «идеальный раствор», аналогичного понятию «идеальный газ», было сделано еще в 1890 г. голландскими учеными И. Ван-дер-Ваальсом и И. Я- Ван Лааром (1860—1938). Это понятие получило признание даже у Дж. Н. Льюиса. Были предложены и соответствующие уравнения для осмотического давления реальных растворов, кото­рые в отдельных случаях давали удовлетворительное совпаде­ние с экспериментальными данными. Но в большинстве случаев эти уравнения не соответствовали результатам эксперимента.. Поэтому в конце концов для выяснения действительных отно­шений в растворах пришлось принять, что в растворах происхо­дит гидратация молекул.

Подобное же несоответствие между теорией и эксперимен­тальными данными было обнаружено и у растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса была под­тверждена лишь для разбавленных, а также слабоионизирован- ных растворов. Сильные электролиты, которые, как можно пола­гать, нацело диссоциированы, фактически не подчиняются зако­номерностям, установленным С. Аррениусом и В. Оствальдом даже при сравнительно невысоких концентрациях.

Объяснение отклонений в поведении сильных электролитов удалось найти лишь после того, как была установлена современ­ная теория электронного строения атомов. Эти объяснения бази­руются на допущении, что в растворах полностью ионизирован­ных электролитов противоположно (и одноименно) заряженные ионы взаимодействуют. Вследствие чего ионы в растворах элек­тролитов располагаются не хаотически, как молекулы в газах,, а в определенном порядке. В 1912 г. профессор физики универ­ситета в Шеффильде С. Мильнер пытался на этой основе рас­считать влияние электрического взаимодействия ионов на осмо­тическое давление раствора. Найденная им формула оказалась достаточно удовлетворительной. Однако С. Мильнеру не удалось найти теоретическое выражение, которое объясняло бы аномалию закона разведения В. Оствальда для сильных электролитов, а также аномальное понижение давления паров растворов (пони­жение температуры замерзания).

Несколько позднее (1918—1921) индийский физик Джапендра Чандра Гош в Калькутте независимо от С. Мильнера пришел к подобным же формулам. При выводе их Д. Гош исходил из идеа­лизированных положений. Он принимал, что ионы в растворах пространственно расположены в закономерном порядке, подобно тому как они расположены в кристаллических решетках солей. Отсюда химическое равновесие в растворах не играет никакой роли. Силы, действующие между ионами, определяются исклю­чительно электростатическим притяжением и отталкиванием.

Д. Гош полагал также, что при прохождении электрического тока через раствор на преодоление межионных электрических сил не затрачивается никакой энергии. В переносе тока принимают учас­тие лишь те ионы, которые обладают достаточной кинетической энергией. Далее при своих расчетах он имел в виду взаимодейст­вие лишь между близко расположенными друг к другу ионами и

полагал, что они могут образовывать «насыщенные электрические дублеты».

В ряде случаев выведенные Д. Гошем формулы давали точ­ное совпадение с опытом. Но явно ошибочные исходные положе-

ния вызвали критическое отношение к теории в целомюо стороны

многих крупных физикохимиков.

Под влиянием развернувшейся дискуссии по поводу теории Д. Гоша профессор физики Высшей технической школы в Цю­рихе П. Дебай (1884—1966) совместно со своим ассистентом Э. Хюккелем (1896) начал в 1918 г. теоретические исследования растворов сильных электролитов. В 1923 г. разработанная ими теория была опубликована. Отправными положениями новой тео­рии было, во-первых, допущение, что ионы в растворах находятся в электрическом взаимодействии и поэтому распределены (в объёме) в определенном порядке, отличном от хаотического1 распределения молекул в газе. Это возникает вследствие того» что вокруг отдельных ионов под влиянием электростатических сил образуется облако из ионов противоположного заряда. Если теперь ион под влиянием приложенного электрического поля приобретает движение, то окружающее его ионное облако дефор­мируется, а затем распадается. Одновременно вокруг иона воз­никает новое облако ионов противоположного знака. Исчезнове­ние первоначального облака требует некоторого времени (время релаксации), вследствие чего позади движущегося иона всегда остается «рой» ионов противоположного заряда, оказывающих тормозящее действие на рассматриваемый движущийся ион. Этот ион будет испытывать также тормозящее действие, оказываемое ионами противоположного знака, двигающимися (в электриче­ском поле) в обратном направлении. Общее действие обоих фак­торов на уменьшение подвижности иона оказывается пропорцио­нальным Ус, где с — концентрация ионов.

Исходя из этих представлений, П. Дебай и Е. Хюккель вывели уравнение, выражающее зависимость эквивалентной электропро­водности от концентрации раствора. Это уравнение удовлетво­рительно, но не полностью соответствовало опытным данным для бинарных электролитов. В него входят диэлектрическая постоян­ная и вязкость растворителя.

В 1926—1927 гг. норвежский физик Ларе Онзагер внес в уравнение Дебая—Хюккеля поправку, учитывающую броунов­ское движение ионов. С этого времени уравнение Дебая—Хюк­келя—Онзагера широко применяется для расчетов электропро­водности и некоторых других свойств растворов сильных электро­литов. При этом во многих случаях, в частности в растворах трех­валентных ионов и т. д., приходится вводить в основное уравнение различные условия и поправки. Так, например, возникновение дублетов ионов, которые ведут себя подобно неионизированным

молекулам.

Оказалось необходимым также введение поправок на сольва­тацию ионов, т. е. фактор, зависящий от природы как электроли­тов, так и растворителей. Таким образом, современная теория сильных электролитов учитывает в отличие от первоначальной теории электролитической диссоциации С. Аррениуса и В. Ост­

вальда как физические, так и химические факторы. Среди видных исследователей в этой области крупные заслуги принадлежат профессору в Ростоке (ГДР) Гансу Фалькенгагену (1895—1971).

По закону Гульдберга и Вааге действующие массы веществ определяются равновесными концентрациями. Однако в са­мом начале текущего столетия было выяснено, что гомогенные равновесия в растворах электролитов не подчиняются этому закону. В 1901 г. Дж. Н. Льюис [[132]](#footnote-132) показал, что закон действующих масс применим только к идеальным газам и идеальным раство­рам. Для расчетов равновесий в реальных газах и растворах он ввел функции-, фугитивность — f и активность — а (1923). Обе функции связаны друг с другом. Коэффициент фугитивности

(летучести) или коэффициент активности Y = y> гДе Р — давле­ние газа (или с — концентрация раствора). Таким образом, коэф­фициент активности представляет собой величину, характери­зующую отклонение свойств раствора от свойств идеального рас­твора той же концентрации. Для идеальных растворов, а также и растворов при бесконечном разбавлении коэффициент актив- . ности равен 1. Введение понятия «активность» оказалось весьма важным для физико-химической трактовки реакций в растворах сильных электролитов.

ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

К концу XIX в. (главным образом под влиянием взглядов

В. фствальда) сложилось представление, основанное на теории электролитической диссоциации, что носителем кислотных свойств служат ионы водорода и что сила кислот пропорцио­нальна концентрации ионов водорода. Сила же оснований опре­деляется концентрацией гидроксид-ионов. Поэтому нейтрализа­ция кислоты основанием сводится к взаимодействию ионов водо­рода и гидроксогруппы с образованием молекул воды. Это пред­ставление подтверждалось измерениями теплот нейтрализации различных кислот основаниями.

Между тем выяснилось, что вода, очищенная от примесей, сама обладает слабой электропроводностью, что указывало на существование свободных ионов водорода и гидроксогруппы. Было определено так называемое ионное произведение воды, ока­завшееся равным 1(Н[[133]](#footnote-133). Диссоциацию воды можно записать в виде уравнения: 2Н20 = Н30++ Oh-

**т. е. с образованием гидроксид-иона.**

Итак, точные определения электропроводности чистой водь\* при 25 °С позволили вычислить значение концентрации водород­ных ионов [Н+], а также и концентрации гидроксид ионов [ОН-],, оказавшимися равными 1-Ю-7. В 1909 г. копенгагенский химик Сёрен Петер Л. Сёренсен (1868—1939) предложил выражать- кислотность так называемым водородным показателем pH, пред­ставляющим собой, как хорошо известно, логарифм (десятичный) концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком.

Несмотря на кажущуюся ясность понятий «кислота» к «основание» в свете положений теории электролитической диссо­циации, вопрос о точном определении этих понятий возник в пер­вой четверти текущего столетия в результате установления новых экспериментальных фактов. Так, при электрометрическом титро­вании соляной кислоты ацетатом натрия была получена кривая,. аналогичная кривой нейтрализации кислоты основанием. Еще в- 1908 г. А. Лепворт (1872—1941) в Манчестере, основываясь на экспериментальном определении влияния воды на скорость этери- фикации в спиртовых растворах (в присутствии соляной кислоты’ как катализатора) .высказал предположение, чтокислоты служат донорами водородных ионов (теперь говорят — протонов), as основания являются акцепторами водородных ионов. Позднее,- в 1923 г. Т. М. Лаури (1874—1936), профессор химии в Кембрид­же, и одновременно с ним и независимо Иоганн Николаус Брён- стед (1879—1947) и Нильс Бьеррум (1879—1958) в Копенгагене расширили эти представления. Наиболее полно теория кислот ш оснований была развита И. Бренстедом, согласно которой кис­лотами следует считать различные молекулы или ионы, способ­ные отдавать протон (доноры протонов), а основаниями следует- считать частицы, способные присоединять протоны (акцепторы- протонов).

С этой точки зрения ион аммония NH4+ следует считать- кислотой, так как он способен отдавать протон с образованием аммиака NH3. Аммиак же представляет собой основание, будучи: способным принимать протон. Анионы кислот на основе этой: концепции возможно считать основаниями. Следовательно, соли: кислот, например ацетат натрия, должны обладать основной реакцией.

Теория. Бренстеда охватывает и случаи, когда роль доноров играют группы (или ионы), не содержащие водорода. Так, в 1925 г. было установлено, что жидкий фосген СОС12 диссоциирует- на СОС1+ и СКВ том же 1925 г. П. Вальден (1863—1957) вы­сказал утверждение, что оксид серы (IV) диссоциирует:

2S02 S02++SCK-

Еще более общая теория кислот и оснований была высказана1 Дж. Льюисом в 1923 г. и в дальнейшем (1938) развцта им. В каче­стве исходных положений при создании теории Льюис принял

электронную теорию валентности. Он считал, что основание представляет собой любую молекулу, которая обладает свобод­ной парой электронов, например аммиак. К кислотам же он относил частицы, которые могут присоединяться к такой свобод­ной паре. Таким образом, к числу кислот в соответствии с тео­рией Льюиса относятся О, НС1, В03, ВС13, Н+, SnCl4, NH4, Fe3+ и т. д., к числу же оснований — третичные амины, CN-, ОН-, три- фенилметил и др. Теория кислот и оснований Льюиса нашла себе важные приложения: с ее помощью возможно объяснить изменение цвета индикаторов при добавках в титруемые раст­воры веществ, не содержащих ионов водорода и т. д.

В 1939 г. советский химик М. И. Усанович (1894) предложил теорию, согласно которой кислотно-основными процессами сле­дует признать те, которые приводят к образованию солей. К кис­лотам и основаниям могут быть отнесены вещества, не содержа­щие протонов. М. И. Усанович относит к кислотам доноры катио­нов или акцепторы анионов и электронов. Основаниями же он ■считает вещества, способные присоединять любые катионы и отдавать анионы. Тем самым М. И. Усанович значительно рас­ширяет представления И. Бренстеда и включает в комплекс кислотно-основных процессов реакции образования солей, окис­лительно-восстановительные и др. Таким образом, теория кис­лот и оснований М. И. Усановича представляется настолько общей, что самые понятия «кислота» и «основание» становятся расплывчатыми и далеко не всегда могут быть достаточно точно определены.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В своей классической работе «Очерки по химической дина­мике» (1884) Я. Вант-Гофф предложил классификацию химиче­ских превращений по числу взаимодействующих молекул. При этом он не принимал во внимание при выводе соответствующих уравнений возможности протекания реакций в несколько стадий или несколькими параллельными путями. Лишь полимолекуляр- ные процессы, маловероятные с точки зрения возможности соуда­рения нескольких взаимодействующих молекул, он объяснял как реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых может идти по первому или второму порядку.

Вместе с тем Я- Вант-Гофф отмечал, что моно- и бимолеку­лярные реакции совершаются в соответствии с выведенными им простыми уравнениями лишь в довольно редких случаях. Боль­шинство таких превращений подвержено различным влияниям настолько, что «изучение хода превращений сводится главным образом к изучению возмущающих действий» '. Он рассматри­вает и некоторые факторы, вызывающие такие возмущающие действия. Так, он приводит экспериментальные данные, указы-

**1 Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936, с. 56.**

вающие влияние ничтожных примесей различных веществ на уменьшение скорости или даже полное прекращение окисления фосфора в воздухе.

К числу возмущающих действий Я- Вант Гофф относит, в частности, влияние величины поверхности и природы стенок сосудов, тепловые эффекты реакций и другие факторы. Естест­венно, что высказанные им основные положения формальной кинетики и отдельные мысли о факторах, влияющих на ход химических превращений, привлекли внимание исследователей и вызвали появление работ, посвященных анализу различных типов сложных химических, превращении". Были предложены уравне­ния, выражающие течение химических превращений в особых случаях. Так, в 1890 г. В. А. Кистяковский вывел уравнение для скорости обратимых реакций. Особенно большое значение полу­чила перекисная теория А. Н. Баха — А. Энглера, вскрывшая механизм реакций медленного окисления.

В 1905 г. появилась диссертация Н. А. Шилова «О сопряжен­ных реакциях окисления», т. е. двух (или более) реакциях, про­текающих в одной среде, причем одна из реакций в своем тече­нии зависит от другой. В этой работе он основывается на поло­жении, высказанном в 1900 г. В. Оствальдом, что сопряжение реакций возможно лишь в том случае, когда существует проме­жуточное вещество, которое служит связующим звеном первич­ного и вторичного процессов и обусловливает их общее течение. Поэтому значение всех этих исследований определяется тем, что их главной задачей является выяснение механизма реакций, установление промежуточных продуктов и превращений.

В течение первых двух десятилетий текущего столетия были выполнены исследования нескольких реакций, инициируемых светом. В особенности следует упомянуть здесь работу М. Боден- штейна [[134]](#footnote-134) и В. Дукса (1913). Они изучали взаимодействие водо­рода с хлором на свету и предполагали, что при действии света хлор ионизируется. Реакцию, по их мнению, можно представить в виде схемы:

С12-Ьсвет = С1++Ѳ (электрон)

СЬ+Ѳ =С1-; С1-+Нг—2НС1+Ѳ и т.д.

Так как в то время факт ионизации хлора под действием света встретил возражения, М. Боденштейн и В. Дуке высказали мне­ние, что хлор, поглощая энергию вибрации световых волн, пере­ходит в активное состояние. Реагируя с водородом,такая моче- кула хлора дает электрон, активирующий новую молекулу хлора и т. д. Эта теория горячих молекул послужила в дальней-

апем (1923) копенгагенским ученым И. А. Христиансену и X. А. Крамерсу основой для создания теории энергетических цепей. Возникновение активных молекул согласно этой теории является главным условием зарождения цепи в цепных про­цессах.

Дальнейшее изучение механизма фотохимического иницииро­вания цепных процессов было связано с объяснением необычайно высокого квантового выхода реакции образования НС1 на свету. В 1912 г. А. Эйнштейн (1879—1955) установил фотохимический закон: на один поглощенный реагирующей системой квант све­товой энергии первичное изменение испытывает только одна мо­лекула. В связи с этим законом была принята в качестве общей характеристики фотохимических процессов величина квантового выхода, представляющая собой отношение числа прореагиро­вавших молекул к числу поглощенных световых квантов. По зако­ну Эйнштейна, очевидно, квантовый выход не может быть больше •единицы. Между тем было обнаружено, что квантовый выход этой реакции в некоторых случаях чрезвычайно высок и дости­гает 105. Чтобы объяснить этот факт, В. Нернст в 1918 п дал следующую интерпретацию реакции между хлором и водородом на свету: молекула хлора в газовой смеси поглощает квант (hv) световой энергии, в результате чего распадается на свободные .атомы:

С12+/гѵ = С1+С1; С1+На=НС1+Н Н+С12 = НС1+(С1 и т.д.

Такая цепь реакций распространяется по всему объему сосуда, но может прерваться (обрыв цепи) либо при столкно­вении со стенкой сосуда или с молекулой примеси, например 02, либо в результате рекомбинации атомов. Действие кванта света оказывается необходимым лишь для первичной реакции (зарож­дение цепи). Квантовый выход реакции зависит от длины цепи и может при благоприятных условиях достигать больших зна­чений.

Приведенные схемы зарождения и развития цепей, предло­женные М. Боденштейном и В. Нернстом, относятся лишь к фото­химической реакции взаимодействия водорода с хлором. Между тем экспериментальные определения констант скоростей несколь­ких других не фотохимических реакций указывали на возмож­ность их протекания по цепному механизму. В 1919 г. датские физики И. А. Христиансен и К. Ф. Герцфельд пришли к выводу, что реакция образования бромоводорода относится к цепным реакциям. В том же году венгерский физик М. Поляньи пришел к тому же выводу. В 1923 г. И. А. Христиансен и X. А. Крамере установили, что константа реакции разложения оксида азота (V), определенная экспериментально, отклоняется от теоретического значения, и предложили для этой реакции цепной механизм.

днако до 1926 г. большинство физикохимиков предпочитало в инетических исследованиях пользоваться объяснениями меха­низма реакций на основе законов формальной кинетики^

Новый период в развитии теории цепных реакций начался в-. 1926 г., когда были предприняты исследования кинетики и меха­низма термических реакций окислений фосфора и образования: воды из водорода и кислорода (1928). Именно результаты этих работ оказались решающими и с полной очевидностью вскрыл» важнейшие особенности протекания цепных процессов. Еще » XIX в. (как было обнаружено в дальнейшем) было известно, что самовозгорание фосфора в воздухе не происходит, если давление кислорода меньше некоторого минимального значения или боль­ше некоторого критического давления.

В 1926 г. сотрудники Н. Н. Семенова (в Ленинградском- физико-техническом институте) Ю. Б. Харитон и 3. Ф. Вальта количественно изучили реакцию окисления фосфора (по свече­нию фосфора) при различных давлениях кислорода. Было уста­новлено, что при малых давлениях кислорода свечение паров фос­фора при впуске кислорода в сосуд наступает не сразу, а лишь, по достижении определенного критического давления. При дав­лениях выше критического реакция развивается бурно и насту­пает воспламенение паров фосфора.

Н. Н. Семенов в том же 1926 г. высказал предположение, чтсь описанная реакция протекает по цепному механизму, т. е. начи­нается в результате образования частиц с ненасыщенными, валентностями (свободных радикалов), в результате чего зарож­даются цепи, последовательных реакций. Обрыв отдельных цепей происходит в результате гибели активных частиц при столкнове­нии со стенкой реакционного сосуда. При малых давлениях кис-, лорода реакция развивается медленно, так как вероятность обрыва цепей велика вследствие легкого доступа активных час­тиц к стенкам. При давлениях же выше критического происхо­дит массовое образование активных частиц и их умножение и, следовательно, прогрессивный рост .скорости реакции. Такой ме­ханизм был назван Н. Н. Семеновым цепными разветвленными: реакциями. В 20-х и в начале 30-х гг. теория разветвленных, цепей была проверена на многочисленных реакциях окисления (горение гремучего газа, окисление фосфина, серы и др .), а также на реакциях образования сероводорода, силана и т. д. и всюду блестяще подтвердилась. Н. Н. Семенов предсказал, что, помимо нижнего предела реакций воспламенения, должен существовать и верхний предел. Выше этого предела не происходит самовозго­рания (вспышки или взрыва), а протекает медленная реакция окисления кислородом. Это явление было действительно обна­ружено и объяснено тем, что при слишком высоких давлениях кислорода молекулы газовой смеси как бы захватывают актив­ные атомы и образуют слабоактивные радикалы, которые могут превращаться в конечные продукты, реагируя с компонентами

смеси. Такое явление в общем оказывается аналогичным по ре­зультатам обрыву цепей.

і Теория цепных разветвлений реакций была вначале встречена некоторыми химиками скептически. М. Боденштейн выступил даже с опровержением экспериментальных результатов Н. Н. Се­менова и его сотрудников, однако вскоре убедился на основании ■собственных опытов в ее полной справедливости. Начиная с 1927 г. параллельно с развитием работ по изучению механизма цепных процессов в Ленинградском физико-техническом инсти­туте развернулись работы и в некоторых зарубежных лаборато­риях. В Оксфорде С. Н. Гиншельвуд (1897—1967) вместе с сотрудниками выполнил (в период с 1927 г.) ряд эксперимен­тальных исследований и установил несколько важных частных особенностей протекания цепных разветвленных процессов.

**Николай Николаевич Семенов (1896) окончил физико-математический фа­культет Петроградского университета и был оставлен при университете. С 1920 г. стал ассистентом и преподавателем Ленинградского политехнического института. Одновременно работал в Физико-техническом институте, где заве­довал лабораторией электронных процессов и руководил физико-химическим отделом. С 1928 г. — профессор, а в следующем году стал членом-корреспон- дентом Академии наук СССР. С 1931 г. — научный руководитель, а затем директор основанного им Института химической физики Академии наук СССР, •выделившегося из Физико-технического института. В 1932 г. был избран ака­демиком. В 1956 г. ему была присуждена Нобелевская премия по химии (вместе с С. Н. Гиншельвудом). Он также лауреат Ленинской премии.**



Первый период научной деятельности Н. Н. Семенова под руководством академика А. Ф. Иоффе (1880—1960) был посвя­щен изучению электрических полей, электронных явлений и молекулярной физики. В это время он разработал тепловую теорию пробоя диэлектриков. В области молекулярной физи­ки большое значение получили исследования Н. Н. Семеновым «молекулярного пучка» — струи молеюу, йстро двигаю­щихся в вакууме.И зучение эт ого явления привело к уста­новлению нескольких молеку­лярных констант.

С 1926 г. Н. Н. Семенов сосредоточил свою энергию на исследованиях цепных реакций, их механизма, закономерностей и практического приложения в Николай Николаевич Семенов различных областях техники.

І

(р. 1896) Эта проблема и до настоящего

К времени является центральной в деятельности основанного В Н. Н. Семеновым Института химической физики Академии Б наук СССР (1931). Результаты первых исследований Н. Н. Б Семенова и его школы изложены в известной Монографии Б «Цепные процессы» (1934). Учение о цепных процессах К служит в настоящее время важнейшим инструментом для уста- 1 «овления действительного механизма большинства химических В (и ряда физических) процессов. Лишь очень немногие реакции В строго подчиняются законам формальной кинетики. Поэтому і можно сказать, что реакции первого и второго порядков следует ' рассматривать лишь как частные случаи протекания в действи­тельности сложных химических превращений.

В последние десятилетия изучение важнейших технологических I процессов на основе цепных представлений не только привело ’ к раскрытию механизма таких процессов, но и дало возмож- I ность найти новые, более эффективные пути для их осуществле- ния. Так, процессы полимеризации, играющие огромную роль в современной химической технике, успешно разрабатываются и совершенствуются на основе цепной, теории. Это учение лежит в • основе многих газовых превращений, осуществляемых в произ- I водстве, реакций взрыва, радиационных химических процессов и т. д. Известно также и значение цепных реакций в атомных превращениях, осуществляемых в атомных котлах.

КОЛЛОИДЫ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

; Если в развитии коллоидной химии XIX в. был лишь подго­товительным периодом накопления экспериментального мате­риала, то текущее столетие ознаменовалось значительным про-

* грессом в этой области. Многие открытия и исследования, выпол-
* ненные за последние десятилетия, получили большое научное и техническое значение.

Еще в 1898 г. Георг Бредиг (1868—1944), работавший в то время в Оствальдовской лаборатории в Лейпцигу изучал ката- : литическое действие высокодиспергированных металлов (назван­

ных им неорганическими ферментами), предложил свой извест­ный метод электрического распыления металлов вольтовой дугой" внутри жидкости. О дновременноР ихардЗ игмонди(1865 — в 1929) в Вене исследовал многие полученные им коллоидные

І . растворы. Изучением путей получения разнообразных коллоид- ных растворов, а также суспензий и эмульсий занимались в тече- I ние первых десятилетий текущего столетия многие исследо-

г ватели.

s В 1905 г. французский физик Жан Перрен (1870—1942) пред- • ложил классификацию коллоидных растворов на гидрофобные

s' и гидрофильные'. Несколько позднее Вольфганг Оствальд

**С 1 Обычно говорят о лиофобных и лиофильных золях во всех средах .**

**!■**

(1884—1943, сын Вильгельма Оствальда) предложил для этих двух групп коллоидов названия «суспензоиды» и «эмульсоиды». Классификация Ж. Перрена получила большое распространение среди ученых. В первые десятилетия текущего столетия внима­ние исследователей привлекали главным образом лиофобные коллоиды. Именно в результате исследований свойств этой группы коллоидных растворов были установлены важные обоб­щения, касающиеся, в частности, механизма устойчивости и дру­гих важнейших явлений.

В 1909 г. известный шведский химик Те. Сведберг разделил все методы получения лиофобных коллоидов на две большие группы — дисперсионные и конденсационные. К первой группе он отнес методы измельчения (помола) с помощью различных приспособлений, а также и метод Бредига (неправильно). Ко второй группе были отнесены химические методы получения коллоидных растворов (восстановление, окисление, двойной обмен, кристаллизация труднорастворимых веществ и т. д.). Наряду с такого рода обобщениями получили развитие и новые методы изучения коллоидов, а также и относительно грубодис­персных суспензий. Важнейшим из них явился метод ультра­микроскопа, введенный в практику Р. Зигмонди в сотрудничестве с X. Зидентопфом — оптиком из Иены.

Еще в конце прошлого столетия англичане С. А. Линдер (1868—1959) и Г. Пиктон (1867—1956) обратили внимание на давно замеченное явление — движение коллоидных частиц в электрическом поле. Для количественного исследования этого явления (электрофореза) они предложили конструкции соот­ветствующих приборов, в дальнейшем ' усовершенствованных. Электрофоретический и электроосмотический методы нашли при­менение в промышленности для получения веществ высокой чис­тоты, для освобождения растворов и газов от примесей, а также в различных производствах.

Оказалось, что частицы коллоидных растворов в данном слу­чае ведут себя подобно ионам, и это обстоятельство привело к мысли, что коллоидные растворы могут быть широко использо­ваны как модели при изучении молекулярно-кинетических явлений. В 1908 г. Ж. Перрен произвел свой знаменитый опыт «седиментационного равновесия» отфракционированных по раз­мерам шариков гуммигута. На основании этого равновесия была рассчитана постоянная Авогадро. Опыт Ж. Перрена также весь­ма наглядно продемонстрировал причины броуновского движе­ния микроскопических частиц и доказал реальность молекуляр­ного движения.

Большое общенаучное значение получили также исследо­вания по теории устойчивости коллоидов. Золи некоторых метал­лов, например золь золота, обнаруживает высокую устойчи­вость и может храниться без расслоения десятилетиями. Однако при добавке небольших количеств электролитов лиофобные

оли коагулируют. Систематическое исследование действия элек­тролитов на коллоидные растворы было выполнено еще в 1882 г. профессором Горной академии во Фрейберге Гансом О. Шульце, обнаружившим, что коагулирующее действие электролитов (точнее, ионов) зависит от их валентности. Многовалентные ионы значительно более эффективны как коагуляторы сравни­тельно с одновалентными (правило Шульце).

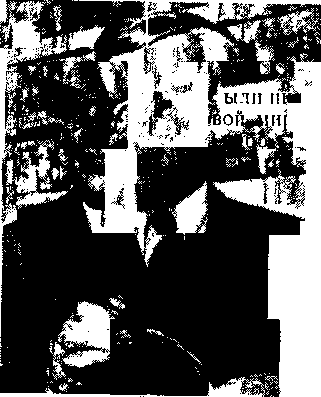
В дальнейшем правило Шульце было многократно проверено и уточнено, особенно на основе исследований В. Гарди в Кэм- бридже и М. Ф. Фрейндлиха в Брауншвейге. В новейшее время советские ученые А. И. Рабинович и В. А. Каргин исследовали адсорбцию электролитов частичками золей в связи с явлениями коагуляции.

В 1917 г. Н. П. Песков в г. Иванове ввел понятия «агрегатив- ная» и «седиментационная» устойчивость. Первое понятие под­разумевает устойчивость частиц золей к агрегации — слипанию друг с другом. Было предложено много теорий, объясняющих агрегативную устойчивость. Среди них особенно большое значе­ние получила теория двойного электрического слоя, впервые высказанная Г. Гельмгольцем еще в 1879 г. Ему же принадлежит понятие «дзета-потенциала» (потенциала двойного электриче­ского слоя). Немецкий химик Г. Мюллер в 1928 г. высказал мысль, что мицеллы (коллоидные частицы) представляют собой образования, состоящие из частицы (золя), окруженной диффуз­ной, атмосферой ионов, несущих заряд, обратный по знаку заряду противоионов.

Впрочем, еще ранее Н. П. Песков (1917) указал, что коллоидные системы являются трехкомпонентными, состоящими из дисперсионной среды, коллоидного вещества и третьего компо­нента, являющегося стабилизатором. Если таким стабилизато­ром является двойной электрический слой, то это типичный лио- фобный золь.

В связи с развитием представлений о факторах устойчивости коллоидных растворов были предложены и теории коагуляции. Долгое время не удавалось подобрать характеристику, опреде­ляющую состояние золя,'которая могла бы служить мерой коа­гуляции. І\ Зигмонди пытался принять в качестве такой меры. уменьшение интенсивности броуновского движения (при наблюде­нии в ультрамикроскоп) коллоидных частиц при добавке к золям электролитов. Но этот признак оказался неудачным, и в 1916 г. Р. Зигмонди пришел к мысли принять в качестве меры коагуля­ции уменьшение числа частиц золя в процессе его коагуляции. Он в начале 1916 г. обратился к краковскому физику Мариану Смолуховскому (1872—1917) с просьбой подсчитать уменьше­ние числа частиц золя в процессе его коагуляции. В ответ на это М. Смолуховский обстоятельно разработал теорию коагуляции, которая была опубликована в 1918 г. Большое научное и практи­ческое значение получили исследования по адсорбции, предпри-

ых растворах, в текущем столе- и вели широкие исследования и свойств лиофильных коллои- в которые представляв осо- дя биологов и фи- Щ>



***Герман Штаудингер (1881*—*1965)***



Растворы лиофильных кол­лоидов оказались более близ- : кими по свойствам к истин- м растворам. Поэтому их час­то рассматривали как однофаз­ные системы в отличие от двух-1 фазных золей лиофобных кс лоидов.

В-тйОт. XX ыл§ о наб ружено, что “свойства фио иль­ных коллоидов во многом ока­зываются общими со свойства |\_ ми растворов высокомолекуляр­ных веществ. Так как такие вы­сокомолекулярные вещества к

этому времени получили огромное практическое значение (вы- : сокополимеры), то в качестве самостоятельного направления из коллоидной химии выделилась физико-химия высокомолекуляр­ных веществ.

■ Еще в начале XX в. высокомолекулярные вещества (смолы, каучуки и т. д.) рассматривали как вещества, состоящие из обыч- ных нб5 ольших молекул, образующих в растворах большие агре­гаты, наподобие коагулятов. Эта точка зрения была полностью [ отвергнута в 20-х гг. немецким химиком Г. Штаудингером Г Еще в 1922 г. он высказал мысль, что высокомолекулярные соедине­ния состоят из больших, многоатомных молекул названных им макромолекулами .В 1926 г .на основе изучения свойств таких макромолекул высокополимеров (полистирол и др.) Г. Штаудин­гер пришел к выводу, что их скелет составлен из углеродных цепей, состоящих из множества углеродных атомов. В дальней­шем он ввел представление и о разветвленном цепном строении высокомолекулярных веществ.

Г. Штаудингер с сотрудниками в 20-х гг. подробно изучал многие из известных тогда синтетических высокополимеров и природных продуктов. Эти исследования целиком подтвердили его представления. Большое значение получили и физико-хими-

**1 Герман Штаудингер (1881—1965) получил образование в Галле (по ботанике) и Дармштадте и Мюнхене (по химии). С 1903 г. был ассистентом в Галле и Страсбурге, а с 1907 г. — профессор в Карлсруэ, где вел работы по органической химии. В 1912 г. он переехал в Цюрих, а в 1926 г. стал руково­дителем химической лаборатории в Фрейбурге, где в 1940 г. основал Институт высокомолекулярных соединений. Здесь были выполнены его важнейшие ис­следования в этой области.**

пятые в начале текущего сто­летня отчасти в связи с пробле­мо^ устойчивости коллоидных риторов. тЭ исследования іщброваны в годы пер- '

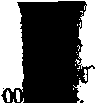
%Фой войны в связи с интер

а тами по конструировании?110,71^^ противогазов угольный проти­вогаз Н . Д . Зелинского) . Как известно еще в 1873 г В Гиббс Івел на основе термодинами - ческих законов уравнение сря- предложил свое эмпирическое уравнение адсорбции. потучив шее, однако, большое значение, зывающее адсорбцию с поверх­ностным натяжением на грани­це фаз В. 1906 К. Ф. "реиндлих упростил формулу Гиббса и Ирвинг Лэнгмюр (1881—1957) В 1916 г. американский химик

И. Лэнгмюр1 сообщил о своих исследованиях по поверхностному натяжению жидкостей. Он высказал мысль, что изменение поверхностного натяжения при добавках в воду посторонних веществ связано с изменением структуры поверхностного, слоя. Несколько позднее (1917) -эта же мысль была высказана американцем В. Д. Гаркинсом2 с сотрудниками. Развивая эту идею на основе изучения свойств тонких слоев на поверхности воды и ртути, И. Лэнгмюр пришел к выводу, что поверхностная активность, например, органиче­ских кислот связана с наличием в их молекулах карбоксильных групп, ориентирующих молекулы кислот в мономолекулярном слое так, что они образуют молекулярный частокол (лэнгмюров- ский частокол). Карбоксильной группой молекулы кислот обра­щены к воде, углеводородный же «хвост» направлен в газовую фазу. Все эти важнейшие открытия, относящиеся к первым деся­тилетиям текущего столетия, превратили коллоидную химию из -описательной науки, какой она оставалась в XIX в., в одну из основных химических наук.

Наряду с изучением лиофобных коллоидов и различных явле­ний, связанных с объяснением их свойств, особенно поверхност­ных явлений, и электростатического взаимодействия в коллоид-

1. **Ирвинг Лэнгмюр (1881—1957) долгие годы вел исследования в лабо­ратории Генеральной электрической компании (1909—1950), где был затем заместителем директора (1929—1950) и консультантом.. Известен своими ис­следованиями по различным вопросам физики и физической химии (он был учеником Нернста). Ему принадлежат, в частности, работы по теории валент­ности и адсорбции.**
2. **В. Д. Гаркинс известен, в частности, тем, что впервые употребил назва­ние «нейтрон».**



на

молекулярных



Ж ческие ис следования высоко-

™ М®рШХЛсоединений, оп-

ределения молекулярных

по вязкости и осмотиче  
ению. Он показал оры с

вязкостьк^^^ Ультрац

высоко-

,инений.

. Штауди



Госновал новое

ение — химию в

соединений на стыке органической и кол ной химии. После 1930 г. эта нова® о ласть получила быс р ое развитие как в части синте­зов многих практически ценных высокополимеров, так и в от­ношении изучения особенно стей их структуры. Большой Теодор Сведберг (1884—1971) вклаД в развитие коллоидной

химии и высокополимерных соединений был сделан в первой половине текущего столетия шведским химиком Т. Сведбергом', основателем большой научной школы в области коллоидной химии. Начиная с 1909 г. Т. Сведберг вел исследования по получению золей металлов, различных минеральных веществ и органозолей. Продолжая эти работы, он заинтересовался в 1921 г., когда получил кафедру физической химии в Упсальском университете, физико-химиче­скими свойствами коллоидных золей. В особенности его интере­совала проблема нахождения функции распределения частиц золей и суспензий по размерам. Он вначале пользовался для этих целей методом диффузии, оптическими методами и т. д.

В 1922 г. он пришел к мысли использовать для нахождения функции распределения центрифугу. В следующем году со­вместно с Г. Ринде он сконструировал небольшую центрифугу, дающую ускорение, равное всего лишь 150 g (g — ускоре­ние свободного падения), которая была названа им ультра­центрифугой. Прибор этот, естественно, оказался недостаточным для исследования золей, растворов белков и высокомолекуляр­ных соединений. В 1925 г. был построен прибор с ускорением

**1 Теодор Сведберг (1884—1971) окончил Упсальский университет, с кото­рым была связана почти вся его дальнейшая деятельность. Он был ассистен­том, доцентом и с 1921 г. профессором физической химии университета. В 1909 г. вместе с Д. Стремгольмом он высказал идею о существовании радио­активных изотопов. В 20—30-х гг. он сконструировал ряд ультрацентрифуг и с их помощью вел определения молекулярных масс высокомолекулярных соединений.** Т. **Сведберг был иностранным членом Академии наук СССР (с 1966) и Нобелевским лауреатом. Ему принадлежат также исследования по радиоактивности и радиационной химии.**



lmuj g, Й931 4933 гг. ускорение у«к достигло of00 000

. Затем, уменьшив размеры ротора центри уги доф мм, 36

'едСергбпостроил при р бо (4933 1934) ускорением до Ю g и наконец до 900000 g При попытках построить при­щим ускорением ротор взрывался <улырацв^шфуга Сведберга в различных видоизменениях в астоящее время стала важнейшим прибором для определения олекулярных масс высокомолекулярных соединений.

Успехи коллоидной химии и химии высокополимерных ве­

ществ в текущем столетии тесно связаны с широким практиче- приложением соответствующих исследований Успехи химии высокополимеров общеизвестны Достижения же коллоид­ной химии и вообще химии дисперсных систем нашли широкое

**■** применение во многих важнейших областях промышленности, в ;частности в строительной, текстильной, пищевой, красильнби, бумажной, электронной и др.

— ГЛАВА XXVII.

РАЗВИТИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЗЙМИИ

ВАЖНЕЙШИЕ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ БИОХИМИИ

Биологическая химия—сравнительно молодая наука. Своими корнями она связана с физиологической химией, получившей развитие с конца XVIII в. под воздействием потребностей глав­ным о фазом медици ныи с ельского хозяйства (химизм дыхание проблемы питания и роста растений и т. д.).

С начала XIX в. среди ученых химиков и биологов возник ин­терес к составу и свойствам разнообразных веществ, содержа­щихся в живых организмах, и к химизму их обмена. Так, в 20-х гг. XIX в. Ю. Либих и Ф. Велер изучали мочевину и ее пре­вращения, а несколько ранееФ.В.Сертюрнер открыл раститель­ные основания, названные в дальнейшем алкалоидами. В эти же годы М. Э. Шеврель установил состав жиров и открыл выс­шие жирные кислоты.

Важнейшим объектом биологической химии являются белко-

Г\*,rr л ,т,хл йлттт/лп т» M/IJD/ТТЦЛХЇ лпгаииомр Т\* рПР Ті-

UU ОСП 1 UiVI ипиіпиіптѵ.^ач/іі \*

вые вещества. Содержание белков в животном организме в сред нем составляет 45%, в растительных организмах их значительно меньше. До 60-х гг. XIX в. изучение белков, как и других веществ животного и растительного происхождения, проходило в рамках химико-аналитического периода. Работы по строению молекул белковых тел и по их синтезу получили развитие в основном в XX столетия

Помимо белков, биологическая химия изучает и другие раз­нообразные вещества, содержащиеся в организмах животных и растений. Сюда относятся, в частности, нуклеиновые кислоты,

до

углеводы , липиды , ферменты , витамины , гормоны , а тгкже и некоторые физиологически активные вещества, оказывающие воздействие на различные функции органов живых веществ, и прежде всего на о бмен веществ.

Белки представляют собой соединения сложного состава и строения. Ф. Гофмейстер (1850—1922), известный своими иссле­дованиями по коллоидной химии, указал в одном из докладов (1902), что молекула альбумина имеет эмпирический состав:

C450H720N і ieS бОі 14

При расщеплении такого рода молекул образуются разнообраз­ные продукты, изучение которых представляет одну из важных задач биохимии. Название «белки» связано с тем, что белковые вещества, содержащиеся в организмах, во многих отношениях оказались сходными с яичным белком .Изучение их состава няа- лось еще в первые десятилетия XIX в., в то время общие пред­ставления о природе белков были еще весьма неопределенными. В 1838 г. Г. Н. Мульдер (1802—1880), преподаватель Медицин­ской школы в Роттердаме, высказал мысль, что ткани живых организмов состоят в основном из вещества, названного им про­теином (jtQa&ecD — превалирую, греч.), с эмпирическЪй форму­лой C48H31N15O12 (при С=6, 0=8). Различие белков Г. Мульдер объяснял тем, что они состоят из различных количеств протеина и некоторых примесей, в частности серы и фосфора. Эту точку зрения сначала поддерживал и Ю. Либих, однако вскоре Н. Э. Лясковский, впоследствии профессор Московского универ­ситета, экспериментально опроверг мнение Г. Мульдера. В ре­зультате дальнейших исследований установилось представление о существовании множества разнообразных по составу белков.

Уже в первые десятилетия XIX в. в практику изучения белков вошел метод их гидролитического расщепления путем нагрева­ния до 100°С в кислых или щелочных растворах. При такой обра­ботке белки расщепляются на пептиды и аминокислоты. Именно таким способом к концу XIX в. было получено 14 различных аминокислот. В 1907 г. это число возросло до 19, а к настоящему времени известно несколько десятков аминокислот, содержа­щихся в белках. Кроме этого, известно довольно много амино­кислот, не содержащихся в белках.

По мере накопления данных об аминокислотном составе бел­ков возникла проблема о том, каким способом аминокислоты в молекулах белков связаны друг с другом. Эта проблема разра­батывалась с 1888 г. профессором Харьковского университета А. Я- Данилевским (1838—1923), высказавшим предположение, что аминокислоты в белках связаны друг с другом за счет кис­лотно-амидных связей. Это предположение вскоре было под­тверждено Э. Фишером, предпринявшим прямой синтез веществ (пептидов) из аминокислот. Полученные продукты Э. Фишер

звал полипептидами (пептид — производное от пептон) (itejttos — хорошо перевариваемый, греч.). Он осуществил син­тез простейших полипептидов, получив, в частности, из двух мо­лекул глицина (аминоуксусной кислоты) так называемый глицил-глицин H2N—СНг—СО—NH—СН2—СООН, а также и несколько сложных полипептидов. Они содержат, например, остатки молекул восемнадцати аминокислот (1907). Э. Фишер показал, что связь между аминокислотами в полипептидах осу­ществляется через группировку —СО—NH—. Такая связь была названа им пептидной. Полученные им полипептиды, однако, отличались по важнейшим свойствам отб елков.

Исследование свойств аминокислот показало, что это амфо- терные соединения, содержащие как основную группу NH2, так и кислотную карбоксильную группу. Многие аминокислоты опти­чески активны В составе белков присутствуют лишь а-амино­кислоты.

Основное значение работ ученых в 1900—1910 гг. состояло в установлении цепеобразной структуры молекул белугов, состоя­щих из множества остатков аминокислот. То обстоятельство, что полученные синтетически полипептиды в ряде случаев оказались тождественными природным пептидам, полученным при непол­ном гидролитическом расщеплении белков, не могло не приве­сти к выводу, что полипептиды могут рассматриваться в каче­стве фрагментов сложных белковых молекул. Из работ Э. Фи­шера также следовало, что белки представляют собой особый класс органических соединений.

Полученные Э. Фишером результаты, и особенно его пептид­ная теория строения белков, воодушевили многих ученых на даль­нейшее изучение их структуры. Эти исследования с начала теку­щего столетия велись широким фронтом и касались не только изучения продуктов расщепления белков, но и попыток синтеза веществ, подобных белку, из аминокислот и пептонов. Появились также различные теории строения белковых молекул. Большое значение в этих" исследованиях получили физико-химические методы, в частности определение молекулярных масс самих бел­ков и продуктов их расщепления и синтетически полученных полипептидов.

В начале XX а появилась дикетопиперазинная теория. Из­учение продуктов гидролитического расщепления белков обнару­жило среди продуктов расщепления вещества циклического строения. Так, в 1897 г. К. Риттхаузен обнаружил дикетопипера- зин в составе белка пшеницы. Однако в то вреэдя было неясно, представляют ли дикетопиперазины фрагменты белковых моле­кул или же возможно образуются из продуктов гидролитиче­ского распада белков. Лишь в 1906—1909 гг. Э. Фишер с сотруд­никами получил производные дикетопиперазинов среди продук­тов гидролитического расщепления различных животных и растительных белков. В конце концов он пришел к выводу, чтодикетопиперазины принимают участие в образовании молекул белков. На осйовании собственных экспериментальных исследо­ваний к такому же выводу пришел в 1907 г. и Э. Абдергальтен (1877—1950).

Однако Э. Абдергальтену экспериментально не удалось полу­чить моделей комплексов.. Он не выделил и соединения из амино­кислот с дикетопиперазинами.

Одновременно с теорией Абдергальтена были высказаны и другие соображения о структуре белков. Так, Пауль Каррер (1889— 1971) допускал, что в структуре белковых молекул, помимо дикетбпиперазинов/принимают участие и другие цикли - чеСкие группировки. П. Каррер синтезировал несколько соедине­ний, содержащих различные циклы, которые при действии кис­лот гидролитически расщеплялись с образованием аминокислот. Но ему не удалось синтетически получить соединения цикличе­ского строения, состоящие из аминокислот.

Несмотря на такие неудачи, идея циклического строения бел­ков еще долгое время привлекала к себе внимание исследовате­лей, предлагавших различные модели фрагментов белковых молекул. Так как такие модели не удавалось подтвердить экспе­риментально, уже в 40-х гг. текущего столетия дикетопиперазин- ная теория была оставлена.

Реальные успехй в выяснении строения белков и их синтез были достигнуты в послевоенные годы. Это было связано прежде всего с привлечением новых физико-химических методов, в част­ности ультрацентрифуги Т. Сведберга, для определения молеку­лярных масс и в особенности хроматографии. Именно хромато­графически удалось выделить в чистом виде индивидуальные вещества из гидролизатов белков, что было невозможно с по­мощью прежних методов разделения.

Крупные заслуги в установлении строения белков и в их частичном синтезе принадлежат кембриджскому профессору (Англия) Ф. Сенгеру (1918). С 1945 г. он начал свои известные исследования гормона поджелудочной железы — инсулина. Молекулярная масса инсулина оказалась сравнительно неболь­шой — около 12 000. Было известно, что молекула инсулина со­стоит из двух полипептидных цепочек различной длины, связан­ных друг с другом дисульфидным мостиком.

Ф. Сенгер разработал остроумный метод определения поряд­ка чередования аминокислотных остатков в полипептидных цепочках инсулина. Действием на белок динитрофторбензола он динитрофенилировал аминогруппы аминокислот. Затем путем гидролитического расщепления белка ему удалось отделить N-концевую (содержащую свободную аминогруппу) динитрофе- ниламинокислоту и идентифицировать ее. Таким же путем он отделял следующие в полипептидной цепочке аминокислоты друг за другом и тем рамым установил их порядок расположения. Оказалось, что одна из цепочек молекулы инсулина (А) состоит

*\*

з остатков 21 аминокислоты с N-концевой кислотой — глицином, торая цепочка включала 30 аминокислотных остатков (1949).

В результате многолетнего исследования Ф. Сенгеру удалось к 1954 г. установить полную формулу строения инсулина. Этот выдающийся успех не только открыл возможность планомерного синтеза инсулина, но и указал путь для расшифровки -струк­туры и, следовательно, синтеза других белковых молекул. Почти одновременно, в 1949 г., П. Эдман предложил подобный же метод изучения структуры белков путем последовательного отщепления амино шс лотных остатков Он обрабатывал белок фенилизо- тиоцианатом, образующим с свободными аминогруппами произ­водные тиомочевины. Действуя затем на такой обработанньй белок соляной кислотой в нитрометане, он от щеплял друг за дру­гом концевые аминокислоты.

Позднее были предложены и другие способы установления последовательного расположения аминокислот в полипептидных цепочках белков. Один из перспективных методов был разрабо­тан М. М. Шемякиным (1908—1970) совместно с М. Н. Колосо­вым и Н. С. Вульфсоном. Метод основан на применении масс- спектрометрии (1968).

Попытки синтеза отдельных фрагментов молекулы йнсулина начались еще в 50-х гг. Так, оригинальным оказался метод после­довательного наращивания цепочек полипептидов на носителях. Некоторые затруднения представило введение в молекулу ди- сульфидного мостика в строго определенном положении. Синтез гормона окситоцина (гормон задней доли гипофиза), осущест­вленный американским химиком Винсент дю Виньо (1901), опре­делил путь введения в молекулу дисульфидного мостика (1953).

Полный синтез инсулина был завершен в 1964 г. в резуль­тате достаточно напряженной работы трех групп исследователей", осуществивших синтез независимо друг от друга в различных странах. О трудностях синтеза можно судить по тому, что потребовалось провести в строго последовательном порядке около 220 реакций.

Успехи в установлении строения и частичном синтезе инсу­лина еще в 50-х гг. вызвали большой интерес ученых к изучению строения других белков. В частности, внимание химиков привлек фермент рибонуклеаза, обладающий в отличие от инсулина одно­цепочечной структурой. Американские ученые К. Хирс, У. Стейн ' и С. Мур, основываясь на опыте Ф. Сенгера и других исследова­телей, определили в I960 г. полную формулу рибонуклеазы. При этом эффективным оказался новый метод, так называемый «авто­матический анализатор аминокислот», незадолго до этого разра­ботанный У. Стейном, С. Муром и Д. Спекманом.

В дальнейшем (в 60—70-х гг.) были найдены структурные формулы и других белков. Применение при исследованиях новей­ших методов идентификации аминокислот и автоматических устройств значительно облегчило и ускорило выполнение опе-

раций. Установление структуры белков и даже их синтез еще далеко не означает, что задача искусственного получения «жи­вой» материи уже почти решена. Однако, как говорит один из активнейших участников исследований в области биохимии — Дж. Кендрью (1917), «эта область науки развивается сейчас настолько интенсивно и всесторонне, что, без сомнения, мы скоро продвинемся вперед в понимании одной из центральных проблем биологии — взаимоотношений между структурой молекул, из

которых построены живые клетки, и их биологической функ­цией» ’.

В клетках, составляющих живое вещество, содержатся осо­бые высокомолекулярные нуклеиновые кислоты, связанные с белком, видимо, водородными связями. В течение последних десятилетий были изучены состав и строение нуклеиновых кис­лот и установлена их роль в биосинтезе белка. Ядра клеток содержат дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК), анализ про­дуктов гидролитического расщепления которой показал, что это сложное вещество, содержащее .D-дезоксирибозу, фосфорную кислоту и смесь веществ гетероциклической структуры — произ­водных пурина — аденина и гуанина и производных пирами- дина — тимина и цитозина. В плазме же клеток содержатся рибо­нуклеиновые кислоты (РНК), в составе которых обнаружены D-рибоза, фосфорная кислота и гетероциклы — аденин, гуанин, цитозин и урацил (вместо тимина).

НО—СН2п ОН Н0“СН2 ОН

он он он н

*D-Рибоза D-Дезоксирибоза*

Обе кислоты (ДНК и РНК) представляют собой двухзаме-

щенные эфиры фосфорной кислоты, обладающие кислыми свойст­вами.

В процессе обмена веществ в живых клетках на молекулах ДНК происходит образование РНК, которая несет программную функцию и служит как бы матрицей для синтеза определенных белков, а также и биологических катализаторов — ферментов. Таким образом, обе кислоты играют важную роль в биохимиче­ском синтезе.

**1 Цит. по кн.: Шамин А. Н. Развитие химии белка. М., 1966, с. 153.**

АНТИБИОТИКИ

Одним из старинных средств народной медицины, в особен­ности при лечении ран, была плесень, находимая знахарями в определенных местах. В XIX в. такое лечение плесенью считалось совершенно неприемлемым в официальной медицине. Между тем в 1871 г. английский хирург Дж. Листер (1827—1912) заме­тил, что плесень вызывает угнетенное состояние бактерий и даже поставил соответствующие опыты, но не довел их до конца. Известны и другие попытки, предпринимавшиеся в прошлом столетии, исследовать действие плесени на бактерии. В 1928 г. Александр Флеминг (1881—1951), работавший в качестве бакте­риолога в одной из лондонских больниц, обратил внимание, что колония стафилококков, выросшая на агаре, растворилась. А. Флеминг произвел проверочные опыты и убедился, что пле­сень содержит какое-то антибактериальное вещество, которое он назвал пенициллином (от лат. названия плесневого грибка — penicillium notatum). А. Флеминг также установил, что это анти­бактериальное вещество не является токсичным для лаборатор­ных животных.

Это открытие после опубликования сообщения о нем встре­тило к себе подозрительное отношение даже со стороны коллег в больнице, где работал А. Флеминг. Прошло восемь лет, когда (1936) два английских врача-физиолога Г. Флори (1889) и Э. Чэйн (1906) в Оксфорде проверили результаты, полученные

А. Флемингом, и подтвердили их^

Э. Чейн совместно с Г. Флори разработал методику выделения пенициллина из плесени, для чего потребовалось преодолеть зна­чительные трудности. Им впервые был получен порошкообраз­ный, очищенный продукт, пригодный для употребления. Этот метод был принят в промышленности и использовался до 1946 г.

в США и в Англии.

Исследования Э. Чэйна и Г. Флори привели к выводу, что из концентрата среды, в которой культивировались грибки плесени, можно получить несколько видов пенициллинов. Их структура была выяснена в период 1946—1957 гг. в особенности благодаря исследованиям Доротти Г. Годкин (в лаборатории Р. Робин­зона). Оказалось, что все пенициллины обладают сходным строе­нием. Синтез пенициллинов в промышленности почти до начала 70-х гг. вели путем сочетания биосинтеза и химического синтеза.

Многие пенициллины, общее число которых достигает в настоящее время нескольких сотен, оказались эффективным сред­ством для лечения инфекционных заболеваний, еще несколько десятилетий назад считавшихся почти неизлечимыми. Естест­венно, что это обстоятельство оказало большое влияние на раз­витие дальнейших поисков антибиотиков.

Еще в 1939 г. Р. Дюбо (1901) в США (Рокфеллеровский институт) сообщил о выделении антибиотика из Bacillius brevis.

Путем фракционирования из этого продукта были получены два антибиотика — тироцидин и грамицидин. В 1943 г. С. А. Вакс- ман (1888—1973) выделил из одного вида плесневого грибка стрептомицин. В 1948 г. Б. Даггар (1872—1956) открыл терра- мицин. В 1950 г. группа исследователей синтезировала тетрацик­лин и т. д.

Трудности, связанные с организацией промышленного син­теза всех этих антибиотических веществ, поставили перед хими­ками в качестве первоочередной задачи разработку методов их получения. Этим вопросом в 50—60-х гг. занимались ученые в разных странах, и особенно в СССР. В 1967 г. М. М. Шемякин и М. Колосов осуществили полный синтез (в 20 стадий!) тетра­циклина.

Развитие химии антибиотических средств привело к полной революции в методах лечения разнообразных инфекционных, особенно эпидемических, заболеваний. Этим и объясняется, что интерес химиков к этой важной области не ослабевает и в нас­тоящее время.

***ГЛАВА XXVIII.***

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ЭПОХИ ИМПЕРИАЛИЗМА

На протяжении всей истории химии возможно констатировать существование тесной связи между научным развитием химии и производством. В различные исторические эпохи характер этих связей менялся соответственно уровню науки и состоянию произ­водительных сил. С конца XIX в. связи между развитием химии и химическим производством приняли особые формы, характер­ные для наступившей эпохи империализма. Основной чертой империализма служит, как известно, концентрация и монополи­зация производства, образование национальных и международ­ных трестов и концернов, устранивших конкуренцию между ранее существовавшими мелкими предприятиями; их слияние с банков­ским капиталом и в результате безраздельное господство в эко­номике капиталистического мира. В. И. Ленин в следующих словах характеризовал происшедшие изменения: «... превраще­ние конкуренции в монополию представляет из себя одно из важ­нейших явлений — если не важнейшее — в экономике новейшего капитализма»'.

Эти явления нашли свое отражение в развитии химической промышленности капиталистических стран.

Образованный в 1925 г. химический концерн в Германии «ИГ Фарбениндустри» вскоре стал в полном смысле «мировой держа-

**1 Ленин В. И.** Поли. собр. соч., т. 27, с. 312.

вой», заключив картельные соглашения с ведущими европей­скими и американскими трестами и компаниями.

Быстрый рост немецких и других химических монополий объясняется рядом причин. Отметим здесь в особенности неко­торые стороны организации производства. Обращает на себя внимание прежде всего привлечение к решению технологических проблем высококвалифицированных химиков.

На химических производствах Германии число химиков и инженеров-химиков было необычно высоким. В 1900 г. на шести крупных заводах работало более 650 химиков, в то же время иа соответствующих производствах Англии их было в 20 раз меньше. В 1911 г. немецкие заводы по производству красителей имели 1500 специалистов на 7000 рабочих.

Главная задача специалистов состояла в выполнении направ­ленных исследований по синтезу новых веществ (красителей, фармацевтических средств и т. д.) либо в разработке наиболее рациональных и экономически выгодных технологических схем производства выпускаемых заводами материалов. Этим и объяс­няется постоянное обновление ассортимента продукции, особенно красителей. Помимо этого, химические тресты и картели, конечно, широко привлекали для исследований виднейших ученых.

ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КРАСИТЕЛЕЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Быстрый рост химических заводов с конца XIX в. объясня­ется прежде всего постоянным расширением ассортимента син­тетических красителей и другой продукции. Освоив на рубеже XIX и XX вв. выпуск фуксина и других анилиновых красителей (ализарина и иніиго), химические заводы многих стран вели постоянные исследования по синтезу новых красителей. Не всегда удавалось легко организовать эти производства. Так, например, оказалось необходимым решить вопросы с сырьем и различными химикатами, применявшимися в процессах промышленного син­теза. Еще в 90-х гг. XIX в. старый метод получения хлора (по Дикону) не мог обеспечить производство красителей дешевым газом. В 1897 г. Баденская анилиновая и содовая фабрика поэтому организовала получение электролитического хлора электролизом хлорида натрия.

Не менее важной была задача обеспечения производства серной кислотой. Камерная кислота, получавшаяся в 70—80 гг. XIX в., оказалась слишком дорогой. Между тем еще в 1875 г. Клеменс Винклер, известный открытием германия, разработал контактный метод получения кислоты. По этому методу стехио­метрическую смесь оксида серы (IV) с кислородом пропускали при нагревании над контактом из мелкораздробленной платины, нанесенной на асбест. Производство контактной кислоты на Ба­денской фабрике было основано в 1886 г. Способ этот в даль­

нейшем усовершенствовали в 1915 г.: дорогостоящую платину после исследований Ф. Слима (1873—1924) и Г. Вольфа (1881— 1937) заменили на оксиды ванадия.

Помимо хлора и серной кислоты, производство широкого ассортимента красителей требовало и других разнообразных химикатов, в особенности дешевой соды. Старый леблановский способ получения соды был единственным способом, применяв­шимся в производстве до 1870 г. В 1863 г. бельгийский химик Э. Сольвей (1838—1922) на основе открытой еще в 1811 г. (физи­ком и химиком О. Ж- Френелем) реакции хлорида натрия с гидрокарбонатом аммония разработал аммиачный способ произ­водства соды, оказавшийся более дешевым и дающим более чис­тый продукт. Промышленное производство соды по этому методу началось в 1873 г. Каустическая сода (едкий натр) также стала производиться по новому методу — электролизом хлорида нат­рия. Получавшийся при этом хлор частично использовался для производства соляной кислоты.

Таким образом, производство красителей представляло собой «химический комбинат» целого ряда разнообразных ціхов полу­продуктов и различных химикатов, необходимых в технологиче­ских процессах. В. И. Ленин особо отмечал эту черту капитали­стического производства: «Крайне важной особенностью капи­тализма, достигшего высшей ступени развития, является так называемая комбинация, т. е. соединение в одном предприятии разных отраслей промышленности, представляющих собой либо последоватёльные ступени обработки сырья... либо играющих вспомогательную роль одна по отношению к другой» ’.

Синтезам многочисленных красителей различных классов посвящены специальные обширные труды, и здесь нет никакой возможности излагать историю этой проблемы. Упомянем лишь об одном открытии, а именно синтезе нового кубового красителя, введение которого, в сущности, положило конец знаменитому индиго, считавшемуся в течение тысячелетий одним из лучших по красоте красителем.

В 1901 г. химик, сотрудник Баденской анилиновой и содовой фабрики Рене Бон (1862—1922), работавший в области ализа­риновых красителей, изучал основное вещество для получения ализарина—антрахинон. В процессе работы он предположил, что комбинацией аминов с производными антрахинона можно полу­чить супериндиго, т. е. краситель, превосходящий индиго по качеству. Ему удалось из р-аминоантрахинона получить вещество индантрен (комбинация из названий «индиго» и «антрахинон»). Изменяя условия реакции, Р. Бон полу^л красители различных оттенков. Строение индантрена было вскоре установлено Р. Шол­лем (1865—1945):

Индантреновые красители производят и в настоящее время. Следует отметить также комплексные красители, например фта- лоцианины и т. д. С появлением синтетических тканей были син­тезированы специальные красящие вещества для искусственного шелка, нейлона, капрона и т. д.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.

МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

В связи с потребностями текстильной промышленности (от­делка, крашение тканей, ситцепечатание и т. д.) были синтези­рованы вспомогательные вещества, получившие в дальнейшем широкое применение в различных областях техники, например некаль — натриевая соль пропилированной нафтилсульфокис- лоты. В 1917 г. это вещество было получено химиком Баденской анилиновой фабрики Ф. Гюнтером (1877—1957). Помимо при­менения при окраске тканей, некаль (благодаря своим пенообра- зуТошим свойствам) используют для получения пористых камней и легкого (пористого) бетона. С его помощью получаются пори­стые резиновые и пластиковые изделия, а также образуется пена в противопожарных устройствах (пеногасителях) и т. д.

Синтетические моющие препараты, как известно, фактически вытеснили при стирке белья старые средства, в том числе мыла В 1917 г. проблему моющих средств пытались решить путем замены в мылах натуральных жиров искусственными. Были раз­работаны способы окисления парафинов с получением жирных кислот и алкоголей. В дальнейшем,однако, были найдены новые пути для синтеза эффективных моющих средств. -Такими сред­ствами оказались хлориды алкилсульфоновых кислот. Введение их в практику явилось следствием исследований, которые прово­дили одновременно в Англии, США и Германии в 30-х гг. текущего столетия. В Англии была получена алкилбензосульфокислота с длинной боковой цепью — гексадецилбензосульфокислота. В 1933—1934 гг. Е. Гюнтер с сотрудниками нашел способ полу­чения из алкилбензолов с боковыми цепями, содержащими более восьми углеродов, сульфокислот или сульфонатов. В США в

1933 г. при одновременном сульфировании и хлорировании пара­финов были получены сульфокислоты, дающие при омылении едкой щелочью сульфомыла — эффективные моющие средства.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СВЯЗАННОГО АЗОТА

С давних пор одно из важнейших соединений азота —селитру получали кустарным способом в селитряницах и применяли глав­ным образом для изготовления черного пороха. Со времени И. Глаубера ее стали использовать в качестве минерального удобрения.

Начиная с середины XIX в. основным источником селитры была привозная чилийская селитра. Ввоз ее в Европу быстро возрастал и достиг к 1900 г. 1 432 000 т в год. Запасы чилийской селитры быстро истощались, и В. Крукс предсказывал истощение почв и в связи.с этим наступление азотного голода. К началу текущего столетия проблема обеспечения сельского хозяйства и промышленности источниками азота привлекала особое внима­ние химиков. В 1898 г. А. Франк[[135]](#footnote-135) вместе с инженером Н. Каро (1871—1935) предложил цианамидный способ связывания азота атмосферы. Используя открытый А. Муассаном в 1892 г. карбид кальция, А. Франк и Н. Каро обнаружили, что при высоких тем­пературах это вещество присоединяет к себе азот с образованием цианамида кальция:

CaC2+'N2=CaCN2+C

При действии водяного пара цианамид превращается в аммиак и известь. Этот способ нашел практическое применение.

Промышленное осуществление видоизмененного способа Г. Кавендиша принадлежит норвежцам Хр. Биркеланду (1867— 1917) и С. Эйде (1866—1940), сконструировавшим в 1903 г. элек­трическую печь с дискообразной вольтовой дугой, через кото­рую пропускалась смесь азота и кислорода (этот способ оказался экономически невыгодным).'

В XIX в. ученые считали возможным осуществить и непосред­ственный синтез аммиака из элементов. Состав аммиака был установлен еще в 1785 г. К. Бертолле и в дальнейшем его сыном

А. Бертолле (1808). На основе этих данных еще в 1795 г. Г. Гиль- дебрандт (1764—1816) поставил серию опытов по каталитиче­скому синтезу аммиака, но не добился успеха. В середине XIX в. возникла теория, что аммиак может быть получен из элементов in statu nascendi. Но многочисленные эксперименты не при­вели к успеху, хотя и было заявлено несколько патентов на такого рода способы. В 1900 г. В. Оствальд пытался получить

**1 Адольф Франк (1834—1916) — химик, работавший в различных облас­тях промышленности. Он усовершенствовал сахарное производство, был одним из основателей калийной промышленности, работал в целлюлозной промыш­ленности и других областях.**

патент на способ синтеза аммиака на железном катализаторе, но при проверке его способ был признан ошибочным. С 1904 г. начались опыты Ф. Габера 1 и Г. Оордта над равновесием образо­вания и разложением аммиака. Аммиак получался пропусканием смеси исходных газов над раскаленным до 1000°С железом. Оказалось, что равновесие наступает, когда образуется одна сотая доля процента аммиака. Работа Ф. Габера носила разве­дочный характер и была прервана в 1905 г. В этот же период Э. Перман и Г. А. Аткинсон в Англии пытались получить аммиак из элементов при 800—900 °С на железном катализаторе и утверждали, что им удалось получить аммиак таким путем пер­выми в мире. ’(

В 1906—1907 гг. В. Нернст совместно с Ф. Иостом исследо­вали равновесие реакции синтеза аммиака под давлением' от 4-Ю[[136]](#footnote-136) до 7,5®Па и при 700—1000°С. Эти исследования состав­ляли часть большой работы В. Нернста по равновесиям в связи с установлением тепловой теоремы. Он получил уравнение для рас­чета констант равновесия при различных температурах. Наиболь­шее количество аммиака (1,78%) было выделено при 685 °С.

В 1907 г. Ф. Габер вернулся к прерванным исследованиям. В своих новых опытах он применял давление до 2-Ю[[137]](#footnote-137)Па, темпе­ратуры 500—600 °С, а также новые катализаторы — уран и осмий. Были внесены существенные усовершенствования в аппа­ратуру высокого давления, в частности он применил циркуля­ционный насос, обеспечивающий циклический круговорот газа и отделение продукта реакции без понижения давления в сис­теме. В этих опытах Ф. Габеру удалось получить выход аммиака в 9—11%, что открывало возможность создания промышленного синтеза. После этого Ф. Габер вступил в договорные отношения с Баденской анилиновой фабрикой и начал конструировать неболь­шую промышленную установку для получения аммиака.

Наибольшая заслуга в разработке промышленного способа синтеза аммиака принадлежит К- Бошу (1874—1940) — Одному из химиков Баденской анилиновой фабрики, занимавшему руко­водящее положение в управлении производством. Он вместе с сотрудниками сконструировал и построил опытную печь, в кото­рой процесс осуществлялся при давлении в 2-107 Па и при тем­пературах 500—600 °С. В начале 1911 г. усовершенствованная печь давала ежедневно 25 кг аммиака, а в конце года — до 100 кг.

В конце 1912 г. была построена небольшая промышленная установка, на которой синтезировали до 10 000 кг аммиака еже­дневно. При этом водород получался в особом аппарате мето­дом конверсии водяного газа, азот — отгонкой из сжиженного на машине Линде воздуха. Полученный аммиак большей частью шел на изготовление сульфата аммония. К концу 1915 г. кодовая продукция сульфата аммония составляла 150 000 т. Промышлен­ное осуществление синтеза аммиака ознаменовало революцию в развитии химической промышленности. Связанный азот открыл широчайшие перспёктивы для получения различных азотсодер­жащих соединений, а сульфат аммония представлял собой гото­вое минеральное удобрение. Вскоре, однако, возник вопрос о про­изводстве в качестве удобрений аммонийной и натриевой селитры, так как в некоторых случаях введение в почву сульфата оказывало вредное действие. Кроме того, в начале войны воз­никла потребность в получении больших количеств азотной кислоты для изготовления взрывчатых веществ.

Известно, что аммиак легко сгорает в азотную кислоту на платине. Эта реакция обычно приписывается В. Оствальду, но это неточно'. Впервые в промышленном масштабе окисление аммиака было осуществлено еще в 1906 г. на одном из заводов в Германии, причем исходным продуктом служил аммиак, кото­рый был выделен из аммиачной воды — отбросового продукта при коксовании угля. На Баденской анилиновой и содовой фаб­рике получение азотной кислоты этим путем было осуществлено в широком масштабе в 1915 г.

Через несколько лет варианты промышленного синтеза ам­миака были осуществлены и в других странах. В 1918 г. Ж. Клод (1870—1938) во Франции и Луиджи Казале (1882—1927) в Ита­лии начали производство аммиака в установках под давлением от 8-107 Па.

В СССР первая установка синтеза аммиака по способу Л. Ка­зале была пущена на Чернореченском химическом заводе в г. Дзержинске 7 ноября 1927 г. — в день десятилетия Октябрь­ской революции.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Наряду с синтезом разнообразных красителей ученые Герма­нии и других стран проявляли большой интерес к синтезам веществ, обладающих физиологическим действием и лечебными свойствами. Одним из первых получивших применение веществ такого рода была салициловая кислота СбН4(ОН) СООН, полу­ченная впервые в виде натриевой соли Г. Кольбе в 1886 г. Сали­циловая кислота оказалась эффективным средством для лечения,

о вызывала побочное действие после приема. В 1889 г. химики завода Фр. Байера показали, что пр^ действии на салицилат натрия ацетилхлорида образуется ацетилсалициловая кислота, выпущенная под названием «аспирин».

Ценным жаропонижающим средством оказался открытый Л. Кнорром в 1886 г. антипирин (фенилдиметилпиразолон), ле­чебное действие которого случайно открыли два студента. Произ­водное антипирина —пирамидон (амидопирин или диметилами- ,доантипирин) был получен на красильной фабрике в Хёхсте Фр. Штольцем в 1893 г. А в 1887 г. О. Гинсбург нашел обезболи­вающее средство — фенацетин (параацетофенитидин).

В конце XIX в. и в начале текущего столетия поиски новых фармацевтических препаратов химиками разных стран, особен­но анестезирующих, снотворных и других средств, стали более интенсивными. В частности, химические заводы интересовались мышьяковистыми препаратами из-за их высокой терапевтиче­ской активности.

Со времени Парацельса мышьяковые препараты применялись для лечения малокровия и кожных заболеваний, лихорадок и т. д. Естественно возникла идея создания эффективных препа­ратов такого рода. В 1902 г. в терапевтическую практику был введен атоксйл (арсенат натрия). Позднее были получены и другие препараты, рекомендовавшиеся для лечения сонной бо­лезни, вызываемой укусами мухи цеце (в Африке), малярии и сифилиса. Оказалось, однако, что эти препараты вызывали побочное действие (слепоту). Поэтому химические объединения Германии решили начать специальные исследования по синтезу подобных веществ высокой физиологической эффективности, но не оказывающих побочного действия. Эти работы были поручены химику и фармакологу П. Эрлиху[[138]](#footnote-138), причем в его распоряжение была предоставлена специальная лаборатория во Франкфурте. После множества неудачных опытов он получил препарат «606», названный позднее сальварсаном:

HCLNH2 ^^НгНСІ

НО.—1AS=AS—^

Соединение это по структуре аналогично диазокрасителям и содержит группу —As=As—.аналогичную диазогруппе.В 1912 г. П. Эрлих синтезировал еЩе более эффективный препарат —

**1 Пауль Эрлих (1854—1915) образование получил в нескольких универ­ситетах Германии и с 1878 г. работал врачом в Берлине, а с 1890 г. стал про- • фессором Берлинского университета и Института Коха. С 1899 г. перешел в Институт экспериментальной терапии во Франкфурте и с 1906 г. был его ди­ректором. Тематика исследований П. Эрлиха разнообразна и посвящена химио­терапии различных болезней. Среди ряда синтетических исследований он в 1907 г. синтезировал сальварсан, положив начало основанной им химиоте- ; рапии.**

неосальварсан. Оба препарата были немедленно запатентованы Баденской анилиновой фабрикой, которая монопольно их произ­водила в широком масштабе.

Более запутанной представляется история открытия суль­фамидных препаратов. Еще в 1908 г. венский химик П. Гельмо описал в своей диссертации синтезированное им вещество парааминобензолсульфамид, впоследствии названный белым стрептоцидом или сульфаниламидом. Новым веществом немед­ленно заинтересовалась Баденская анилиновая фабрика. Уже в 1909 г. руководитель лаборатории фабрики Г. Гарлейн запатен­товал сульфонамидный краситель (красного цвета). Исследова­ния сульфонамидных красителей продолжались до 1913 г., когда выяснилось, что некоторые из них уничтожают болезнетворные бактерии. С этого времени внезапно прекратились всякие сооб­щения о дальнейших исследованиях. Только в 1932 г. химики концерна «ИГ Фарбениндустри» Ф. Митч и И. Кларер запатен­товали оранжевый краситель под названием «пронтозил-крас- ный» (красный стрептоцид). В 1935 г. руководящий химик этого концерна Г. Домагк (1895—1964) установил на основе опытов над животными, что пронтозил уничтожает стрептококки и ста­филококки. Концерн ИГ, дадеясь на большие прибыли от произ­водства и продажи пронтозила и других сульфамидных препа­ратов, держал в секрете способы их изготовления. Но вскоре Е. Фурно в Пастеровском институте в Париже исследовал прон­тозил и нашел, что он обладает меньшим бактерицидным дейст­вием по сравнению с сульфамиламидом, открытым еще в 1908 г. Таким образом, несмотря на стремление концерна ИГ сохранить монополию на производство сульфамидных препаратов, они стали уже с 1936 г. общим достоянием.

В начале XIX в. химики проявляли особый интерес к проб­леме синтеза хинина, что видно из попыток его синтеза У. Лер­киным. Однако до 30-х гг. строение этого препарата было из­учено лишь частично, благодаря главным образом исследованиям П. Рабе (1869—1952). Работы по поискам заменителей хинина начали лаборатории ИГ с 20-х гг. Концерн в 1926 г. выпустил препарат плазмохин, а в 1930 г. — препарат атабрин, который был несколько позднее синтезирован оригинальным путем в СССР И. Л. Кнуньянцем (1906) и получил у нас широкое рас­пространение под названием «акрихин». Полный синтез хинина был осуществлен лишь в 1944 г. учеными Р. Вудвартом (1917) и Е. Дерингом (1917).

Из анестезирующих средств для местного обезболивания с 1884 г. применялся кокаин. Строение его было установлено Р. Вилыптетером (1873—1942) в 1898 г. В 1906 г. А. Эйнгорн (1857—1917) открыл, что эфиры аминооксибензойной кислоты обладают аналогичным кокаину действием. Новое соединение этого типа под названием «новокаин» широко применяется’ и в настоящее время. Снотворные средства являются производными

арбитуровой кислоты C4H4O3N2, открытой еще в 1864 г. А. Байе­ром. Диэтилбарбитуровая кислота, полученная Э. Фишером в 1903 г., известная под названием «веронал», используется в тера­певтической практике, так же как и люминал (фенилэтилбарби- туровая кислота).

В дальнейшем, особенно после второй мировой войны, в терапевтическую практику вошло несколько сотен весьма эффек­тивных лекарственных средств избирательного действия.

ВЗРЫВЧАТЫЕ И ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

До середины XIX в. единственным взрывчатым веществом был черный порох, введенный в практику в XIV в. В 1846 г. Хр. Ф. Шенбейн (1799—1868) нашел, что при действии смеси азотной и серной кислот на- хлопчатую вату получается взрыв­чатое вещество (нитроцеллюлоза), взрывающее от детонатора гремучей ртути. Это вещество оказалось непригодным для прак­тического применения вследствие легкой воспламеняемости. В 1886 г. французский химик П. Виелль нашел, что если нитро­целлюлозу растворить в смеси спирта с эфиром и испарить раст­воритель, то получается желатинообразная масса (пироксилин), более устойчивая к взрыву, чем нитроцеллюлоза. Это и был пер­вый бездымный порох.

В 1847 г. итальянский химик А. Собреро (1812—1888) дей­ствием азотной кислоты на глицерин получил сильно взрывчатую жидкость — нитроглицерин. В 1866 г. А. Б. Нобель (1833і—1896) предложил смешивать нитроглицерин с кизельгуром и получил при этом продукт, менее чувствительный к удару и транспорта­бельный. Уже с 1867 г. эту смесь под названием «динамит» стала выпускать промышленность. Позднее, в 1875 г., заводы Нобеля стали производить смесь нитроцеллюлозы и нитроглицерина (гремучий студень). В Англии такую смесь с небольшой добав­кой вазелина применяли под названием «кордит» в качестве без­дымного пороха. В различных странах в качестве бризантного взрывчатого вещества использовали известную еще с 1771 г. пик­риновую кислоту (тринитрофенол). Выпускали ее под названием «мелинит», «лиддит» и др.

Со времени первой мировой войны основное место среди взрывчатых нитропроизводных принадлежало тринитротолуолу (тротил, ТНТ и др.), применявшемуся для наполнения снарядов в смеси с нитратом аммония. Разнообразие взрывчатых веществ объясняется главным образом наличием соответствующих исход­ных материалов, которые дают при нитровании взрывчатые продукты. Обеспечение военных потребностей взрывчатыми ве­ществами во время войн составляло главную задачу химических монополий.

Отравляющие вещества были введены в качестве средства нападения'в 1915 г. по инициативе концерна химиков ИГ (Ф. Га­

бер). Вначале они применяли волновые газовые атаки (хлор, фосген). Позднее в снарядах использовали синильную кислоту, хлорпикрин и мышьяковистые чихательные вещества. Наконец, применялся метод заражения местности веществами нарывного действия — ипритом (дихлордиэтилсульфид) и льюизитом (смесь хлорвиниларсинов).

Г итлеровское командование намеревалось применять отрав­ляющие вещества и во второй мировой войне, и химические заво­ды производили значительное количество иприта и других ве­ществ. Вместе с тем продолжали интенсивные исследования по поискам новых типов отравляющих веществ нервно-паралитиче­ского действия. В числе новых веществ, синтезированных во время войны, надо назвать диизопропилфторфосфат (DFP-3), производившийся также в США и Англии.

После войны стали известны отравляющие вещества нервно- паралитического действия — табун, зарин и зоман, производные фосфиновых кислот:

С2Н50 О СНз О ' СНз О

X ^ XX XX

р р р

XX /X X X

С N(CH3)= СзН-0 F СбНізО F

///

N"

табун зарин зоман

Названия этих веществ составлены из начальных букв фами­лий химиков концерна ИГ, подобно тому как название льюизит дано было от имени американского химика А. Льюиса. Приме­нение этих веществ во время второй мировой войны не состоялось из опасений гитлеровского командования ответного удара.После войны исследования по синтезу новых отравляющих веществ продолжаются.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

В первые десятилетия текущего столетия сырье (ароматика) для производства красителей и других разнообразных химикатов получали в основном из каменноугольного дегтя. Так как эти ресурсы сырья были ограничены, в различных странах вели по­иски новых источников исходных материалов для химических производств. С середины столетия основным источником арома­тических углеводородов стала нефть.

В 1886 г. появился первый автомобиль с бензиновым мото­ром. Быстрое развитие этого вида транспорта, а также авиации привело к резкому повышению спроса на бензин. В значитель­ной части этим и объясняется особый интерес к нефти, ее сос-

аву и возможным путям ее рациональной перерабоі-ки. Еще в 70-х гг. XIX в. многие химики изучали нефть различных источни­ков. В частности, важнейшие исследования были выполнены Д. И, Менделеевым, В. В. Марковниковым и другими русскими учеными В последние десятилетия XIX в. нефть стали приме­нять для получения светильного газа (использовали и для нагре­вания) путем пирогенетического разложения нефти. В 1875 г.

А. А. Летний (1848—1884) — один из виднейших исследовате­лей процесса пирогенетического разложения нефти — обнаружил, что при 300 °С тяжелые нефтяные остатки частично превра­щаются в более легкие продукты. Им же обнаружены в смоле, остающейся после пиролиза нефти, бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен п другие углеводороды. С конца 90-х гг. в лаборатории Н. Д. Зелинского пиролиз нефти изучали с точки зрения выхода ароматических углеводородов. В дальнейшем, особенно по сл е О ктяб рьской революции, Н. Д. Зелинским и его сотрудниками был разработан метод каталитической дегидро­генизации циклоалканов (цикланов), входящих в состав кавказ­ских нефтей. В качестве катализаторов применяли платину и палладий, нанесенные в высокодисперсном состоянии на активи­рованный уголь. Таким образом, проблема источников аромати­ческих соединений была-у нас успешно решена. Соответствующие исследования вели и в других странах.

Промышленность и техника нуждались не только в аромати­ческих соединениях. Уже во время первой мировой войны крайне обострилась проблема снабжения бензином, получавшимся в основном при дистилляции нефти. В связи с этим был разрабо­тан процесс крекинга нефти (to crash — разрушать, англ.), т. е. расщепления тяжелых углеводородов нефти на более легкие (гексан — октан), которые являются основными компонентами бензинов. Крекинг нефти в США был осуществлен в широком масштабе в годы первой мировой войны. В дальнейшем этот процесс подвергся существенным улучшениям и усовершенство­ваниям.

В определенных условиях крекинг нефти приводит к обра­зованию, помимо бензинов, низших газообразных углеводородов, в частности алкенов (этилен, пропилен и др.). Эти углеводороды имеют огромное значение для получения в промышленном мас­штабе ценных материалов. Хорошо известно, что путем полиме­ризации из этилена образуется полиэтилен. При взаимодействии этилена с бензолом получается этилбензол, из которого отщепле­нием водорода выделяется стирол С6Н5—СН = СН2. Из стирола получается полимер — полистирол. Такие же возможности дает и переработка пропилена (полипропилен, изопропанол, кумол, фенол, капролактам и др.). Огромные возможности для промыш­ленных синтезов разнообразных веществ представляют и арома­тические соединения.

Развитие, нефтехимического синтеза, начавшееся в 20 -х гг.

текущего столетия, сделало гигантские успехи. Достаточно ука­зать, что общеизвестные в настоящее время полимеры: искус­ственные волокна, пластмассы, моющие средства, совершенно неизвестные 30—40 лет назад, стали совершенно необходимыми и в быту, и в технике. Широкие возможности для синтезов разно­образных веществ и материалов представляют и природные горю­чие газы.

В течение первой мировой войны Германия испытывала недо­статок горючего для автомобилей и авиации. В связи с этим химические монополии организовали исследования по получению синтетического моторного топлива из доступного сырья. Еще в 1908 г. русский химик Е. И. Орлов (1865—1944), пропуская оксид углерода (II) в смеси с водородом над катализатором (никель и палладий, нанесенные на кокс), получил этилен и выс­шие олефины при температуре около 100°С.- Немецкие химики Г. Фишер (1877—1947) и X. Тропш (1889 — 1935) осуществили эту же реакцию в результате длительного исследования, нача­того еще в 1923 г. Катализаторами служили оксиды железа и никеля с небольшой добавкой тория, нанесенные на носитель — кизельгур. Образование углеводородов Сб и Сю шло при 200 °С и обычном давлении.

' СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Каучук стал известен в Европе сразу же после открытия Америки в конце XV в. Долгое время он не находил никакого применения. В 1770 г. Дж. Пристлей ввел применение каучука для стирания написанного на бумаге карандашом. Первое про­мышленное использование каучука относится к 1823 г., когда английский предпринимательМакинтош изобрел непромокаемую ткань (склеенные резиновым клеем два слоя ткани). Вулканиза­ция сырого каучука была открыта Ч. Гудьером (США) в 1839 г., но в промышленном масштабе была осуществлена только в 1852 г. ,

Во второй половине XIX в. химики заинтересовались еЬста- вом каучука. В 1860 г. Ч. К- Вильямс в результате сухой пере­гонки каучука получил изопрен СН2 = С(СНз)—СН = СН2. Он обнаружил, что на воздухе изопрен постепенно густеет и превра­щается в белую губчатую массу, которая при сжигании дает запах горелого каучука. В 1879 г. француз Г. Бушар. (1842-— 1919) получил такой же результат при действии на изопрен со­ляной кислоты.

Видный английский химик В. А. Тильден (1842—1926) синте­зировал в 1882 г. изопрен из скипидара пропусканием его паров через нагретую докрасна трубку. Он также превратил получен- ный продукт в каучукоподобную массу при действии соляной кислоты и хлористого ннтрознла. Было установлено также, что при длительном хранении изопрена (в течение нескольких лет) он превращается в каучук.

К числу простейших соединений такого рода (диеновых, Шій двуэтиленовых) относится и бутадиен СЕ12=СН-^СН = СН2, также образующий при полимеризации каучукоподобные про­дукты. В 1885 г. И. Л. Кондаков (1857—1931) показал, что произ­водное бутадиена — диметилбутадиен (называвшийся тогда диизопропенилом) также может быть полимеризован в присут­ствии спиртового раствора щелочи в каучукоподобное вещество.

Строение натурального каучука начали изучать в текущем столетии. К- Гарриес (1866—1923) пришел к выводу, что каучук представляет собой полиизопрен. В 1926 г. Г. Штаудингер отно­сил каучук к высокомолекулярным соединениям, состоящим из скелета углеродных цепочек длиной от 10 000 до 100 000 атомов. На основе этих представлений и развернулись исследования по полимеризации диолефинов. В Германии в 1909 г. Ф. Гофман (1866—1956) с сотрудниками в лаборатории фирмы «Ф. Байер» разработал метод термической полимеризации. В 1912 г. этим способом был получен из диметилбутилена так называемый метилкаучук, выпущенный в небольшом количестве фирмой. В 1911 г. К. Гарриес с сотрудниками нашел метод полимеризации диолефинов, применяя в качестве катализатора металлический натрий. В следующем году был разработан метод эмульсионной полимеризации олефияов. Одновременно в широком масштабе продолжали исследования по синтезу изопрена и бутадиена и их производных.

В 1913 г. цены на натуральный каучук на мировом рынке резко упали, и это значительно снизило интерес немецких хими­ческих фирм к дальнейшим поискам путей синтеза каучука.

Между тем в эти годы исследования по синтезу каучука раз­вернулись в России. Еще в 60-х гг. XIX в. А. М. Бутлеров из­учал взаимные переходы непредельных углеводородов. Это на­правление было развито одним из виднейших учеников А. М. Бут­лерова — А. Е. Фаворским, начавшим свои исследования еще в 1881 г. В 1885 г. он опубликовал работу о способности кротони- лена СН3СН2С s СН полимеризоваться, а также обнаружил, что ацетиленовые углеводороды могут взаимно превращаться в двуэтиленовые. Эти исследования получили большое'значение в дальнейшем. Способность веществ полимеризоваться А. Е. Фа­ворский объяснял, исходя из положения, что полимеры представ­ляют собой более устойчивые формы, чем исходные мономеры.

Основная заслуга в разработке промышленного метода полу­чения синтетического каучука принадлежит ученику Фаворско­го — С. В. Лебедеву.

**Сергей Васильевич Лебедев (1874—1934) родился в г. Люблине. По окон­чании Петербургского университета (1900) был членом комиссии по изучению рельсовой стали в Институте путей сообщения. С 1902 г. перешел в лабора­торию А. Е. Фаворского в Петербургском университете. В 1916 г. занял ка­федру химии в Военно-медицинской академии. После Октябрьской революции создал в университете лабораторию по химической переработке нефти и камен­ного угля.**

**Основным Направлением исследо­ваний С. В. Лебедева было изучение процессов полимеризации непредель­ных углеводородов —рядов дивинила и аллена (1908). В 1910 г. он начал исследования полимеризации дивини­ла (1,3-бутадиена) термическим пу­тем. В 1913 г. защитил магистерскую диссертацию «Исследования в обла­сти полимеризации двуэтиленовых углеводородов».**

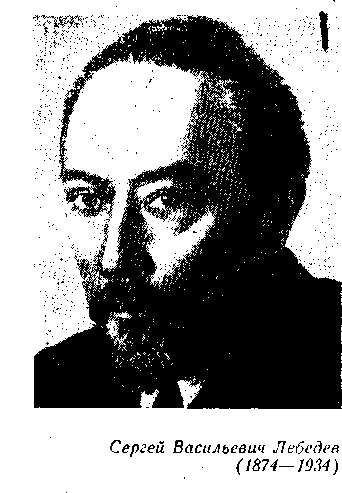
**■ В годы первой мировой войны С. В. Лебедев работал над получением ароматических углеводородов из неф­ти и принял главное участие в орга­низации завода пиролиза нефти для этой цели.**

**Исследования по синтезу каучука С. В. Лебедев развернул в 20-х гг. Одним из направлений этих исследо­ваний были поиски путей получения дивинила из спирта и нефти. В 1926 г. Высшим Советом народного хозяйст­ва был объявлен конкурс на разра­ботку способа получения синтетиче­ского каучука. ‘С. В. Лебедев с не­большой группой сотрудников вклю­чился в работу. Им было доказано, что полимеризацией бутадиена в присут­ствии металлического натрия возможно получить продукт, близкий по свойст­вам к натуральному каучуку. В 1929 г. в Ленинградском университете была создана специальная лаборатория синтетического каучука, разрабатывавшая способ получения чистого бутадиена и условия его полимеризации. В следую­щем году в Ленинграде был оснойан опытный завод для синтеза синтетиче­ского каучука, и в мае 1930 г. здесь была получена первая тонна натрийбута- диенового каучука по методу Лебедева.**

В 1931 г. в СССР впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. Предварительно оказа­лось необходимым решить множество вопросов, в особенности связанных с очисткой мономера и с разработкой условий поли­меризации.

Помимо С. В. Лебедева и группы его сотрудников, исследо­вания по синтезу каучука в нашей стране вели и другие ученые: И. Л. Кондаков, Б. В. Бызов (1880—1934) — профессор Техно­логического института в Ленинграде. Исследования Б. В. Бызова начались в 1913 г. и касались в основном методов получения' бутадиена и других диолефинов из газов, образующихся при пиролизе нефти. В 1927 г. он изучал полимеризацию бутадиена в присутствии некоторых органических веществ и трудился также над улучшением методов вулканизации каучука.

Работавший в резиновой промышленности И. И. Остромыс- ленский (1880—1939) занимался с 1911 г. проблемой получения диолефиновых углеводородов из различных исходных продуктов и предложил новый метод получения дивинила из этилового спирта и ацетальдегида. Он изучал также вопросы полимериза­ции диолефинов в присутствии органических оснований. Эти методы полимеризации олефинов легли в основу производства в США синтетического каучука (1942). Таким образом, советским ученым принадлежит ведущая роль в исследованиях различных вопросов, связанных с созданием производства натрий бутадие­нового каучука.



Промышленное производство синтетического каучука в капи­талистических странах началось значительно позднее. Пришлось преодолеть значительные трудности при разработке метода полу­чения бутадиена (из ацетилена) и других мономеров. После длительных опытов в 1930 г. в Германии было организовано в полузаводском масштабе производство каучука БУНА (от на­чальных слогов названий «бутадиен» и «натрий»), выпускавше­гося с различными показателями вязкости и степени полимери­зации, что отразилось на названиях марок с прибавлением различных чисел (например, БУНА-85, БУНА-115 и т. д.). Химики концерна ИГ усиленно работали над повышением качества выпускавшегося каучука и ввели в процесс эмульсионную поли­меризацию. В конце 1931 г. они выпустили каучук БУНА-С (продукт совместной полимеризации бутадиена с 30% стирола). В дальнейшем содержание стирола как сополимера было уве­личено. Производство каучука БУНА-С получило особенно большой размах в годы второй мировой войны.

В США и Англии резиновая промышленность до начала 40-х гг. базировалась на натуральном каучуке. Исследования по разработке путей синтеза каучука велись здесь и раньше. В 1931 г. химик фирмы Дюпон Ю. Ньюланд (1878—1936) с сотрудниками сообщил о своих исследованиях полимеризации ацетиленовых углеводородов. Речь шла прежде всего о полиме­ризации дивинилацетилена СН2=СН—С = С—СН —СН2 и винилацетилена. Другой химик фирмы Дюпон — В. Карозерс (1896—1937) получил действием НС1 на винилацетилен хлоро­прен СН2 = СС1—СН —СН2.

Полимеризация (эмульсионная) этого полимера дает каучук с ценными техническими свойствами, названный неопреном, в особенности при введении сополимеров. Производство каучука типа БУНА-С было начато в США лишь в 1943 г. (марка — ГРС). В се же в США и Англии натуральный каучук и до сих пор широко применяется в резиновой промышленности.

В СССР уже в 1931 г. в лабораториях Института прикладной химии в Ленинграде и Московского университета (Н. Д. Зелин­ского) были изучены пути как получения хлоропрена, так и его полимеризации. Эти опыты оказались успешными.

Огромная работа, выполненная химиками и технологами раз­ных стран в послевоенный период, ознаменовалась разработкой способов получения в промышленном масштабе большого числа типов синтетических каучуков (не менее 100). Многие из них, выпускаемые в настоящее время, по различным показателям далеко превосходят натуральные, в частности по устойчивости к

кислотам и щелочам, термостойкости, устойчивости на износ и т. д. Введение синтетических каучуков вместо натурального стало одним из исторических достижений, ознаменовавших собой наступление современной научно-технической революции.

ПЛАСТМАССЫ И ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Искусственные синтетические материалы разнообразного назначения широко применяются в наше время в производстве и в быту и уже давно стали основными материалами, свойства которых во многих случаях перекрывают свойства их предшест­венников—материалов естественного происхождения. История открытия многих такого рода материалов обширна и достаточно запутана. Крупные принципиальные открытия в этой области обычно сопровождались множеством изобретений по улучшению качества и совершенствованию технологии производства таких материалов.

Наиболее старым и широко применявшимся в течение послед­него столетия пластиком был целлулоид, появившийся в начале 70-х гг. XIX в. Это смесь нитроклетчатки с камфорой, спиртом и растительным маслом. Его существенным недостатком была легкая воспламеняемость. В 1907 г. этот недостаток был устранен заменой нитроклетчатки ацетилцеллюлозой. Несколько позднее целлюлоида появилась пластмасса галалит (1885) — роговидное белое вещество, получаемое из казеина при действии формаль­дегида. Промышленное производство галалита началось в 1890 г.

В 1872 г. А. Байер получил при нагревании смеси бензойного альдегида с фенолом в спиртовом растворе смолообразный про­дукт и нашел, что взаимодействие других альдегидов с фенолами дает подобные же материалы. На основе этой реакции многие изобретатели предлагали в конце XIX и в начале текущего сто­летия различные разновидности фенолформальдегидных пласт­масс.

В 1907 г. бельгийский химик Л. Г. Бакеланд (1863—1944), работавший в США, организовал промышленное производство фенолальдегидных смол. Пластмасса на основе этих смол из­вестна под названием «бакелита». Несколько позднее (1914) в России благодаря главным образом исследованиям Г. С. Петрова (1886—1958) в Химико-технологическом институте им. Д. И.Мен­делеева были разработаны типы пластмасс, получавшихся кон­денсацией фенолов с формальдегидом в присутствии сульфоаро- матических кислот. Пластмасса этого типа получила название «карболит». Фенолформальдегидные смолы дают также прозрач­ные пластики и могут применяться и в жидком виде для изго­товления лаков и антикоррозионных покрытий.

В 1922 г. в ОША на основе главным образом исследований

В. Карозерса началось промышленное производство глифталевых смол, получаемых поликонденсацией гликолей и глицерина с фталевой кислотой СбНЦСООНЦ. Такие смолы с различными добавками нашли широкое применение в качестве электроизоля­ционных материалов и прочных лаков для покрытия автомобилей и других целей.

В 20-х гг. текущего столетия началось промышленное произ­водство карбамидных смол. Вначале это были продукты полиме­ризации мочевины с формальдегидом. Первый патент на получе­ние такой смолы, растворимой в органических растворителях, был взят в 1922 г. Баденской анилиновой и содовой фабрикой. Из такой смолы образуется, в частности, органическое стекло. В дальнейшем, помимо мочевины, для получения таких смол стали применять тиомочевину, дицианамид и меламин (СЫ)з- (ИНг)з- Перед второй мировой войной для получения пластиков стали применять винилхлориды, винилацетат, винило­вый спирт, стирол, эфиры акриловой и метакриловой кислот и др.

Производство поливинилацетатных смол (из винилалкоголя и альдегидов) было начато в Германии в 1924 г., а через два года их стали получать в широком масштабе (завод в Хёхсте). В 1927 г. концерн ИГ организовал производство поливинилхло­рида, а в 1930 г. было налажено производство полиэфиров акри­ловой кислоты. Позднее стал выпускаться и полистирол.

С 1936 г. английский концерн ИСИ, а вскоре затем и ИГ стали выпускать полиэтилен высокого давления. Исследователями- химиками обоих концернов было найдено, что этилен полимери- зуется в присутствии катализаторов при высоких температурах и давлениях. В 1953 г. К. Циглер (1898—1973) разработал метод полимеризации этилена при низких давлениях с применением смешанных металлорганических катализаторов А1(С2Н5)3. В том же году итальянский химик Дж. Натта (1903) открыл способ по­лучения полимеров олефинов упорядоченной структуры (изотак- тический полипропилен). Оба эти открытия стали основой для получения полиэтилена различной степени эластичности. В 1938 г. американская фирма Дюпон стала выпускать тефлон — продукт полимеризации тетрафторэтилена. Этот полимер обладает осо­бенно высокой термической устойчивостью и стойкостью по отно­шению к кислотам и едким щелочам.

Таким образом, в течение нескольких десятилетий в производ­ство и в быт прочно вошли многочисленные изделия из разнооб­разных высокополимерных материалов, существование которых в начале столетия было совершенно немыслимым.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Наряду с введением в практику синтетических смол и пласт­масс огромное значение в настоящее время приобрели искусст­венные, а также синтетические волокна и ткани.

Исходным материалом для получения искусственных волокон с давних пор служила целлюлоза (хлопчатая вата содержит до

95% чистой целлюлозы). Нитрованием целлюлозы и растворе­нием полученного продукта в смеси спирта с эфиром получается коллодий, образующий при испарении пленку. Во второй поло­вине XIX в. было взято несколько патентов на получение нитей искусственного шелка из нитроцеллюлозы. В 1883 г. Д. В. Свэн получил при продавливании раствора нитроцеллюлозы через фильеры в воду шелковистые нити и нашел способ денитрации таких нитей обработкой их сульфидом аммония. Способ этот был применен Л. М. Беринго (1839—1924) для промышленного про­изводства искусственного шелка.

В 1897 г. Г. Паули (впоследствии профессор в Вюрцбурге) получил искусственный шелк растворением целлюлозы в аммиач­ном растворе гидроксида меди и с регенерацией образовавшихся волокон серной кислотой. Несколько позднее английские химики Ч. кросс (1855—1935) и Э. Бивен (1856—1921) нашли, что при действии щелочей в смеси с сероуглеродом целлюлоза растворяется, при этом выделяется вискоза (ксантогенат целлю­лозы). Из этого раствора был получен искусственный вискозный шелк, производимый в широком масштабе в настоящее время. Были изобретены и другие виды искусственных волокон на основе целлюлозы. Так, еще в 1869 г. П. Шютценбергер (1829—1897) при действии уксусного ангидрида (при 180°С) на целлюлозу полу­чил ацетилцеллюлозу, которая применяется сейчас, например, для изготовления невоспламеняющихся кинопленок. Производ­ство ацетатного шелка было начато концерном ИГ в 1929 г.

В текущем столетии, особенно начиная с 40-х гг., появились разнообразные синтетические волокна. Еще с конца 20-х гг. хими­ческие монополии США и Германии начали поиски новых синте­тических материалов, пригодных для изготовления волокон.

В 1930 г. химик фирмы Дюпон В. X. Карозерс нашел, что из растворов полиамидов с большими молекулярными массами можно получить волокна, обладающие исключительно высокой прочностью. В следующем году фирма Дюпон запатентовала волокно супер'полиамид, полученное совместной полимеризацией адипиновой кислоты (СН2)4-(СООН)2 и гексаметилендиамина (СН2)6-(NH2)2. Производство этого волокна, получившего назва­ние «нейлон», началось в 1936 г. В Англии подобного же типа волокно под названием «бринайлон» стало выпускаться по окон­чании второй мировой войны. В СССР производство нейлона (анидная смола) было освоено также в конце 40-х гг.

После длительных исследований концерн ИГ начал в 1938 г. выпуск синтетического волокна перлон, получаемого полимери­зацией є-капролактама (CH2)5-CO-NH. Подобное же волокно под названием «капрон» стала выпускать промышленность СССР в послевоенные годы (синтезы И. Л. Кнуньянца и В. В. Кор­шака) .

Во время второй мировой войны концерн ИГ производил син­тетическое волокно из полиакрил-нитрила. Вскоре после оконча­ния войны это волокно под названием «орлон» стало выпускаться в США. У нас оно известно под названием «нитрон». Для обеспе­чения получения нити из полиакрилнитриловой смолы был най­ден особый растворитель — дцметилформамид. Необходимо отметить полиэфирное волокно терилен, которое стали синтези­ровать в Англии еще с 1955 г. В США также вскоре было орга­низовано производство этого волокна под названием «дакрон». Подобногоже типа волокно лавсан из смолы полиэтилентерефта- лата производится и в СССР с начала 60-х гг. Звено цепи этого полимера имеет строение:

—СН2—СН2—ООС—СвН4—СО—О—

В последние годы на основе исследований, которые ведут ученые как в промышленных, так и в научных лабораториях, были разработаны и переданы в производство еще несколько видов синтетических смол для получения искусственных волокон.

Развитие химической промышленности в текущем столетии свидетельствует о мощном воздействии потребностей производ­ства на развитие синтетической химии. Это отразилось на содер­жании соответствующих исследований и на формах организации науки. Значительная часть синтезов выполняется в специальных лабораториях, организованных промышленностью и играющих роль своего рода производственных цехов.

Совершенно иные задачи стоят перед советской химической наукой и химической промышленностью. Усилия химиков СССР и других социалистических стран направлены прежде всего на повышение благосостояния народа, на защиту завоеваний Вели­кой Октябрьской социалистической революции от посягательств империалистических хищников, все еще мечтающих о реставра­ции капитализма в нашей стране и порабощении трудящихся социалистических стран.'

/

***ГЛАВА XXIX.***

ХИМИЯ В СССР

ВЕЛИКАЯ ОКТЯБРЬСКАЯ СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ

И РАЗВИТИЕ ХИМИИ В СССР

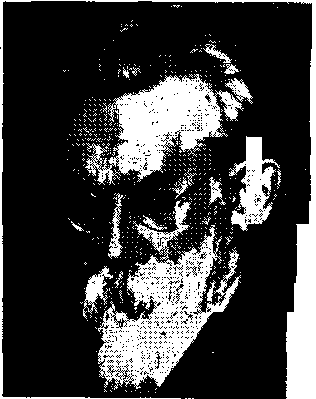
Октябрьская социалистическая революция ознаменовала на­ступление новой эры в развитии науки в нашей стране. Уже в 1918 г., через несколько месяцев после Октября, началась пере­стройка всей системы организации науки, связанная с переоцен­кой значимости традиционно сложившихся направлений науч­ного исследования. В апреле 1918 г. В. И. Ленин в своем «Набро­ске плана научно-технических работ» призвал Академию наук к активному участию в работах по восстановлению разрушенной войной промышленности и экономическому подъему страны.

Несмотря на разруху и тяжелые условия работы, химики большинства университетов страны в 1918—1921 гг. не преры­вали исследовательской деятельности. Одни продолжали работы, начатые еще в годы первой мировой войны, другие сразу же после революции включились в исследования, связанные с решением жизненно важных задач, возникших перед молодой Советской республикой.

Состояние исследований в области химии в эти годы получило отражение в работах III Менделеевского съезда, состоявшегося в мае 1922 г. в Петрограде. Среди 200 заслушанных съездом докладов многие посвящены проблемам физической химии, фи­зико-химическому анализу, органическому синтезу, проблемам переработки минерального сырья и другим актуальным вопросам.

В. Г. Хлопин сообщил съезду о разработке способа извлечения радия из остатков урановой руды и продемонстрировал ученым первый советский препарат радия, запаянный в трубку 1 декабря 1921 г.

В 1918 г. возникли и первые в стране специализированные исследовательские учреждения. Еще в начале первой мировой войны в Академии наук по инициативе В. И. Вернадского была организована Комиссия по изучению естественных производи­тельных сил (КЕПС). В 1918 г. при поддержке Наркомпроса задачи комиссии были значительно расширены . С целью поста - вить изучение и использование природных богатств страны на научную основу КЕПС организовал в 1918 г. ряд институтов и среди них Институт физико-химического анализа и Институт по



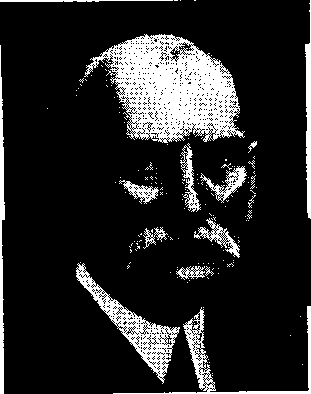
по изучению платины и других благородных металлов. В то же время в системе ВСНХ возникли Государственный институт при­кладной химии, Физико-химиче­ский институт (в дальнейшем имени Л. Я. Карпова), Институт химически чистых реактивов и

№■

Владимир Иванович Вернад­ский (1863—1945) — видный ес­тествоиспытатель, один из осно- в ателеи геохимии иб иогеохимии.

С 189Q г- приват доцерт а с 11898 по 1911 г .— профессор минералогии и кристаллографии Московского университета . С 1909 г. — академик. В 1919 г. о сновалА кадемию наукУССР и б ыл первым ее президентом. Ис- Владимир Иванович Вернадский следования В. И. Вернадского (1853—1945) относятся к различным областям

охимии, биогеохимии и мине- алогии. Он организатор Радие- ого института Академии наук



***Николай Семенович Курников (1860—1941)***

:сср.

В годы восстановительного периода в области химии на пер­вый план выдвинулось несколь­ко важных направлений исследо­ваний, связанных с задачами экономического подъема страны.

Большое значение, в частности, получили исследования по физи­ко-химическому анализу в связи с изучением процессов солеобра- зования в естественных водое­мах. Этот важный раздел химии был основан Н. С Курнаковым на базе известных исследований

А. Ле Шателье (1850—1936),

Г. В. Розебума (1854—1907),

Г. Таммана (1861 —1938) и дру­гих ученых.

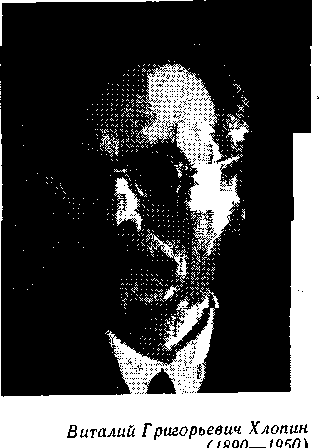
Николай Семенович Курнаков (1860—1941) до 1930 г. был преподавателем и профессором в различных учебных заведениях Петербурга. С 1913 г. — академик. Был одним из основателей КЕПС. В 1918 г. возглавил Институт физикохимического ана­лиза,- а в 1934 г. на базе этого института и Института по изуче­нию платины и других благородных металлов организовал в Москве Институт общей и неорганической химии, носящий ныне его имя.

На основе начатых в 1898 г. исследований металлических сплавов Н. С. Курнаков в 1900 г. сформулировал основные поло­жения физико-химического анализа и предложил классификацию ; диаграмм плавкости двойных металлических систем. В 1903 г. сконструировал самопишущий пирометр, чем значительно усовер­шенствовал термический анализ. В дальнейшем ввел понятие «дальтониды» (соединения постоянного состава, отвечающие на диаграммах «сингулярным точкам» )и « бртоллиды» Соедине­ния переменного состав а) .

После Октябрьской революции .Н .С Курнаков активно вклю­чился в исследования способов , переработки и использования солевого сырья. Особое внимание было уделено рассолам залива Кара-Богаз-Гол. Вместе Г. Г. Уразовым', А. Г. Бергманом

**1 Георгий Григорьевич Уразов (1884—1957) — химик и металлург.. С 1921 г. — профессор Политехнического института в Петрограде. Основная его деятельность протекала в Институте физико-химического анализа и в дальнейшем в Институте общей и неорганической химии. Исследования**

(1897—1972), Н. Н. Ефремовым (1866—1947) и др. выполнил много анализов рассолов и осадков солей различных источников.



КРАТКИЙ ОБЗОР ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВИДНЕЙШИХ СОВЕТСКИХ ХИМИКОВ В ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ ИНДУСТРИИ

ііределения радиоактивного мик­рокомпонента между твердой и жидкой фазами и обосновал принцип соосаждения радия осадками различных солей. В. Г.

Хлопин основал школу советских радиохимиков. В числе его уче­ников следует назвать Б. А. Ни­китина (1906—1952), И. Е. Ста­рика (1902—1964) и др.

В 1923 г. химическая лабора­тория Академии наук, основан­ная М. В. Ломоносовым, была расширена. В ее составе было создано отделение высоких тем­ператур и давлений. В 1924 г. она была реорганизована в Хи­мический институт Академии наук. Число работников инсти­тута тогда составляло всего пят­надцать человек.

Большое научное и практическое значение получили работы по изучению платины и других благородных металлов под руко­водством Л. А. Чугаева С начала XX в. интерес к платиновым металлам значительно возрос в связи с применением этих метал­лов в качестве катализаторов. Россия была крупным поставщи­ком платины на мировом рынке. Поэтому упадок платиновой промышленности в годы разрухи поставил перед молодой Совет­ской республикой проблему восстановления добычи и аффинажа платины и изучения химии платиновых металлов. Коллектив института развернул исследования по химии комплексных со­единений платиновых металлов.

Из других важнейших направлений исследований, получив­ших развитие в первые годы после Октябрьской революции, сле­дует сказать о радиохимии. Русские ученые с начала текущего столетия проявляли большой интерес к работам по радиоактив­ности и поискам природных источников радия. В начале столетия были открыты ферганские урано-ванадиевые руды, эксплуати­ровавшиеся «Ферганским обществом для добычи редких метал­лов». Концентраты урана и ванадия, получаемые компанией, вывозили за границу, остатки же после переработки руды посте­пенно накапливались. Компания намеревалась вывезти их в Англию.

Летом 1918 г. ВСНХ поручил Академии наук изучить воз­можность выделения радия из этих остатков, реквизированных у компании. Эта задача после преодоления трудностей, связанных с гражданской войной, была успешно решена И. Я- Башиловым (1892—1953), тогда студентом Политехнического института, под руководством В. Г. Хлопина.

Виталий Григорьевич Хлопин (1890—1950) в годы первой мировой войны вел исследования по радиоактивности в Радиоло­гической лаборатории КЕПС, а с 1922 г. перешел в только что основанный Радиевый институт Академии наук. С 1939 г. и до конца жизни он был директором этого института. В 1918 г.

В. F. Хлопин начал исследования по выделению радия из ферган­ской руды. В 1920 г. под его руководством был построен опытный завод (на Бондюжском заводе) и в следующем году были полу­чены первые препараты радия. В. F. Хлопин открыл закон рас-

В-первые годы после Октябрьской социалистической рево­люции большинство видных химиков России активно включи­лось в исследования в новых условиях. С течением времени их деятельность еще более оживилась. Перед Советским государст­вом возникла грандиозная перспектива строительства социали­стической промышленности. Эта задача получила отражение в научной деятельности большинства химиков страны.

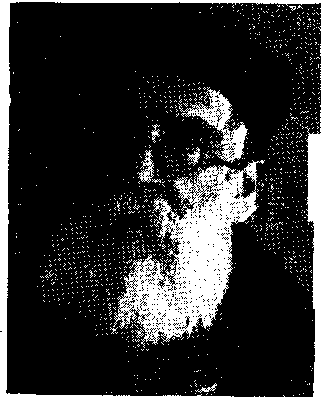
Еще в годы восстановительного периода была поставлена задача построить несколько крупных химических комбинатов. В 1927 г., к десятилетию Октябрьской революции, на Черноре- ченском химическом заводе (Дзержинск) закончилось строитель­ство первой в стране установки для получения синтетического аммиака по способу Казале. Одновременно на Соликамском калийном комбинате строители заложили первую шахту для добычи калийных минералов. Вскоре было начато строительство крупных химических комбинатов в Донбассе, под Москвой и в

других районах.

XV съезд ВКП(б) п р иял решение о составлении первого пяти летнего плана социалистического строительства. В процессе выполнения этого плана стало очевидным огромное значение соз­дания мощной химической промышленности и вообще химизации народного хозяйства. В постановивши ЦК ВКП(б) о деятель­ности Северного химического треста (1929) говорилось: «Ряд важнейших научных открытий в области химии сделал ее одним из основных факторов развития производительных сил народ­ного хозяйства и источником новых средств материальной куль­туры, что ставит перед пролетарским государством задачу фор­сированного развития химизации страны и развития химической промышленности... Поэтому внимание всех партийных, совет­ских, профессиональных организаций и всей советской общест­венности должно быть направлено на химизацию страны, на построение и развитие советской химической промышленности»[[139]](#footnote-139).

В 1928 г. по инициативе ряда советских химиков был органи­зован «Комитет по химизации народного хозяйства СССР». В 1929 г. началась реформа высшего, в том числе химического, образования в связи с потребностями обеспечения квалифици­рованными кадрами промышленности и науки. В условиях все­общего внимания Коммунистической партии, Советского прави­тельства и всего народа протекала в эти годы научная деятель­ность виднейших представителей русских химических школ.

В развитии химии в нашей стране с конца прошлого столетия, как, впрочем, и в других странах, ведущее место занимали иссле­дования по органической химии. В дореволюционной России имелось несколько крупных химических школ (в Петербурге, Москве, Казани и других центрах). Деятельность представителей этих школ в советское время ознаменовалась крупнейшими до­стижениями.



Одним из руководителей на­учной школы химиков-органиков был Алексей Евграфович Фавор­ский (1860—1945). Эксперимен­тальную работу он начал еще в студенческие годы в лаборато­рии А М Іутлерова. Ошовным направлением исследований

А. Е. Фаворского в дореволю-; ционные годы было изучение структуры различных соедине­ний и дальнейшее совершенство­вание теории химического строе­ния. Он изучал изомеризацию однозамещенных ацетиленовых углеводородов изомеризацию

циклических хлоркетонов.П осле защиты докторской диссертации в 1895 г. он стал профессором Петербургского университета.

***Алексей Евграфович Фаворский* 1 Постановление** ЦК **ВКП(б) о**

**(I860—І9і5) деятельности Северного химического треста. М., 1.929, с. 3.**

Наиболее плодотворный период научной деятельности А. Е. Фаворского начался после Октябрьской революции. Начи­ная с 1918 г. он вел исследования по изомерным превращениям ацетиленовых и двуэтиленовых углеводородов, а также изучал реакции одновременного окисления и восстановления. Эти ра­боты, как оказалось в дальнейшем, получили большое значение, так как освещали пути синтеза различных мономеров для полу­чения синтетического каучука. Способ получения натрийбутадие- нового каучука был разработан учеником А Е Фаворского —

С. В. Лебедевым. В годы первых пятилеток А. Е. Фаворский вел исследования во главе большой группы учеников (А. Е. Порай- Кошиц1, И. Н. Назаров[[140]](#footnote-140) и Др.). В Ленинграде протекала дея­тельность и другого видного химика — В. Е. Тищенко[[141]](#footnote-141).

Крупнейшей советской школой химиков является Московская школа, основанная Н. Д. Зелинским.

Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953) по окончании Новороссийского университета (Одесса) в 1884 г. работал неко­торое время за границей у И. Внслиценуса и В. Мейера (1848— 1897) в Геттингене. В 1891 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную стереоизомерии предельных углеводородов. С 1893 г. Н. Д. Зелинский — профессор Московского универси­тета, где он развил широкую научную деятельность, привлекая к исследованиям талантливую молодежь. Среди первых учеников Н. Д. Зелинского были Н. А. Шилов и Л. А. Чугаев.

Основным направлением исследований Н. Д. Зглинского в Москве была химия алициклических углеводородов — нефтенов (цикланов). Это направление было тесно связано с изучением состава нефтей и химией нефти и оказалось весьма плодотвор­

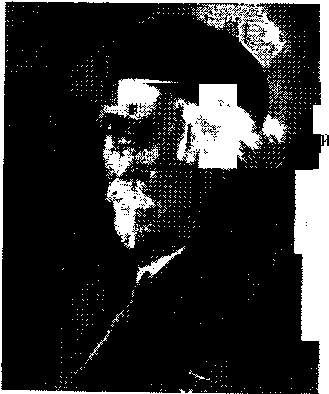
ным. В 1911 г. Н. Д. Зеленский вместе с группой передовых профессоров покинул универси­тет, протестуя против реакци­онных мероприятий царского |истра Кассо. Н . Д . Зелин- переехал в Петербург, где Продолжал исследования в ла - Моратории Министерства фи­нансов. В годы первой миро­вой войны он получил ми­ровую известность изобрете­нием угольного противогаза.

Вернувшись после револю­ции в Московский университет, Н. Д. Зелинский продолжал прерванные исследования. Пос­ле Октябрьской социалистиче­ской революции начался наи­более плодотворный период его деятельности. В окружении большой группы учеников он принял активное участие в строительстве социалистической хими­ческой промышленности, особенно нефтяной и нефтехимической. Среди его учеников следует назвать С. С. Наметкина, А. Н. Не­смеянова, Б. А. Казанского, А. А. Баландина , К . А . Кочешкова , А. П. Терентьева (1891 —1970), Н. И. Шуйкина (1898—1968). Всего Н. Д. Зелинским было подготовлено несколько десятков крупных исследователей.

Научная деятельность академика Н. Д. Зелинского много­гранна. Он одним из первых осуществил синтезы индивидуаль­ных углеводородов нефтей. Первый синтетический нафтен, полу­ченный им в 1895 г., был 1,3-диметилциклогексан. Он синтезиро­вал также циклопропановые, циклобутановые, циклопентановые и другие углеводороды, в том числе с сопряженными двойными связями, а также бициклические углеводороды (спираны). Важ­нейшим направлением исследований Н. Д. Зелинского было из­учение каталитических превращений углеводородов. Ему удалось найти эффективные катализаторы, обеспечивающие избиратель­ность реакций дегидрогенизации. В частности, Н. Д. Зелинский применял платину и палладий, нанесенные на активированный уголь. В 1934 г. Н. Д. Зелинский совместно с Н. И. Шуйкиным открыл, что ароматические соединения могут быть получены каталитической дегидрогенизацией парафиновых углеводородов. Это направление в дальнейшем было развито Б. А. Казанским, А. Ф. Платэ и др. При дегидрогенизации низших углеводородов были получены олефины (1949) . Н. Д. Зелинскому также при­надлежат исследования по химии гетероциклических соединений.

Учеником Н. Д. Зелинского был Сергей Семенович Наметкин (1876- 1950) Сначала теку щ d столетия он работал в лабора торииН Д 3 елинского и вел преподавательскую рботу После ухода из университета в 1911 г. был профессором Высших жен­ских курсов, преобразованных в 1918 г. во Второй московский верситет (позднее Институт тонкой химической технологии . )

Николай Дмитриевич Зелинский ***(1861—1953)***



1934 г. С. С. Наметкин работал заведующим лабораторией Государственного институтафе •(й'ИНИ) , а в дальнейшем ыл директором Института горючих ископаемых. Первые исследова­ния С. С. Наметкина были посвящены нитрованию параф иновых углеводородов. В дальнейшем он перешел к изучению превра­щений алициклических углеводородов. Он много работал по из­учению состава нф ти и горючих газов разлины хместорожде - ний, вел исследования по обессериванию нефтей. Другие иссле­дования С. С. Наметкина относятся к проблемам каталитиче­ского окислительного крекинга и каталитической ароматизации парафиновых углеводородов, к синтезам на основе нефтяного сырья. Ему принадлежат также исследования по получению мою­щих средств, душистых веществ и стимуляторов роста растений. Видными учениками Н. Д. Зелинского были Б. А. Казанский 1 и А. А. Баландин2.

Среди других химиков, работавших в годы первых пятилеток, был Алексей Евгеньевич Чичибабин (1871 —1945). С 1909 г. он был профессором Московского высшего технического училища. С 1928 г. — академик. Исследования А Е Чичибабина посвя­щены азотсодержащим гетероциклам. Ему принадлежит синтез производных пиридина конденсацией альдегидов и кетонов с аммиаком. Он получил а-аминопиридин и хинолин действием на пиридин амида натрия. А. Е. Чичибабин синтезировал некоторые алкалоиды и вещества растительного происхождения в связи с потребностями химико-фармацевтической промышленности.

К числу виднейших советских хиімиков-органиков принадле­жит Александр Ерминингельдович Арбузов (1877—1967). По окончании Казанского университета он был ассистентом в Ново- Александрийском институте сельского хозяйства (ныне в Поль-

1. **Борис Александрович Казанский** **(1891—1968) по окончании Московского университета вел там же преподавательскую и научную работу. С 1935 г. — профессор университета и одновременно заведующий лабораторией катали­тического синтеза Института органической химии Академии наук СССР. С 1954 г. — директор института. Он вел исследования по каталитическим пре­вращениям углеводородов, осуществил ароматизацию парафиновых углево­дородов на катализаторе Н. Д. Зелинского. В 1954 г. открыл, что парафино­вые углеводороды с разветвленными цепями способны превращаться в али- циклические.**
2. **Алексей Александрович Баландин** **(1898—1967) работал в Московском университете и Институте органической химии Академии наук СССР. Деят ель- ность А .А Баіандипа посвящена органическому катализу. Крупным его успе­хом было создание мультиплетной теории катализа, получившей эксперимен­тальные подтверждения на примерах гидрогенизации и дегидрогенизации угле­водородов. Эта теория в своей основе сохранила значение и в наше время.**

'ІШ ской Народной Республике).

В 1905 г. А. Е . Арбузов защи- , тил магистерскую диссертацию

Д которой была описана откры-

ь тая им реакция эфиров фосфо-

***Александр Ерминингельдович Арбузов (1877—1967)***



ІАРИСТОЙ кислоты с гал огеналки- лами с образованием алкил - фосфиновых кислот (перегруп - пировка Арбузова) , и в еле - дующем году стал профессо­ром. В 1911 г. перешел в Ка­занский университет, где ус­пешно продолжал исследова­ния. После Октябрьской рево­люции А. Е. Арбузов во главе созданной им школы химиков продолжал исследования в об - ласти синтезов и превращений фосфорорганических соедине­ний, которые получили боль­шое значение в народном хо­зяйстве страны. С 1942 г. А. Е. Арбузов — академик. Он возглавил Казанский филиал Академии наук СССР и ряд научных учреждений. А. Е. Арбузову принад­лежат важные работы по истории отечественной химии. В на­стоящее время деятельность А. Е. Арбузова успешно продолжает его сын, академик Б. А. Арбузов.

Одним из видных химиков-органиков, исследования которых получили особое значение после Октябрьской революции, был Владимир Михайлович Родионов (1878—1954). Он получил обра­зование в Дрезденской высшей технической школе и в Москов­ском высшем техническом училище. С 1920 г. — профессор Мос­ковского химико-технологического института им. Д. И. Менде­леева, с 1943 г. — академик.

Деятельность В. М. Родионова была широкой и разносторон­ней. Он синтезировал множество соединений, относящихся к раз­личным классам, — красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ и т. д. Ряд его исследований относится к обла­сти биохимии. Он разработал один из методов синтеза (3-амино­кислот, установил структуры нескольких алкалоидов и витами­нов. В. М. Родионов принял участие в строительстве советской анилинокрасочной промышленности.

В первые десятилетия после Октябрьской революции продол­жали свои исследования представители московской (марковни- ковской) школы химиков — Н. Я- Демьянов[[142]](#footnote-142), Н. М. Кижнер[[143]](#footnote-143)

и др. В эти же годы следует отметить научную деятельность химиков, посвятивших свои исследования различным специаль­ным проблемам органической химии. К их числу относится АЩксандр Павлович Орехов (1881—1930). Химическое образо­вание он получил в Гиссене. В 1928 г. стал заведующим отделом ілкалоидов Научно исследовательского фармацевтического ин ститута (НИФИ) . Под его руководством было проведено сис­тематическое обследование алкалоидсодержащей флоры СССР. Было изучено свыше 1500 растений .выделено свыше 100 алка­лоидов и установлено их физиологическое действие. А. П. Оре­хов разработал промышленные методы получения ряда алкалои­дов, применяющихся в лечебной практике. Учеником А. П. Оре­хова является С. Ю. Юнусов, работающий в Ташкенте.

Павел Полиевктович Шорыгин (1881—1939) с 1925 г. был профессором Химико-технологического института им. Д. И. Мен­делеева С 1931 г. был научным руководителем Института искус­ственного волокна. В- начальный период научной деятельности П ,П .Ш орыгин вел исследования в сб ласти органического син­теза. С 1924 г. главным направлением его работ была химия целлюлозы. Он изучал структуру целлюлозы и эфиров целлю­лозы в связи с потребностями промышленности синтетических волокон и целлюлозно-бумажного производства.

В области химии красителей получили значение исследова­ния профессора Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева Н. Н. Ворожцова (1881—1941). Работы по магний- органическому синтезу имели известность профессора Саратов­ского университета В. В. Челинцева (1877—1947).

Крупным деятелем среди ученых, которые занимались химией красителей, был почетный академик Михаил Александрович Ильинский (1856—1941). Окончив Берлинскую высшую техниче­скую школу (1882), он работал ассистентом у К- Либермана, а затем в промышленности России и Германии. В 1914 г. он был интернирован в Германии, а в 1916 г. бежал в Россию, где стал работать в анилинокрасочной промышленности и вести препода­вательскую работу. С 1925 г. был научным руководителем Инсти­тута полупродуктов и красителей в Москве и разработал ряд технологических схем производства ализариновых красителей.

**ром . Первые его исследования посвящены нитрованию этиленовых углеводо­родов. В дальнейшем он изучал изомеризацию алициклических углеводородов, получил ряд производных триметилена. В советские годы уделял главное вни­мание проблемам агрономической химии.**

**2 Н. М. Кижнер (1863—1935) с 1901 г. — профессор Томского политехни­ческого института, а после вынужденного ухода оттуда (1906) был профессо­ром Народного университета им. Шанявского в Москве. С 1934 г. — научный руководитель Исследовательского института Анилтреста. Работал в области химии углеводородов, получил из бензола метилциклопентан, изучал изомери­зацию и ароматизацию алициклических углеводородов, превращения азотисты х соединений и т. д. Ему принадлежат также методы получения различных кр а- сителей в производстве.**

В 1911 г. разработал метод суспензионного крашения, получив­ший практическое значение.

Следует отметить также крупные заслуги В. А. Измаильского (1885—1970) в становлении и развитии советской анилокрасоч- ной промышленности.

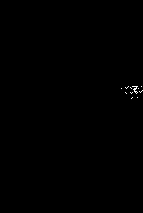
Видным физикохимиком в годы восстановительного периода был Николай Александрович Шилов (1872—1930). По окончании Московского университета вел там же исследования, а с 1901 — 1903 гг. работал в лаборатории В. Оствальда в Лейпциге под руководством Т. Д. Лютера (1868—1945). Здесь он получил экспериментальный материал для магистерской диссертации «О сопряженных реакциях окисления» (1905). В дальнейшем Н. А. Шилов был профессором Московского высшего техниче­ского училища и Коммерческого института (ныне Институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова). В годы Советской власти он вместе с сотрудниками выполнял крупные работы по адсорбции, динамической активности сорбентов и по теории сорбции. Н. А. Шилов основал крупную школу физикохгшиков и неоргаников (М. М. Дубинин, Б. В. Некрасов, К- В. Чмутов, К. В. Астахов, Н. М. Ронжина и др.). Одним из виднейших физикохимиков этого периода был также Лев Владимиров ич Писаржевский (1874—1938). С 1904 г. — профессор Юрьевского (Тартуского) университета, затем Киевского политехнического института, откуда ушел в 1911 г., протестуя против реакционных мероприятий цар ского правительства. С 1913 г. стал профессором Днепропетровского (тогда Екатеринославского) горного инсти­тута и университета.

Л. В. Писаржевский получил известность своими исследова­ниями и в области электронной химии .С 1914 г .он изучал хими - ческие превращения с точки зрения представлений об электрон­ной структуре атомов и высказал ряд положений об электронном механизме окислительно-восстановительных процессов .Получил а известность также его теория гетерогенного катализа.

1. **А . Энглер (1884—1930) — немецкий ботаник , развивший перекисную теорию почти одновременно с А. Н. Бахом.**
2. **Институт удобрений (ныне Институт удобрений и инсектофунгицидов) был основан в 1919 г. Его первым директором был минералог Я. В. Самойлов (1870—1925).**

**297**

Большую роль в развитии исследований по биохимии играл Алексей Н иколаевич Бах (18 57—1946). Революционер-народо­волец, он был исключен из Киевского университета и в 1885 г. эмигрировал в Швейцарию, где и вел исследования в небольшой, устроенной им лаборатории. Вернулся на родину в 1917 г. и в следующем году организовал Центральную химическую лабора­торию ВСНХ, вскоре преобразованную в Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова (1879—1921). А. Н. Бах был директором этого института до начала войны. Научные работы А. Н. Баха посвящены процессам медленного окисления. Изучая (1885) процесс ассимиляции углекислого газа растениями, он объяснил образование сахара как результат сопряженной окис­лительно-восстановительной реакции за счет элементов воды. Окисление веществ кислородом, согласно А. Н . Б аху, связано с присоединением к окисляемой молекуле двух атомов кислорода с образованием пероксидов, обладающих большим окисли­тельным потенциалом, чем мо­лекулярный кислород. Эта тео­рия, известная под названием «теория Баха—Энглера»1, опро­вергла теорию медленного окис­ления Я. Вант-Гоффа, который объяснял процесс диссоциацией кислорода. А. Н. Баху принад­лежат также исследования (выполненные в Москве) фер­ментативных физиологических процессов, А. Н. Бах известен также как крупнейший общест­венный деятель.



В развитии фотохимии круп­ные исследования были выпол­нены А. Н. Терениным (1896—

***А лексеиН иколаевичБ ах (1857—1946)***

1967) — профессором Ленин -

градского университета и ака­демиком.

Одним из видных ученых организаторов социалистической химической промышленности был Э. В. Брицке (1887—1953). Ему принадлежат исследования по химии и технологии фосфорных удобрений и переработке природных солей. Он один из органи - заторов Института прикладной минералогии и Института удоб­рений 2.

Большие заслуги в создании в СССР промышленности опти­ческого стекла принадлежат И. В. Гребенщикову (1887—1953). В 1 933 г. он основал лабораторию силикатов, реорганизованную в 1948 г . в Институт силикатов . И . В . Гребенщикову принадле - жат методы технологической обработки стекла, в частности его полирования (паста ГОИ). В Московском университете проте­кала деятельность видного физикохимика А. В. Раковского (1879— 1941) — одного из основателей Института чистых хими­ческих реактивов. Физикохимик А. И. Рабинович (1893—1942), работавший в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, получил известность своими трудами по устойчивости коллоид­ных систем. Профессор Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева Н. П. Песков (1880—1940) — видный ученый в области коллоидной химии, основатель учения об агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Профессор Московского

университета А. В. Фрост (1906—1952) в особенности стал извес­тен исследованиями по перераспределению водорода в углеводо­родах в связи с изучением механизма каталитического крекинга и др. А. В. Думанский (1880—1968) — профессор Воронежского' сельскохозяйственного института, он выполнил крупные исследо­вания по коллоидной химии.

Приведенный краткий обзор деятельности наиболее видных советских химиков, исследования которых получили развитие в- предвоенный период, показывает, что в стране были ученые, спо­собные решать актуальные вопросы, возникавшие в первый: период социалистического строительства. Следует, однако, отме­тить, что для такой огромной страны, как СССР, этих сил уче- ных-химиков было далеко недостаточно, особенно в условиях реализации грандиозных планов социалистического строитель­ства и задач химизации народного хозяйства.

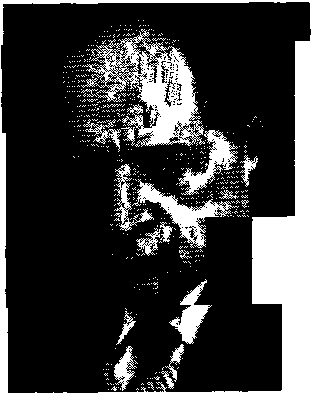
В связи с этим в 1929 г. Коммунистическая партия поставила задачу значительного расширения подготовки квалифицирован­ных кадров для обеспечения строительства и эффективной: работы крупнейших химических комбинатов по планам первых пятилеток. В 1929—1930 гг. была осуществлена реформа высшего образования. Было организовано несколько крупных технологи­ческих учебных заведений, в том числе для подготовки инже- неров-химиков. Одновременно была утверждена аспирантура в Академии наук, ведомственных исследовательских учреждениях и в университетах. Реформа высшего образования дала богатые плоды. Уже перед началом Отечественной войны численность специалистов-химиков (производственников и исследователей) резко возрасла. В годы Отечественной войны химическая про­мышленность страны успешно справилась с труднейшими зада­чами обеспечения Советской Армии и народного хозяйства необ­ходимыми химикатами. После окончания войны в развитии химии в нашей стране началась новая эпоха, характеризующаяся преж­де всего расширением фронта научных исследований, всевозрас­тающим размахом научных поисков в наиболее актуальных для народного хозяйства страны областях науки. Это расширение научных исследований проходило на фоне быстрого развития социалистической индустрии, в особенности химической промыш­ленности минеральных кислот, солей и удобрений и промышлен­ности разнообразных синтетических материалов.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ВИДНЕЙШИХ ХИМИКОВ СССР В ПОСЛЕВОЕННЫЕ ГОДЫ

Развитие химии в СССР в послевоенные годы невозможно представить в историческом аспекте в виде краткого очерка.

В исследованиях по химии в этот период приняли участие сотни видных ученых и тысячи рядовых исследователей. Их деятель­ность ознаменовалась многими открытиями в области неоргани­ческой, органической, физической химии, а также химии высоко­полимеров, биоорганической, радиационной и сверхчистых веществ.

После окончания Отечественной войны в стране были созданы новые крупные химические научные центры по главнейшим на­правлениям исследований: Институт физической химии, Институт элементоорганических соединений, Институт биоорганической химии и др. Быстрое развитие получили исследования по химии в институтах республиканских академий наук. В течение послед­них десятилетий успешно продолжались исследования в Инсти­туте химической физики Академии наук СССР под руководством Н. Н. Семенова, В. Н. Кондратьева, В. В. Воеводского (1917— 1967), Н. Н. Эмануэля и др. Были сделаны важные открытия и получены новые экспериментальные данные, освещающие меха­низм элементарных и радикальных процессов, в связи с даль­нейшим развитием теории разветвленных цепных процессов\*, В Институте физической химии, организованном в 1945 г. на базе Коллоидоэлектрохимического института (руководил до 1958 г. А. Н. Фрумкин, а затем В. И. Спицын), продолжались исследования по электрохимии, адсорбции и хроматографии, физикохимии дисперсных систем, строению твердых тел и другим проблемам.



В 1958 г. был основан Институт электрохимии Академии наук СССР. Основатель института — Александр Наумович Фрумкин (1895—1978). Работы А. Н. Фрумкина в основном посвящены поверхностным явлениям и электрохимии. Он развил исследова­ния двойного электрического слоя на границе металл—раствор и в связи с этим изучал адсорб­цию ионов, показав, что электри­ческое поле оказывает влияние на адсорбцию. В 30-х гг. ученый перешел к изучению кинетики электрохимических процессов, вывел ряд закономерностей, объ­ясняющих изменение электрод­ного потенциала от двойного электрического слоя и природы ионов электролита. Результаты этих исследований нашли при­менение в различных областях народного хозяйства, особенно в промышленности источников то­ка, и легли в основу ряда совре­менных методов анализа. В Кол­лоидоэлектрохимическом инсти­туте вели исследования и другие Александр Наумович Фрумкин

видные электрохимики во главе (1895—1978)с В. А. Кистяковским: Н. А. Изгарышев (1884—1956), Г. В. Акимов (1901 —1953). Здесь же продолжали работу в области теории катализа и кинетики гетерогенных процессов под руководством

С. 3. Рогинского (1900—1968). Следует отметить также иссле­дования по теории адсорбции, структуре поверхностных слоев и по хроматографии, руководимые М. М. Дубининым и К- В. Чму- товым. Большое научное и практическое значение получили труды в области дисперсных систем и поверхностных явлений под руководством П. А. Ребиндера.

Петр Александрович Ребиндер (1898—1972) с 1929 г. был про­фессором Московского педагогического института им. К- Либ- кнехта и одновременно с 1934 г. вел исследования в Коллоидо­электрохимическом институте Академии наук СССР. С 1942 г. заведовал кафедрой коллоидной химии Московского универ­ситета. Основным направлением работ П. А. Ребиндера была химия дисперсных систем и поверхностных явлений. Вместе с большой группой сотрудников он изучал влияние адсорбцион­ных слоев на свойства дисперсных материалов, явления смачи­вания, а также структурообразования. П . А. Ребиндеру принад­лежит открытие эффекта понижения прочности твердых тел под влиянием среды (эффект Ребиндера) и разработка теории этого явления. Оно нашло себе применение при интенсификации раз­личных технологических процессов — диспергирования, бурения твердых пород, обработки металлов резанием и т. д. Обширный комплекс исследований всех этих явлений получил название «физико-химической механики».



К числу видных физикохи- миков принадлежал Яков Ки- вович Сыркин (1894—1974). С 1925 г. — профессор Иванов­ского политехнического инсти­тута. В 1931—1952 гг. был за­ведующим отделом строения вещества в Физико-химическом институте им. Л. А. Карпова и одновременно профессором Ин­ститута тонкой химической тех­нологии. Им выполнены много­численные исследования по термодинамике и кинетике ре­акций в растворах. Главным направлением его деятельности было изучение строения моле­кул и природы химической свя­зи. Вместе с рядом сотрудников Я- К- Сыркин выполнил в этом Петр Александрович Ребиндер направлении работы с при-

(1898—1972) менением новейших способов

анализа — метода меченых атомов, изучение дипольных момен­тов и др.

Из других видных физикохимиков следует назвать И. И. Жу­кова (1880—1949), известного исследованиями по коллоидной химии, в особенности в области электрокинетических явлений. А. Ф. Капустинский (1906—1965) был профессором в Москве, Горьком и Казани, руководил научными работами в области металлургических процессов, а также термодинамики, энергии кристаллической решетки и других проблем. А. И. Бродский, директор Института физической химии Академии наук УССР, выполнил крупные исследования по изотопным обменным реак­циям и изучению изотопного состава природных вод.

Научным центром по изучению неорганической химии остается Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Помимо традиционных исследований по физико-химическому анализу, солевым равновесиям и комплексным соединениям, здесь в послевоенные годы начали работы по химии отдельных элементов, а также разнообразных соединений. Химию комплекс­ных соединений разрабатывали исследователи под руководством директора института (1941 г.) Ильи Ильича Черняева (1893— 1966) . Ученик Л . А. Чугаева, он работал после Октябрьской революции в институте по изучению платины и других благород­ных металлов. С 1934 г. был заведующим отделом Института общей и неорганической химии .Еще в 1926 г .при анализе комп­лексов двухвалентной платины открыл явление трансвлияния, объяснившее реакционную способность заместителей во внутрен­ней сфере комплексов. И. И. Черняев и его сотрудники получили различные комплексные соединен ия платины и платиновых ме­таллов.

Крупные заслуги в разработке физико-химического анализа, а также в исследованиях по радиохимии принадлежат А. В. Ни­колаеву (Сибирское отделение Академии наук СССР). И. В. Та- нанаев известен своими трудами по неорганической химии, особенно химии фторидов и ферроцианидов. Профессору Москов­ского университета А. В. Новоселовой принадлежат работы по химии соединений бериллия. Строение комплексных соединении изучал профессор Ленинградского технологического института А. А. Гринберг (1898—1966).

В развитии аналитической химии большие заслуги принадле­жат Александру Павловичу Виноградову (1895—1975) — уче­нику и ближайшему сотруднику В. И. Вернадского. Основные исследования А. П. Виноградова посвящены биохимии и биогео­химии, в частности изучению распределения элементов в земной коре. В развитии современной аналитической химии много сде­лано И. П. Алимариным. В области физикохимии растворов и хроматографии следует отметить исследования Б. П. Николь­ского. Большое значение имеют работы С. И. Вольфковича и Н. М. Жаворонкова (директора Института общей и неоргани-

анти бютик ов и витаминов Им были разработаны синтезы хло- левомицетипа, р. М. М. Ш I :f

о с Ю. А. Овчин- ц,,

никовьаучал механизм ряда биохимических процессов, раз­работал методы

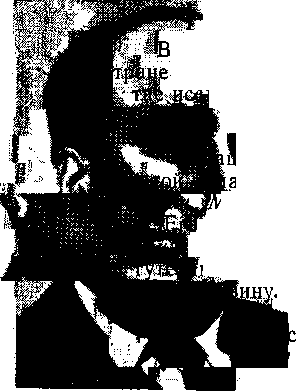
некворых белковых молекул.

\_реди советских биохимиков, научные труды которых получ ли развитие в послевоеннь годы, следует назвать .А .НеБ лрзерского (1Й)5—197

фессора Московского уни тета. Ему принадлежат исследо вания белков (нуклеиновых к? лот) Он.открыл наличие дезо1 сирибонуклеиновой кислс

растениях, обнаружил специфи ческие особенности структуры

у различ



**рамфеникола хлормицетина** МЯКИН СОВМЄ'

и

**исследования**

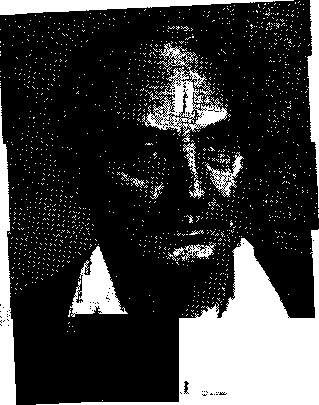
I

год

I

I

кислоты в



I ческой” химии им. Н С фрна- кова)

Послевоенные годы в нашей получили быстрое разви- |едования по синтезу вы

**Н**ркополимерных соедийении ■ізучению мияаниніимери- Одним из видных ученых 1и был Сергей Сер - Тедведев (1891—1970) научная деятельность проте- рв Физико-химическом инсти- JI. Я- Карпова. Он вы-

теорию полимеризации на основе кинетики цепных процес участием свободных ради- юв С С Медведев изучал так­же механизм эмульсионной поли

меризации и влияния радиации Александр Николаевич Несмеянов на ХОД полимеризации. Вале\ (р. 1899) тин Алексеевич Каргин (1907

1969) также работал в Физико­химическом институте им. J1. Я. Карпова, а в послевоенные годы возглавил кафедру высокополимерных соединений Московского университета. Первые его работы посвящены коллоидной химии, но в послевоенные годы он целиком перешел к исследованиям по химии высокополимерных материалов. Большое значение для развития этой области получили работы В. А. Каргина по изуче­нию структурно-механических свойств высокополимеров. Его труды привели к решению ряда технологических проблем произ­воле тв а пластических масс, каучуков и искусственных волокон. Он основал советскую школу физикохимиков-полимерщиков.

Практическое значение имели исследования С. Н. Ушакова (1893—1964) — химика-органика и технолога, работавшего в различных научных учреждениях. Он синтезировал и передал в производство несколько практически ценных высокополимер­ных соединений. Химии высокополимерных соединений посвятили свои исследования К. А. Андрианов, В. В. Коршак и др.

В области биоорганической химии важные работы были вы­полнены Михаилом Михайловичем Шемякиным (1908—1970). Он окончил Московский университет (1930) и вел исследования по •органической и биологической химии, а также преподавал в Институте тонкой химической технологии. После избрания в Ака­демию наук СССР он перешел в Институт органической химии (1958), а через несколько лет основал Институт биоорганической химии.

Основные исследования М, М. Шемякина посвящены химии природных її физиологически активных веществ, особенно химии

нуклеиновых КИСЛОТ у различ-  
ных бактерий. Широко известны работы А. Н. Энгельгардта по

энергетическим и химическим функциям белков мышечной ткани.

В послевоенные годы советские ученые продолжали трудиться  
в области химии нефти и нефтехимического синтеза. Развитие

получили исследования элемен-  
тоорганических соединений, в  
особенности представителями  
многочисленной школы химиков,  
возглавляемой А. Н. Несмея-  
новым.

*Александр Николаевич Нес-  
меянов* (1899) окончил в 1922 г.

Московский университет и начал  
здесь же научную и преподава-  
тельскую деятельность. В 1934 г.  
организовал в университете ла-  
бораторию металлорганических  
соединений, а с 1935 г. заведо-  
вал лабораторией металлоргаф  
нических соединений в Инсти-  
туте органической химии Акаде-  
мии наук СССР. В дальнейшем  
был ректором Московского уни-

верситета И президентом Акаде- Валентин Алексеевич Каргин

мии наук СССР (1951—1961 ). (1907—1969)

**,303**

Михаил Михайлович Шемякин

***(1908—*і|**

В 1954 г. организовал Институт элементоорганических соедине­ний Академии наук СССР.

Основные исследования А. Н. Несмеянова относятся к области .элементоорганических соединений. В 1929 г. он открыл диазо­метод получения ртутьорганических соединений и в дальнейшем с большим успехом применил этот метод при синтезе металл­органических соединений. Вместе с сотрудниками института были получены органические соединения многих металлов, изучены переходы от одних металлорганических соединений к другим, причем найдены пути для получения ранее неизвестных типов сое­динений (установлена связь между строением и реакционной спо­собностью металлорганических соединений, в том числе тауто- мерных форм, и разъяснен механизм электрофильного замещения у насыщенного атома углерода), выполнены систематические исследования ферроцена и ценовых соединений. Основываясь на обширном экспериментальном материале, А. Н. Несмеянов сформулировал ряд положений, расширяющих классические ос­новы теории химического строения.

В определенной связи с работами А. Н. Несмеянова протекает и научная деятельность К. А. Кочешкова — профессора Москов­ского университета, а в дальнейшем заведующего лабораторией Института элементоорганических соединений. К. А. Кочешков предложил методы получения металлорганических соединений олова, свинца, таллия, сурьмы и других металлов. Ь роме того, он осуществил реакции аминов, органических сернис ых произ­водных на основе элементоорганического синтеза. М. 1. Кабач- ников синтезировал несколько препаратов, примени ■ цихся в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, и исследсзал тау- томерные соединения.

Большие заслуги в развитии органической химии принадле­жат профессору Горьковского университета Г. А. Разуваеву. Его труды относятся к различным проблемам органической химии, в частности к химии металлорганических соединений. Он изучал вытеснение металлов из металлорганических соединений водоро­дом при высоких давлениях. Известны его работы по цепным радикальным реакциям.

Многообразна тематика исследований химика-органика И. Л. Кнуньянца. В Институте органической химии Академии наук СССР и в других лабораториях им выполнены работы по красителям (пиридиновым аналогам трифенилметанового ряда), по синтезам полупродуктов, витамина В] и других важнейших веществ. Им открыт метод введения фтора в органические со­единения (реакция окисей углеводородов с фтороводородом), получены и изучены различные фторорганические соединения, осуществлены синтезы акрихина, капрона и др. Успешно разви­ваются исследования О. А. Реутова прежде всего в области металлорганических соединений. Он синтезировал металлоргани- ческие соединения мышьяка, сурьмы, олова, висмута и разра­ботал теоретические представления о механизме образования этих веществ. О. А. Реутову принадлежат научные труды по бактерицидному действию металлорганических соединений (силь­ное дезинфецирующее средство — диоцид). В последние десяти­летия он успешно изучает механизм электрофильного замещения у атома углерода методом изотопного обмена.

В области химии углеводородов известность получили работы А. Д. Петрова (1895—1964). Его исследования посвящены изуче­нию углеводородного состава моторных топлив, а также химии кремнийорганических соединений.

Видным химиком-органиком и вместе с тем выдающимся организатором науки был Александр Васильевич Топчиев (1907— 1962). Он был заведующим лабораторией и директором Инсти­тута нефти Академии наук СССР. А. В. Топчиев изучал реакции нитрования, галогенирования и алкилирования углеводородов. В связи с этим он разработал каталитические процессы и пред­ложил различные активирующие добавки. Некоторые работы

А. В. Топчиева посвящены химии кремнийорганических соедине­ний. В течение многих лет А. В. Топчиев был одним из руково­дителей Академии наук СССР.

Крупный азербайджанский нефтехимик Юсуф Гейдарович Мамедалиев (1905—1967) принадлежал к школе Н. Д. Зелин­ского. В течение многих лет Э. Г. Мамедалиев вел практически важные исследования состава нефтей и горючих газов Бакин­ского района, принял участие по внедрению прогрессивных мето­дов при переработке нефти. В последние годы жизни был прези­дентом Академии наук АзССР.

Узбекский химик А. С. Садыков в течение многих лет изучает содержание алкалоидов, органических кислот, углеводов в расте­ниях Узбекистана. Им предложены способы получения и прак­тического использования этих и других ценных веществ.

В годы послевоенных пятилеток исследования в области хими­ческих наук в нашей стране получили огромный размах. За это время сделано много крупных открн тш, выполнено множество важнейших исследований, значительно расширивших наши пред­ставления о веществах и их превращениях. Фронт научных работ стал сплошным, они получили более глубокое и целенаправлен­ное содержание.

Вместе со всем советским народом химики полноправно участ­вуют в построении материальной базы коммуни стического обще­ства, в выполнении благородной задачи — подъема благосостоя­ния и культуры всего народа.

На протяжении всего исторического пути существовали тес­ные связи между развитием химической науки и производства, которые в различные эпохи видоизменялись в зависимости от уровня науки и производительных сил. В наши дни эти связи с особой наглядностью проявляются в создании огромного числа новых веществ, получающих большое практическое значение.

Современная химия в наиболее широком масштабе выполняет исследования по заказам практики.

Вместе с тем непрерывно продолжается и изучение важней­ших вопросов и проблем общенаучного, теоретического значения. Такие проблемы возникают из потребностей садюй науки, по­стоянно нуждающейся в обобщениях, в усовершенствовании познания закономерностей, управляющих химическими процес­сами. Новые достижения теоретической химии, касающиеся структуры, реакционной способности веществ, различных сторон химического процесса, обогащают экспериментальные исследова­ния, открывая новые перспективы в осуществлении синтезов соединений с заданными свойствами для разнообразных целей.

В процессе развития химии наши отечественные ученые сде­лали много важных открытий. Основатель русской науки М. В. Ломоносов продемонстрировал величие русского гения в борьбе с отсталыми научными идеями и традициями. Имена русских ученых Т. Е. Ловица, Г. И. Гесса, Н. Н. Зинина,

1. А. Воскресенского, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева,
2. В. Марковникова и многих других известны каждому химику мира. Однако в царской России возможности для широких ис­следований были весьма ограниченными. В ряде случаев ученым приходилось преодолевать серьезные препятствия в постановке исследований и в практической реализации своих открытий.

Победа Октябрьской социалистической революции ознамено­вала наступление новой эры в развитии науки в нашей стране. Через несколько месяцев после Октября в стране были органи­зованы научные учреждения нового типа, в которых начались исследования по основным направлениям. Приближение науки к нуждам экономического развития страны явилось мощным сти­мулом для быстрого развития исследований, в том числе и в об­ласти химии.

Важнейшей задачей, поставленной Коммунистической партией после Октябрьской социалистической революции, было создание материальной базы социализма. В годы первых пятилеток в сжа­тые сроки введены в строй крупные химические заводы по произ­водству важнейших химикатов. В СССР впервые в мире возникла промышленность синтетического каучука, построены крупные заводы основной химической промышленности — синтеза аммиа­ка, получения азотной и серной кислот, солей и удобрений. Воз­никли и получили быстрое развитие химико-фармацевтическая, нефтехимическая промышленность, производство искусственного и синтетического волокна и пластических масс. Коммунистиче­ской партией была выдвинута задача химизации народного хозяйства, обеспечения потребностей всех его отраслей важней­шими ценными химическими материалами. Особенно стреми­тельно шло развитие химических производств в послевоенные годы. В Программе Коммунистической партии СССР говорится: «Одна из крупнейших задач — всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народ­ного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств произ­водства и предметов народного потребления. Металл, дерево и другие материалы будут все более заменяться экономичными,, практичными и легкими синтетическими материалами. Резко воз­растет производство минеральных удобрений и химических средств защиты растений» ‘.

В теснейшей связи с ростом индустрии происходило быстрое и плодотворное развитие исследований по важнейшим направле­ниям химических наук. В многочисленных научных учреждениях в настоящее время работают тысячи квалифицированных иссле- дователей-химиков. Воодушевленные великой целью строитель­ства коммунизма, используя преимущества социалистической организации науки и всего народного хозяйства, советские хими­ки успешно решают актуальные проблемы науки, ведут научные исследования, укрепляя тем самым экономическое могущество Советского Союза.

**1 Программа Коммунистической партии Советского Союза. М., 1969, с. 70-**

**А. Лавуазье и его последователи во Франции**

**70**

**72**

1. **76**

**76**

**Развитие химии в странах Европы**

**Стехиометрия**

**Теория химического сродства Бертолле. Полемика между К. Бер­толле и Ж. Прустом о постоянстве состава химических соединений**

**Глава VIII.** Возникновение химической атомистики

**Джон Дальтон и его атомное учение**

**Новая система химической философии**

**83**

**87**

1. 90

**92**

**93**

**94**

**95**

**96**

**97**

**99**

100

101

102

**104**

**105**

**108**

110

112

**114**

**115**

**117**

121

**123**

**126**

**128**

Предисловие 3

Введение 5

[Глава I. Химические знания в древности Ю](#bookmark2)

Химические знания у первобытных люден —

Ремесленная химия в рабовладельческом обществе .... 11

Античные натурфилософские учения —

Химия в эллинистическом Египте и Древнем Риме .... 14

Глава II. Алхимический период 16

Арабская алхимия

Алхимия в Западной Европе 18

Г лава III. Эпоха технической химии и иатрохимии 22

Эпоха Возрождения и ее влияние на развитие химии ... —

Сочинения по металлургии в эпоху Возрождения .... 23

Иатрохимия

Техническая химия в XVI и XVII столетиях 28

Г лава IV. Эпоха теории флогистона 30

Условия развития естествознания во второй половине XVII в. . —

Новые представления о горении и дыхании 32

Роберт Бойль 34

Химики — современники Р. Бойля 36

[Теория флогистона 38](#bookmark4)

Г лава V. Кризис теории флогистона 43

Основные черты развития химии во второй половине XVIII в. .

Химия в России в XVIII в. М. В. Ломоносов 44

Химия в Западной Европе в середине XVIII в 48

Пневматическая химия 51

Г лава VI. Химическая революция 58

Французская буржуазная революция и наука —

А. Л. Лавуазье 59

Кислородная теория горения 60

Элементарный курс химии Лавуазье 63

**Глава IX.** Экспериментальные исследования и открытия в химии в на чале XIX в

**Открытие гальванического электричества**

**Исследования Г. Дэви**

**Глава X.** Дальнейшее развитие химической атомистики

**Новые проблемы химической атомистики в начале XIX в.**

**Эквиваленты Волластона**

**Гипотеза Авогадро**

**И. Я- Берцелиус и развитие химической атомистики**

**Закон Дюлонга и Пти. Правило изоморфизма Митчерлиха**

**Гипотеза Праута**

**Общие положения атомистики Берцелиуса ......**

**Электрохимическая теория Берцелиуса**

**Глава XI.** Возникновение органической химии

**Истоки органической химии**

**Ранние исследования по органической химии**

**Открытие изомерии**

**Первоначальные представления о составе и конституции органи**

чески х веществ

**Теория этерина**

**Старая теория радикалов**

**Развитие теории сложных радикалов**

**Глава XII.** Теоретическая борьба в органической химии в середине XIX столетия

**Теория замещения . . . ...**

**Теория ядер Лорана**

**Старая теория типов**

**Теория многоосновных кислот Ю. Либиха**

**Глава XIII.** Развитие неорганической и аналитической химии в первой половине и в середине XIX столетия ...

**Аналитическая химия в первые десятилетия XIX в**

**Открытие спектрального анализа**

**Атомные массы (атомные веса) в первой половине XIX в.**

**Глава XIV.** Химия в России в первой половине XIX столетия

**Химия в России в первые десятилетия XIX в**

**Зарождение Казанской школы химиков**

Глава XV. Реформы Жерара и Лорана. Унитарная теория

**III. Жерар и его «эквиваленты»**

**Классификация органических веществ (по Жерару) ....**

**Развитие Л. Лораном идей Жерара**

**Унитарная система и ее оценка химиками**

[**Глава XVI. Новая теория типов. Зарождение учения о валентности. Тор­жество молекулярной теории 130**](#bookmark8)

**Новая теория типов Жерара —**

**Возникновение учения о валентности 133**

**Международный химический конгресс в Карлсруэ в 1860 г. . . 136**

[**Глава XVII. Теория химического строения 138**](#bookmark14)

**Развитие представлений о конституции органических соединений**

**в конце 50-х гг. XIX в —**

**Теория химического строения А. М. Бутлерова 141**

**Дальнейшее развитие теории химического строения. Борьба за**

**признание теории 143**

**Стереохимия 148**

[**Глава XVIII. Периодический закон Д. И. Менделеева 151**](#bookmark21)

**Попытки классификации и систематизации химических элементов**

**до открытия периодического закона —**

**Открытие периодического закона химических элементов . . 154**

**Торжество периодического закона 156**

**Глава XIX. Физическая химия 159**

**Обзор исследований по физической химии в первой половине и в**

**середине XIX в —**

**Законы газового состояния. Кинетическая теория . . . . 160**

**Термохимия. Химическая термодинамика 161**

**Теория растворов 164**

**Скорость химических реакций 170**

**Учение о катализе 172**

**Коллоидная химия 173**

**Глава XX. Основные направления в развитии органической химии на базе теории химического строения 174**

**Органическая химия в середине XIX в. и начало периода синте­тической химии —**

**Синтетические красители во второй половине XIX в. . . . 177**

**Синтез и структура некоторых природных веществ . . . . 182**

**Глава XXI. Успехи неорганической химии в конце XIX столетия 187**

**Открытие инертных газов —**

**Открытие и исследование редкоземельных элементов . . . 191**

**Получение свободного фтора 193**

**Атомные веса (массы) во второй половине XIX столетия . . 194**

**Глава XXII. Русские химики второй половины XIX столетия 196**

**Крупнейшие химические школы России второй половины XIX в. —**

[**Глава XXIII. Радиоактивность и строение атома . 204**](#bookmark35)

**Открытия в области физики в конце XIX столетия . . . . —**

**Исследование радиоактивности Марией и Пьером Кюри . . 207**

**Радиоактивные превращения 210**

**Радиоактивность и периодическая система элементов . . . 212**

**Строение атома 214**

**Теория строения атома Н. Бора 216**

**Глава XXIV. Неорганическая и аналитическая химия в XX столетии 219**

**Основные черты развития неорганической химии в XX в. —**

**Координационная теория А. Вернера 220**

Представления о природе химической связи 223

Исследования отдельных классов неорганических соединений . 225

Некоторые новые соединения, полученные в текущем столетии . 226

**Тлава XXV.** Важнейшие направления в развитии органической химии

в XX в 227

Некоторые теоретические проблемы органической химии . . —

Химия элементоорганических соединений . 235

**Тлава XXVI.** Важнейшие направления развития физической химии в

XX в 239

Общая характеристика успехов физической химии в текущем

столетии —

Химическая термодинамика 241

Теория растворов 243

Теория кислот и оснований 246

Химическая кинетика 248

Коллоиды и высокомолекулярные вещества 253

**Глава XXVII.** Развитие биологической химии 259

Важнейшие объекты исследований в области биохимии ... —

Антибиотики 265

[**Г лава XXVIII.** Химия и химическая промышленность 266](#bookmark46)

Химическая промышленность эпохи империализма **....** —

Проблемы организации производства красителей и вспомогатель­ных материалов 267

Поверхностно-активные вещества. Моющие средства . . . 269

Возникновение производства связанного азота 270

Синтетические фармацевтические препараты 272

Взрывчатые и отравляющие вещества 275

Переработка нефти и нефтехимический синтез 276

Синтетические каучуки 278

Пластмассы и высокополимерные материалы 282

Искусственные и синтетические волокна 283

**Глава XXIX.** Химия в СССР 285

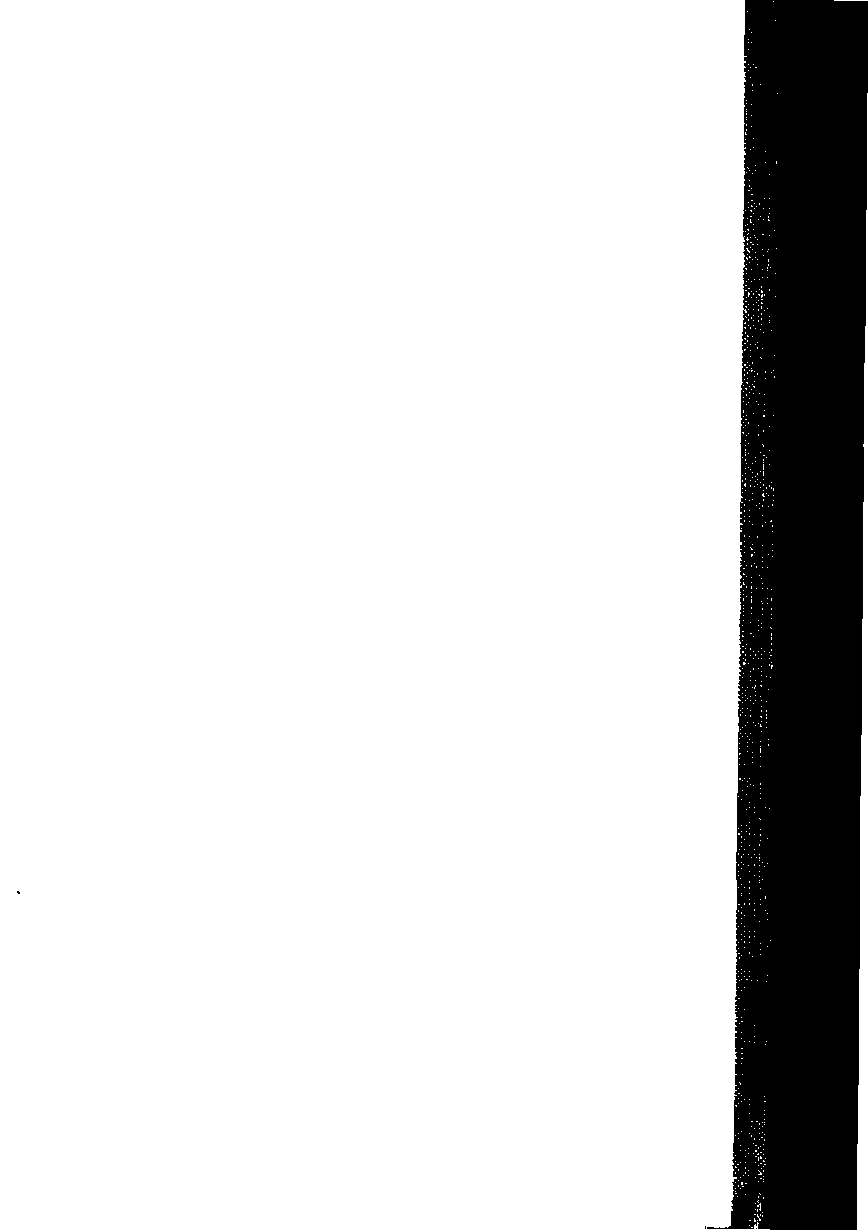
Великая Октябрьская социалистическая революция и развитие

[химии в **СССР -**](#bookmark50)

Краткий обзор деятельности виднейших советских химиков в пе­риод становления социалистической индустрии 289

Деятельность виднейших химиков **СССР** в послевоенные годы . 298

Николай Александрович ФИГУ РО ВС КИЙ



ИСТОРИЯ химии

Редактор О, П. Федоров Художник Г. В. Филатов Художественный редактор Л. Г. Бакушева Технический редактор М. М. Широкова Корректор О. С. Захарова

**ИБ № 3389**

Сдано в набор И. 09. 78. Подписано к печати 20. 07. 79. бОХѲОѴт- Бумага типогр. № 2. Литер, гарн. Высокая печать. Условн. печ. л. 19,50. Уч.-изд. л. 21,91. Тираж 40 000 зкз. Заказ № 4541. Цена I руб. 10 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41

Типография им. X. Хейдеманна, ЭССР, г, Тарту, ул. Юликоолн, 17/10. I.

1 Число 7 в древности считалось священным и олицетворяло число дней в неделе, число планет, металлов, чудес мира и пр.

КаїГалхимик Альберт — по-. следователь арабов. Он поддер­живал сериортутную теорию сос­тава металлов. В «Книге об ал- хТІшГй» он высказывает мнение, что ^ трансмутация металлов

вполне/в6зможна" и .для ее осуществления достаточно изменить лишь плотность и цвет металлов.''Для этого следует применять нужные химикаты и подвергать неблагородные металлы соот- "ветству юще“и об работке. В то же время Альберт был хорошо зна- 'кШГсд спосо Єами определения подлинности золота.

Виднейшим алхимиком той же эпохи был англичанин Роджер^ Іээкон (1214—1294). Он был монахом-францисканцем , получил ' разностороннее образование и некрторое время преподавал в Париже и Оксфорде. Здесь коллеги заподозрили его в занятиях колдовством. Р. Бэкон попал в тюрьму, где провел значительную часть своей жизни. В тюрьме и были написаны его теологические,

философские и другие сочинения.

Из алхимических сочинений Р. Бэкона наиболее известно, «Зеркало алхимии». Здесь не совсем четко описаны операции приготовления «философского камня» и трансмутаций металлов/' ЩШрые следовало производить с различными предостррожно- стами.

Наряду с монахами алхимией занимались и светские лица. Тдк,., известны сочинения врача и алхимика Арнольда Виллано- \_ванскога (1240—ІЗ 11). Жизнь этого алхимика полна преврат­ностей" и разнообразных приключений. Из его сочинений полу­чила известность книга «Розарий философов». ;.В этом и других \_сонйнениях Арнольд не отделяет алхимию от медицины. Он упо: минает различные химикаты, рекомендуемые для лечебных це­лей, особенно яды и противоядия. Среди чудодейственных средств

- — ллтюттшп ДгтПЛТ.ТТ ПП -НИ -

1 Цит. по **кн.:** **Фигуровский** Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. М., 1969, с. 201.

1 Цит. по кн.: **Дорфман** Я. Г. Лавуазье. М., 1948, с. 180.

1 «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 361.

1 Слово «азот» было распространено в древности. В IV в. до н. э. в Си­рии существовал большой город Азот, упоминаемый Геродотом. Алхимики с глубокой древности названием «азот» обозначали тайные средства для полу­чения философского камня, и слово это приобрело магическое значение. Су­ществует анаграмма из первых и последних букв (а и оз) трех священных алфавитов древности — азот.

1 «Стехиометрия» — измерение стихий или принципов тел.

в Мадридском университете, где в его распоряжении была хорошо оборудо­ванная химическая лаборатория. В 1808 г. при оккупации Мадрида француз­скими войсками лаборатория Ж. Пруста была разрушена и он оказался вы­нужденным вернуться во Францию, где в неблагоприятных условиях продол­жал некоторые исследования. В 1818 г. Ж- Пруст был избран членом Париж­ской академии.

1 **Дальтон** Д ж. Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 55.

1 30 июня 1804 г. в Петербурге был совершен первый в истории полет на воздушном шаре с научными це­лями. В полете участвовал (вместо заболевшего академика Т. Е. Ловица) академик Я. Д. Захаров. Полет вызвал сенсацию в научных кругах Европы и явился поводом для постройки специ­ального воздушного шара и полета на

яем Ж. Гей-Люссака во Франции. **Жозеф Луи Гей-Люссак (1778**—**1850)**

1 **Дальтон** Дж. Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 62.

1 **Амедео Авогадро** (1776—1856) был по образованию юристом и имел степень доктора церковного права. С 1800 г. он начал изучать математику и физику и вскоре стал преподавать эти дисциплины. В 1820 г. занял кафедру математической физики в Турине, но был уволен по политическим мотивам. Лишь в 1834 г. он снова вернулся на эту кафедру.

1 Подробнее см.: **Фаерштейн** М. Г. История учения о молекуле в химии. М., 1961, с. 47.

1 **Либих** Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии расте­ний. М., 1870.

**первым президентом Лондонского химического общества (1854). В этом же •году стал директором1 монетного двора. Он известен своими исследованиями явлений диффузии газов и жидкостей. Он один из основателей коллоидной химии. Кроме того, им выполнено несколько химических исследований.**

**1 См.: Блох М. А. «Успехи химии», 1940, т. IX, вып. 10, с. 1179.**

**1 См.: Кекуле А. О конституции ароматических веществ. — В сб.: Сто­летие теории химического строения. М., 1961, с. 84, 132.**

**1 Арчибалд Скотт Купер (1831—1892) изучал в Глазговском универси­тете гуманитарные науки и классическую филологию. Во время путешествия на континент в 1854—1856 гг. он заинтересовался химией, прослушал в Гер­мании общие курсы и стал работать в частной лаборатории. Первая его ра­бота «Исследование бензола» была успешной. В конце 1858 г. он вернулся в Шотландию и работал в Эдинбургском университете.**

**2 Там же, с. 48.**

**1 Эмиль Эрленмейер (1825—1909) — химик и фармацевт, был ассистен­том у Ю. Либиха, затем аптекарем в Висбадене. В 1857 г. получил докторскую степень (у А. Кекуле) и основал в Гейдельберге химическую лабораторию по органической химии. В 1868—1883 гг. был профессором химии в Мюнхене. Его главные исследования посвящены теории строения.**

**1 Карл Гребе (1842—1927) получил степень доктора в Гейдельберге, был некоторое, время лекционным ассистентом у Р. Бунзена, а с 1865 у. стал сотрудником в лаборатории А. Байера в Берлине. С 1870 г. он профессор в Кенигсберге, а с 1878 по 1906 г. — в Женеве. Его многочисленные работы по­священы главным образом химии ароматических соединений. Известна его книга «История органической химии».**

**1 Уильям Одлинг (1829—1921) с 1872 по 1912 г. — профессор Оксфорд­ского университета. Один из пропагандистов унитарной системы в Англии, известный своими работами по конституции органических веществ.**

**1 Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 69, 102.**

1 Гендрик Виллельм Розебум (1854—1907) — профессор университета в Амстердаме (1896). Известен многочисленными исследованиями по гетероген­ным равновесиям. Разработанные им графические методы изображения рав­новесий получили широкое применение в химии и металлургии. В 1900 г. раз­работал диаграмму состояния железо—углерод.

1 Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911) после окончания Политехниче­ской школы в Дельфте работал практикантом в Бонне у А. Кекуле и в Па­риже у А. Вюрца. С 1876 г. — доцент Ветеринарной школы в Утрехте, с 1878 г. — профессор химии в Амстердамском университете. В 1896 г. перешел в Берлинский университет и стал членом Прусской академии наук. Был иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук и чле­ном многих других академий.

1 Вильгельм Фридрих Оствальд (1853—1932) родился в Риге, учился в Дррптском университете, здесь же получил степень доктора (1878).

С 1882 г. был профессором Рижского политехнического училища (позднее института). С 1887 г. перешел на кафедру физической химии в Лейп­циге, где работал до 1906 г. После этого поселился на своей даче близ Лейпцига, занимался разработкой теории цветности и вел литературную работу.

1 М. Фарадей нашел формулу бензолаС ЩС Щ и назвал егсб иа<рби - дом водорода. Позднее (1834) Э. Митчерлих получил бензол из бензойной кислоты и назвал его бензином. Ю. Либих изменил это название на бензол. Английское название «бензен» было принято на основе предложения О. Ло­рана, который называл бензол также феном (от греческого слова (раіѵеіѵ — светить, откуда произошло название «фенол» и т. д.).

1 Предложение У. Рамзая ввести в периодическую систему нулевую груп­пу, хотя и не встретило возражений, но было реализовано лишь в 1900 г. По предложению Д. И. Менделеева нулевая группа размещалась в системе слева от первой группы щелочных металлов.

1 В конце XVIII в. при открытии новых элементов не всегда удавалось выделить их в свободном состоянии. Химики-аналитики сбычно ограничива­лись выделением оксидов—элементов, которые по традиции, перешедшей от флогистического периода, называли обычно землями. До сих пор уцелели, на­пример, названия «глинозем», «кремнезем» и др. Еще в начале XIX в. сущест­вовали названия «горькозем» (MgO), «известковая земля» (СаО), «сладко- зем» (ВеО), «тяжелая земля» и др. В таблице простых тел А. Лавуазье также фигурирует название «земли». Таким образом, редкие земли получили тради­ционное название.

коземельные металлы. В «Основы химии» Д. И. Менделеева (VII издание) включена его статья «Элементы редких земель». Он был другом Д И Мен­делеева и одним из «укрепителей» периодического закона.

**1 Теодор Уильям Ричардс (1868—1928) вел исследования в Гарвардском университете у Дж. П. Кука. В конце столетия работал у В. Оствальда d Лейпциге и у В. Нернста в Геттингене. С 1901 г. — профессор Гарвардского университета. Вместе с учениками и сотрудниками уточнил атомные массы около тридцати элементов.**

**1 В 1872 г. при Петербургском университете было создано Русское физи­ческое общество. В 1876 г. организовалось единое Русское физико-химическое общество. Журнал общества стал называться «Журнал русского физико­химического общества». Он выходил до 1930 г., а затем общество стало вы­пускать несколько журналов.**

**2 П ьер Кюра (1859—1906) — сын врача в Париже, получил хорошее до­машнее образование. Уже в 18-летнем возрасте стал лиценциатом физики, а с 1878 г. начал преподавательскую деятельность. Одновременно вместе с братом начал изучать кристаллическое состояние. Братья Кюри открыли пьезоэлектри­ческие явления и выполнили важные исследования о законах симметрии крис­таллов. Докторская диссертация (1895) была посвящена исследованиям маг­нитных свойств тел. С 1898 г. занялся исследованиями радиоактивности. С 1904 г. — профессор физики Парижского университета. Ему принадлежат важные открытия, в частности обнаружение самопроизвольного выделения теплоты солями радия. В 1903 г. вместе с женой М. Склодовской-Кюри стал лауреатом Нобелевской премии. Трагически погиб 19 апреля 1906 г.**

1 Кюри Е. Мария Кюри. Атомиздат. М., 1968, с. 155.

**1 См.:** Менделеев **Д. И.** Основы **химии, изд.** 8-е **Спб., 1906, с. 734.**

1 Эти соли различались по окраске (luteus — желтый, лат.).

диссертацию, посвященную стереохимии соединений азота. С 1893 г. и до конца жизни был профессором Цюрихского университета. Нобелевский лауреат по химии в 1913 г.

**1 Кристофер Ингольд (1893—1970) — видный английский химик, профес­сор Лондонского университетского колледжа (с 1930 г.), основатель физиче­ской органической химии. Известен своими многочисленными исследованиями реакционной способности, в особенности ароматических соединений. Автор теории мезомерии. На русском языке издана его известная книга «Теорети­ческие основы органической химии» (М., 1973).**

**В начале столетия (1901—1906) Н. Льюис — инструктор в Гарвардском уни­**

**верситете, затем экстраординарный профессор в Массачузетском технологиче­ском институте в Бостоне (1907—1908), после чего перешел в Калифорний­**

**1 Фриц Габер (1868—1934) по окончании Берлинского университета был**

**ассистентом в Высшей технической школе в Карлсруэ, где с 1908 г. стал про­**

**фессором. С 1911 г. — директор Института физической химии (кайзера Виль­**

**гельма) в Далеме (Берлин). В годы первой мировой войны непосредственно**

**участвовал в военно-промышленных организациях Германии и в переводе про­**

**мышленности на военные рельсы. Был, в частности, инициатором применения**

**Г. Г. Уразова посвящены равновесиям в металлических сплавах. Им построены диаграммы тройных металлических п других систем (1929).**

**1 Александр Евгеньевич Порай-Кошиц (1887—1949) был преподавателем Технологического института, с 1918 г. — профессор. В дальнейшем был одно­временно заведующим лабораторией полупроводников и красителей “в Иституте органической химии Академии наук. Исследования его относятся к области ароматических соединений, в особенности полупродуктов и красителей. Он один из основателей анилинокрасочной промышленности, внес ряд усовершен­ствований в технологию производства красителей.**

1. **Маркс К. и Энгельс** Ф. Соч., т. 13, с. 7. [↑](#footnote-ref-1)
2. Там ж е, т. 14, с. 663. [↑](#footnote-ref-2)
3. Демокрит в его фрагментах и свидетельствах древности. ОГИ3.1935, с. 37. [↑](#footnote-ref-3)
4. От греческого слова сгтоцод — неделимый, нерассекаемый. [↑](#footnote-ref-4)
5. Corpuscula — уменьшительное от слова corpus — тело. [↑](#footnote-ref-5)
6. От греческого слова **tat о** од — врач. [↑](#footnote-ref-6)
7. От греческого слова яѵейца — дух, дуновение, газ. [↑](#footnote-ref-7)
8. Название «газ», по замечанию Ван Гельмонта, связано с греческим сло­вом «хаос». В действительности это название происходит от древнеславяц- ского слова «гасить». Соседняя с Голландией Померания была населена во времена Гельмонта славянами. [↑](#footnote-ref-8)
9. От латинского слова corpuscula — частица. [↑](#footnote-ref-9)
10. От греческого слова доѵос; — единичный. [↑](#footnote-ref-10)
11. Цит. по кн.: Ф и г у р о в с к и й Н. А. Указ. соч., с. 203. [↑](#footnote-ref-11)
12. **Lemery** N. Cours de chimie. Paris, 1713, p. 2. [↑](#footnote-ref-12)
13. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., т. II. М.—Л [↑](#footnote-ref-13)
14. От греческого слова «эвдиометр» — определитель добротности воздуха. [↑](#footnote-ref-14)
15. **Маркс К. и Энгельс** Ф. Соч., т. 20, с. 16—17. [↑](#footnote-ref-15)
16. **Лавуазье** А. Л. Мемуар о природе вещества, соединяющегося с ме­таллами. Л., 1929, с. 30—31. [↑](#footnote-ref-16)
17. **Ломоносов** М. В. Поли. собр. соч., т. II. М.—Л., 1951, с. 41. [↑](#footnote-ref-17)
18. «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, с. 369. [↑](#footnote-ref-18)
19. **Маркс К. и Энгельс** Ф. Соч., т. 24, с. 20. [↑](#footnote-ref-19)
20. Радикалами (от латинского слова radix — корень), т. е. коренными веществами, А. Лавуазье называл неизвестные «основания» кислот, т. е. не­известные кислотообразующие элементы или группы элементов. [↑](#footnote-ref-20)
21. См.: **Фигуровский** Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. М., 1970, с. 42. [↑](#footnote-ref-21)
22. Цит. по кн.: **Меншуткин** Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л., 1937, с. 147—148. [↑](#footnote-ref-22)
23. Там же, с. 79.

    77 [↑](#footnote-ref-23)
24. ' **Dalton** J. A new system of chemical philosophy. Part I. Manchester, 1808. [↑](#footnote-ref-24)
25. **Дальтон** **Дж.** Сборник работ по атомистике. Л., 1940, с. 93. [↑](#footnote-ref-25)
26. A new system of chemical philosophy. Vol. 1. P. 213. [↑](#footnote-ref-26)
27. **КорР** Н. Die Entwickelung der Chemie in der neuerer Zeit. Mimchen, 1873, S. 28'7. [↑](#footnote-ref-27)
28. **Энгельс** Ф. Диалектика природы. М., 1955, с. 236.

    6 Заказ № 4541 81 [↑](#footnote-ref-28)
29. **Avogadro** A. und А ш р е г. Ostwald’s Klassiker exakt.' Wissenschaf- ten. Nr. 8, 1889, S. 3. [↑](#footnote-ref-29)
30. Там же, S. 4. [↑](#footnote-ref-30)
31. **Berzelius** J. Annals of Philosophy. Vol. 3, 1814, p. 51. [↑](#footnote-ref-31)
32. **Уильям Гизинг** (1766—1852), в дальнейшем барон Гизингер, был вла­дельцем горных приисков. Ему принадлежат исследования по электролизу многих солей совместно с Я. Берцелиусом. [↑](#footnote-ref-32)
33. **Petit A. etDulong** P. Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur. — Annad. de chimie 10. 1819, p. 395. [↑](#footnote-ref-33)
34. **Эйлхард Митчерлих** (1794—1863) в молодости изучал восточные языки и готовился к карьере дипломата. После падения Наполеона он принялся за изучение медицины и естественных наук в Гейдельберге, некоторое время ра­ботал у Я. Берцелиуса. Затем стал профессором Берлинского университета. Здесь он в 1819 г. и открыл закон изоморфизма. [↑](#footnote-ref-34)
35. Berzelius J. J. Lehrbuch der Chemie . Band 5 , Leipzig, 1835, S . 7. [↑](#footnote-ref-35)
36. См.: **Berzelius** J. J. Lehrbuch der Cheraie, 4 Auilage. Bande I—X. Leipzig, 1833—1841. [↑](#footnote-ref-36)
37. См.: Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. II. М., 1951, с. 553. [↑](#footnote-ref-37)
38. **Либих** Ю. Письма о химии, т. I. Спб., 1861, с. 205. [↑](#footnote-ref-38)
39. **Мишель Эжен Шеврель** (1786—1889) — ученик Вокелена, работал в области науки около восьмидесяти лет, был профессором в Музее естествен­ной истории. Исследования жиров он начал в 1810 г., на основе работ К. Шееле. [↑](#footnote-ref-39)
40. **Фридрих Вильгельм Сертюрнер** (1783—1841) — аптекарь. Помимо ис­следований по алкалоидам, вел работу по изучению серновинной кислоты. [↑](#footnote-ref-40)
41. Термин «конституция» использовали для изображения состава веществ радикалов и других атомных групп (в отличие от,введенного в 1861 г. А, М, Бутлеровым термина «строение»). [↑](#footnote-ref-41)
42. **ЛибихЮ.П** исьма о химии. С п5 1861. [↑](#footnote-ref-42)
43. **Поводом для этих исследований Ж. Дюма был один интересный слу­чай. На балу в Тюльерийском дворце присутствующие обратили внимание ыа духоту от едких паров, выделяемых горящими свечами. Ж. Дюма уста­новил, что при горении свечей образуется хлороводород, так как воск для из­готовления свечей был отбелен хлором.** [↑](#footnote-ref-43)
44. **Цит. по кн.- Г ь е л ь т Эда Указ соч, с 77.** [↑](#footnote-ref-44)
45. **Такое утверждение вызвало появление в «Анналах Либиха» шутки в f виде письма, будто бы полученного из Парижа, за подписью S. С. Н. Windier**

    **(Schwindler — мошенник, аферист). В письме говорилось что его автору уда­лось будто бы при действии хлора на ацетат марганца заменить хлором сна­чала весь водород, затем кислород и марганец и, наконец, углерод. При ана­лизе полученное соединение дало 100% хлора. Оно обладало всеми свойствами ацетата марганца. В примечании было сказано, что в Лондоне путем заме­щения хлором водорода и кислорода в клетчатке получают вату, состоящую исключительно из хлора. Из такой ваты делают для госпиталей белье и ноч­ные колпаки. Автором этой шутки был Ф. Вёлер.** [↑](#footnote-ref-45)
46. **Анри Виктор Реньо (1810—1878) с 1840 г. — профессор Политехниче­ской школы в Париже. Известен своими исследованиями тепловых констант различных веществ, в том числе теплоемкости , в целях проверки и расшире - ния закона Дюлонга и Пти.** [↑](#footnote-ref-46)
47. **Сегнетова (точнее, сейгнетова) соль была открыта еще в 1672 г. апте­карем П. Сейгнетом.** [↑](#footnote-ref-47)
48. **Первое сообщение Ю. Либиха о многоосновных органических кислотах было опубликовано вместе с** Ж. **Дюма. Это был краткий период примирения обоих ученых, обычно расходившихся во взглядах не только в чисто научных вопросах, но и в жизни.** [↑](#footnote-ref-48)
49. **Гье льт Эдв. Указ. соч., с. 91.** [↑](#footnote-ref-49)
50. **Генрих Розе (1795—1864) — представитель фамилии Розе — известных химиков. Вместе с братом Густавом Розе (1798—1875) некоторое время рабо­тал у Я. Берцелиуса. С 1823 г. — профессор Берлинского университета.** [↑](#footnote-ref-50)
51. **- ■\* Карл Ремигиус Фрезениус (1818—1897) был ассистентом у Ю. Либиха, где занимался аналитической химией и написал свое руководство. С 1845 г. ■— профессор в Висбадене.** [↑](#footnote-ref-51)
52. **Густав Роберт Кирхгофф (1824— 1887) с 1850 г. — профессор физики в Бреславле, а с 1854 г. — в Гейдель­берге.** [↑](#footnote-ref-52)
53. **Роберт Вильгельм Бунзен (1811 — 1899) был преподавателем в несколь­ких немецких университетах. С 1852 г. занимал кафедру химии в Гейдель­берге.** [↑](#footnote-ref-53)
54. **Иоганн Вольфганг Деберейнер (1780—1849) — профессор химии в Иен- ском университете, где он руководил практическими занятиями по химии для всех желающих (ранее Ю. Либиха в Гиссене). Хорошо известны работы по каталитическому действию платины и устройство, известное под названием огнива Деберейнера.** [↑](#footnote-ref-54)
55. **Леопольд Гмелин (1783—1853) — видный представитель^ семьи Гмели-. ных-ученых. Он был профессором химии в Гейдельберге. Известен как автор руководства (справочника) по неорганической химии.** [↑](#footnote-ref-55)
56. **От греческого слова «гомологос» — согласующийся («гомос» — один и тот же).** [↑](#footnote-ref-56)
57. **Ж р р а р Ш. Введение к изучению по химии по унитарной системе. М., 1858, с. 33.** [↑](#footnote-ref-57)
58. **Цит. по кн.: Г ь е л ь т Эдв. Указ. соч., с. 101.** [↑](#footnote-ref-58)
59. **Фаустино Мариано Малагути (1802—1878) — политический эмигрант из Италии, работавший в Париже ассистентом у Пелуза в лаборатории Гей- Люссака.** [↑](#footnote-ref-59)
60. **Огюст Анри Кагур (і!813—1891) был директором Парижского монет­ного двора, а с 1871 г. — профессором Политехнической школы. Им открыто несколько новых органических соединений, в том числе амиловый алкоголь.** [↑](#footnote-ref-60)
61. **Цит. по кн.: Гьельт Эдв. Указ. соч., с. 101.** [↑](#footnote-ref-61)
62. **Адольф Вильгельм Герман Кольбе (1818—1884) был учеником Ф. Вё­лера. С 1842 г. был ассистентом у Р. Бунзена, а с 1845 г. вел исследования в Лондоне по взрывным свойствам смесей газов для каменноугольной про­мышленности. Вернувшись в 1847 г. в Германию, он некоторое время зани­мался научно-литературной деятельностью, а с 1851 г.-занял кафедру как преемник Р. Бунзена в Гейдельберге. В 1865 г. перешел в Лейпцигский уни­верситет и руководил здесь занятиями студентов и практикантов.** [↑](#footnote-ref-62)
63. **Эдуард Франкланд (1825—1899) начал деятельность помощником апте­каря. Более основательно он изучал химию в Лондоне (Музей экономической геологии) под руководством Л. Плайфера. Вместе с А. Кольбе перешел в лабораторию Бунзена в Марбурге. Возвратившись в Англию, был учителем, а затем профессором, в Манчестере. С 1857 г. стал преемником А. Гофмана в Варфоломеевском госпитале и в Горной школе, где работал до 1885 г.** [↑](#footnote-ref-63)
64. **Цит. по кн.: Гьельт 3 д в. Указ. соч., с. 134.** [↑](#footnote-ref-64)
65. **Frankl and Е. On a new series of organic bodies, containing metals. Phil. Transations of the Royal Soc., p. 142, 440, 1852.** [↑](#footnote-ref-65)
66. **Термин «валентность» предложил в 1868 г. К. Г. Вихельгауз (1842— 1927). Наряду с этим были распространены термины «атомность» (Э. Франк­ланд) , «емкость насыщения» (Э. Ф ранкланд), «значность и степень замести- мости» (У. Одлинг) и др.** [↑](#footnote-ref-66)
67. **Кекуле А. Столетие теории химического строения. Сборник. М., 1961, с. 26.** [↑](#footnote-ref-67)
68. **Мейер Э. История химии. Спб., 1899, с. 271.** [↑](#footnote-ref-68)
69. **Кйрл Вельтциен (1813—1870) родился в Петербурге; был профессором и директором Политехнического института в Карлсруэ.** [↑](#footnote-ref-69)
70. **Н. Н. Зинин, А П Бородин, Т. Лесинский, Д. И. Менделеев, Я. Натан­сон, В. Савич и Л. Н. Шишков.** [↑](#footnote-ref-70)
71. **Цит. по кн.: Младенцев М. Н., Тищенко В. Е. Д. И. Менделеев, его жіізнь н деятельность, т. 1. Л., 1938, с. 256.** [↑](#footnote-ref-71)
72. **Цит. по кн.: Младенцев М.Н., Т ищенко В.Е.Д.И. Менделеев, его жизнь и творчество. Т. 1. Л., 1938 ,с .256 .** [↑](#footnote-ref-72)
73. **Цит. по кн.: Арбузов А. Е. Краткий очерк развития органической химии в России. М.-—Л., 1948, с. 62.** [↑](#footnote-ref-73)
74. **См.: Купер А. О новой химической теории. — В сб.: Столетие теории химического строения. М., 1961, с. 31.** [↑](#footnote-ref-74)
75. **Столетие теории химического строения. Сборник. М., 1961, с. 46.** [↑](#footnote-ref-75)
76. **Там же, с. 49.** [↑](#footnote-ref-76)
77. **Иозеф Лошмадт (1821—1895) — профессор физики в Вене. Он широко' известен своим расчетом числа молекул газа, содержащихся в 1 см3 газа (число Лошмидта).** [↑](#footnote-ref-77)
78. **Zeitschrift fiir Chemie und Pharmazie.** [↑](#footnote-ref-78)
79. **Карл Шорлеммер (1834—1892) получил образование в Гейдельберге и Гиссене, где слушал курс истории химии Г. Коппа. С 1874 г. — профессор химии в Манчестере. К. Шорлеммеру принадлежат многочисленные исследо-** [↑](#footnote-ref-79)
80. **Марковников В. В. Избранные труды. Серия «Классики науки». М., 1955, с. 249.** [↑](#footnote-ref-80)
81. **Карл Теодор Либерман (1842—1914) — ученик Р. Бунзена, работал в лаборатории А. Байера вместе с К. Гребе. С 1873 по 1914 г. был профессором в Технологическом институте и в Высшей технической школе в Берлине. Сов­местно с К. Гребе в 1869 г. установил строение ализарина, а в дальнейшем изучал процессы восстановления антрахинона и его производных.** [↑](#footnote-ref-81)
82. **Луи Пастер (1822—1895) в 1843 г. поступил в Нормальную школу в Париже, где слушал лекции А. Балара, а также и Ж. Дюма (в Сорбонне). Некоторое время он был ассистентом у А. Балара. По окончании Нормаль-** [↑](#footnote-ref-82)
83. **Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа (1820—1886) — французский химик, профессор Парижской горной школы.** [↑](#footnote-ref-83)
84. **Джон Александр Рейна Ньюлэндс (1837—1898) — химик-аналитик,** с **1864 г. работал в частной лаборатории, а в 1868 г. перешел на работу в сахар­ную промышленность.** [↑](#footnote-ref-84)
85. **Юлиус Лотар Мейер (1830—1895) — доктор медицины. Работал в ла­бораториях Р. Бунзена и Ф. Неймана, в 1858 г. — доктор философии. С 1863 г. был профессором в Карлсруэ, а с 1876 г. — в Тюбингене.** [↑](#footnote-ref-85)
86. **Менделеев Д. И. Периодический закон. М1958, с. 30 —31 .** [↑](#footnote-ref-86)
87. **Эка** **— по санскритски означает один, в данном случае — прим (т. е. бор-прим и т. д.).** [↑](#footnote-ref-87)
88. **Поль Эмиль Франсуа Лекок де Буабодран** **(1838—1912) родился на юге Франции, где его отец владел винным заводом. Химию изучал самостоятельно. Получил хорошую экспериментальную подготовку в лаборатории А. Вюрца. После этого организовал при своем винном заводе химическую лабораторию, где вел исследования по химии редкоземельных элементов. П. Буабодрану принадлежит главное участие в открытии самария, европия и диспрозия.** [↑](#footnote-ref-88)
89. Майкл Фарадей (1791—1867) — сын кузнеца, с 13 лет работал учени­ком переплетчика. Элементарные сведения по естествознанию приобрел путем самообразования. С этой же целью он посещал публичные лекции Г. Дэви в Королевском институте и стал препаратором у Г. Дэви. Будучи талантливым исследователем , он вскоре выдвинулся . В 1821 г . начал выпускать свои сооб - щения (серии по электричеству). В 1824 г. — член Королевского общества, а в следующем году — заведующий лабораторией в Королевском институте. В 1823—1824 гг. получил жидкий хлор. В 1825 г. выделил из светильного газа бензол и изобутилен. Но, конечно, наибольшее значение имели его исследова­ния по электричеству. [↑](#footnote-ref-89)
90. Герман Копп (1817—1892) был преемником Ю. Либиха в Гиссене, затем профессором химии в Гейдельберге. Помимо экспериментальных исследований, известен своими историко-химическими сочинениями. [↑](#footnote-ref-90)
91. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799—1864) — инженер и физик. В 1820— 1830 гг. был преподавателем в Институте инженеров путей сообщения в Пе­тербурге, а позднее утвержден профессором школы шоссе и дорог в Париже. [↑](#footnote-ref-91)
92. Даниил Бернулли (1700—1782) — медик, математик и механик. С 1725 по 1733 г. работал в Петербургской академии наук в качестве члена академии, в дальнейшем был ее почетным членом. В 1838 г. в Петербурге была опубли­кована его известная книга «Гидродинамика». [↑](#footnote-ref-92)
93. Джемс Прескотт Джоуль (1818—1889) — пивовар и физик-любитель. Опубликовал ряд работ и среди них книгу «Некоторые замечания о теплоте и строении упругих жидкостей» (1851). [↑](#footnote-ref-93)
94. \* И. Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837—1923) — физик, профессор Амстер­дамского университета. Уравнение состояния опубликовано им в дипломной работе «О непрерывности газообразного и жидкого состояния» (1871). [↑](#footnote-ref-94)
95. От греческого слова еѵтрбяіа — уловка, увертка. [↑](#footnote-ref-95)
96. Август Фридрих Горстман (1842—1929) был почетным профессором тео­ретической химии в Гейдельбергском университете. [↑](#footnote-ref-96)
97. Анри Луи ле Шателье (1850—1936) — профессор в Париже. Известен металлургическими исследованиями. Принцип смещения химического равно­весия высказал в 1884 г. Ле Шателье принадлежат многочисленные работы по методам исследования сплавов и металлографии. [↑](#footnote-ref-97)
98. Иван Алексеевич Каблуков (1858—1942) по окончании Московского университета (1880) работал в лабораториях В. В. Марковникова и А. М. Бут- лерова< в Петербурге. С 1884 г. — приват-доцент Московского университета После защиты магистерской диссертации (1887) работал некоторое время в лаборатории В. Оствальда в Лейпциге. В 1891 г. защитил докторскую диссер­тацию. Занимался вместе с В. Ф. Лугининым термохимическими исследова­ниями (1893). С 1899 г. — профессор Московского сельскохозяйственного ин­ститута (ныне Московская сельскохозяйственная академия им. К- А. Тими­рязева). В 1903 г. избран профессором Московского университета, где прочи­тал первый курс физической химии. С 1915 по 1933 г. заведовал термической лабораторией В. Ф. Лугинина. С 1932 г. — почетный академик АН СССР. И. А. Каблуков написал несколько учебников и книг по физической и неорга­нической химии. Он был активным общественным деятелем. [↑](#footnote-ref-98)
99. Като Максимилиан Гульдберг (1836—1902) — профессор математики в Военной академии в Осло, а затем профессор математики в университете Осло (тогда — Христиания). [↑](#footnote-ref-99)
100. Петер Вааге (1833—1900) был с 1862 г. профессором химии в универ­ситете Осло. [↑](#footnote-ref-100)
101. Цит. по кн.: Шваб Г. М. Катализ с точки зрения химической кине­тики. Л., 1934, с. 6. [↑](#footnote-ref-101)
102. Илья Григорьевич Борщев (1833—1878) — ботаник и химик. Работая в Казанском университете, занимался ботанической географией Средней Азии. С 1868 г. был профессором Киевского университета. [↑](#footnote-ref-102)
103. Шорлеммер К. Возникновение и развитие органической химии. М., 1937, с. 221. [↑](#footnote-ref-103)
104. Отто Николай Витт (1853—1915) родился в Петербурге, где он полу­чил образование и работал в промышленности. С 1891 г. стал профессором Высшей технической школы в Берлине. О. Витт — автор хромофорной теория [↑](#footnote-ref-104)
105. Карл Гребе (1841—1927) по окончании Гейдельбергского университета фыл лекционным ассистентом у Р. Бунзена, а с 1865 г. работал в лаборатории

     А. Байера в Берлине. В дальнейшем занимал кафедру химии в Кенигсберге, а затем в Женеве. Его исследования относятся к области ароматических соединений. Он установил структуры хинона, изучал производные антрацена и фенантрена. Ему принадлежат открытия в области химии красителей. [↑](#footnote-ref-105)
106. Карл Теодор Либерман (1842—1914) — ученик Р. Бунзена Работал в лаборатории А. Байера вместе с К. Гребе. В дальнейшем был профессором Берлинской высшей технической школы. Его работы относятся к области син­теза красителей. Он синтезировал дигидрооксиантрахинон, изучил восстанов­ление антрахинона. [↑](#footnote-ref-106)
107. Синтез индиго был осуществлен А. Байером еще в 1870 г., но в то время, нндол мог быть получен только из природного индиго . [↑](#footnote-ref-107)
108. Джон Уильям Рэлей (1842—1919)— видный английский физик до по­лучения титула лорда носил фамилию Стретт. После смерти К. Максвелла в 1879 г. заместил его на посту профессора и директора Кавендишской лабо­ратории. С 1887 г. — профессор Королевского института в Лондоне. Член Королевского общества с 1873 г., его работы относятся к различным областям физики. [↑](#footnote-ref-108)
109. Уильям Крукс (1832—1919) по окончании Химического колледжа в Лон­доне работал ассистентом, а затем профессором химии в Честере. Член Коро­левского общества (с 1863) и его президент (1913—1915). Известны его ра­боты по прохождению электрического тока через разреженные газы. Он из­учал также спектры редкоземельных элементов и работал в области радио­химии. [↑](#footnote-ref-109)
110. Юхан Гадолин (1760—1852) был профессором химии в Або (Фин­ляндия) . [↑](#footnote-ref-110)
111. Карл Густав Мосандер (1787—1858) — один из учеников Я. Берцелиуса. Получив в 1825 г. степень магистра хирургии, был смотрителем минералогиче­ского кабинета Шведской академии наук. Впоследствии заменил Я. Берце­лиуса на посту профессора химии и минералогии в Каролинском институте. [↑](#footnote-ref-111)
112. Карл Ауэр фон Вельсбах (1858—1929) — профессор Венского универ­ситета, изобрел лампы с горелкой Ауэра. [↑](#footnote-ref-112)
113. Жорж Урбан (1872—1938) — профессор .Парижского университета. [↑](#footnote-ref-113)
114. Жан Сэрве Стас (1813—1891) — медик по образованию, работал у Ж. Дюма, изучая органические кислоты, альдегиды и сложные эфиры. Принял участие в разработке теории типов. Затем в течение двадцати пяти лет был учителем военной школы в Брюсселе, где и вы полнил большую часть исследо­ваний по атомным массам. Принужденный из-за болезни горла уйти в отстав­ку, Ж. Стас был комиссаром монетного двора и работал в своей частной лабо­ратории. [↑](#footnote-ref-114)
115. Stas S. Bull. Acad. Roy. Belg. 1860. 10 p. 208. [↑](#footnote-ref-115)
116. **См.: Меншуткин Н. Очерк развития химических воззрений. Спб., 1888.** [↑](#footnote-ref-116)
117. **Егор Егорович Вагнер (1849—1903) по окончании Казанского универси­тета работал в лаборатории А. М. Зайцева, затем в Петербурге у А. М.^ Бут­лерова и Н. А. Меншуткина. С 1882 г. — профессор Ново-Александрийской; сельскохозяйственной академии, а с 1886 г. — Варшавского университета и Политехнического института. Главным направлением исследований было окис­ление органических соединений, содержащих кратные связи. Он установил' строение ряда терпенов, доказав их непредельный характер, а также опреде­лил строение а-пинена — важнейшей составной части скипидаров (сосновых).** [↑](#footnote-ref-117)
118. **Мария Склодовская-Кюри (1867—1934) родилась в Варшаве в семье учи­теля. По окончании гимназии, не имея возможности получить высшее образо­вание на родине, она отправилась в Париж, где в 1891 г, поступила в универ­ситет. С 1893 г. работала препаратором в лаборатории Габриэля Липпмана (1845—1921) в контакте с молодым физиком П. Кюри и выполнила исследова­ние магнитных свойств сталей. В 1895 г. она вышла замуж за П. Кюри.** [↑](#footnote-ref-118)
119. **Независимо этот факт был установлен Г. К. Шмидтом в Германии.** [↑](#footnote-ref-119)
120. Эрнест Резерфорд '1871—>1937) — уроженец Новой Зеландии. По окон­чании университета он некоторое время работал в Кэмбридже у Дж. Дж. Том­сона. С 1897 по 1907 г. был профессором университета в Монреале (Канада), затем занял кафедру физики в Манчестере (Англия), а с 1919 г. стал дирек­тором Кавендишевской лаборатории в Кембридже, основал крупную школу физиков, в числе его учеников — Дж. Чэдвик, Г. Мозли, Н. Бор, Г. Гейгер,

     П. Л. Капица, Ю. Б. Харитон и др. [↑](#footnote-ref-120)
121. Фредерик Содди (1877—1956) — крупный радиохимик. По окончании Оксфордского университета работал у Э. Резерфорда в Канаде, а с 1903 по

     1904 г. — у В. Рамзая. Был в дальнейшем профессором ряда английских уни­верситетов. [↑](#footnote-ref-121)
122. Генри Мозли (1887—1915) по окончании Оксфордского университета в 1910 г. работал в лаборатории Э. Резерфорда в Манчестере. В начале первой мировой войны был мобилизован в английскую армию и погиб в Галлиполи. [↑](#footnote-ref-122)
123. Нильс Бор (1886—1962) окончил Копенгагенский университет и некото­ [↑](#footnote-ref-123)
124. рое время работал во йасти теоретиче­ской физики и над методами опредет. е- ния поверхностного натяжения Б 1911 г он стажировался в лаборатории Дж. Дж. Томсона в Кембридже, где позна­комился с Резерфордом и с 1914 г. стал его сотрудником в Манчестере С 196 г. — профессор теоретической физики в Копенгагене, где основал И нститут теоретической физики. Во время второй мировой войны, в 1943 г., он был тайно эвакуирован из Копенга­гена в США, где пробыл до конца вой­ны, приняв участие в исследованиях, связанных с конструированием атомной бомбы. [↑](#footnote-ref-124)
125. При изображении формул комплексных соединений комплекс, состав­ляющий внутреннюю координационную сферу, изображается в квадратных [↑](#footnote-ref-125)
126. Альфред Вернер (1866—1919) по окончании Политехнической школы в Цюрихе (1839) работал в лабораториях Г. Лунге (1839—1923), А. Ганча (1857—1935) и Ф. Н. Тредвела (1857—1918). В 1890 г. защитил докторскую [↑](#footnote-ref-126)
127. От латинских слов cis — по эту (одну) сторону, trans — по ту (дру­гую) сторону. [↑](#footnote-ref-127)
128. Альфред Шток (1676—1946) ученик А. Муассана в Париже.

     С 1900 г. был профессором в Берлине, є 1909 г. — профессором Высшей тех­нической школы в Бреслау, а с 1916 г. — в Берлине. С 1926 г. рабо­тал в приватной лаборатории. Его выдающиеся исследования были по­священы гидридам бора, кремния и фосфора и различным соединениям гидридов. [↑](#footnote-ref-128)
129. **Наиболее электроотрицательными, согласно Л. Полингу, являются фтор и кислород, а наименее электроотрицательным — цезий. Теория электроотри­цательности, таким образом, близка к представлениям Берцелиуса.** [↑](#footnote-ref-129)
130. **Роберт Робинзон (1886—1974), получив степень доктора в Манчестере в 1910 г., был в 1912—1915 гг. профессором органической химии в университете Сиднея в Австралии. По возвращении в Англию он работал в нескольких уни­верситетах и с 1929 г. стал профессором в Оксфорде. Он исследовал струк­туры ряда растительных красителей и алкалоидов, разработал и осуществил синтезы природных растительных веществ, в частности морфина и других алка­лоидов. Занимался** и **некоторыми вопросами теории.** [↑](#footnote-ref-130)
131. **Огюст Виктор Гриньяр (1871—1935) по образованию математик, рабо­тал с конца XIX в. у Ф. Барбье (1848—1922) в Лионе. Ф. Барбье в то время занимался изучением метода синтеза, применявшегося С. Н. Реформатским (с диметилцинком), он предложил добавлять в реакционную смесь галогеннды металлов. С 1898 г. он по предложению О. Барбье начал исследование по при­менению в синтезах магнийорганических соединении. В дальнейшем он работал в различных университетах Франции.** [↑](#footnote-ref-131)
132. **Джильберт Ньютон Льюис (1875—1946) — ученик Т. В. Ричардса.** [↑](#footnote-ref-132)
133. **ский университет в Беркли, где с 1912 г. стал профессором. Его исследования относятся к различным областям физической химии, особенно термодинамике, электрохимии.** [↑](#footnote-ref-133)
134. **Макс Боденштейн (1871—1942). — ученик В. Майера, был профессором химии в Технической школе в Ганновере (с 1908) и затем профессором физи­ческой химии в Берлине (с 1923).** [↑](#footnote-ref-134)
135. **Ленин В. И. Поли. собр. соч., т. 27, с. 312.** [↑](#footnote-ref-135)
136. **новлением промышленного потенциала Германии.** [↑](#footnote-ref-136)
137. **на фронте отравляющих веществ. После войны активно работал над восста­** [↑](#footnote-ref-137)
138. **В 1901 г. В. Оствальд обратился к руководству Баденской анилиновой фабрики с предложением запатентовать способ окисления аммиака на платине. Но специалисты фабрики указали ему, что этот способ был подробно описан еще в 1838 г. французским химиком и промышленником Фр. Кульманом (1803—1881), и на этом основании В. Оствальду было отказано в выдаче патента.** [↑](#footnote-ref-138)
139. **Лев Александрович Чугаев (1873—1922) был с 1904 по 1908 г. профес­сором Московского высшего технического училища. С 1908 г. — заведующий кафедрой неорганическом химии Петербургского университета. Первый период деятельности его был посвящен органической химии. В дальнейшем он зани­мался главным образом комплексными соединениями , а также аналитической химией. Ему принадлежит, в частности, открытие дпметилглиоксима — ре­агента на ионы двухвалентного никеля (1905). Он основатель советской школы химиков в области исследования комплексных соединений.** [↑](#footnote-ref-139)
140. **Иван Николаевич Назаров (1906—1957). По окончании Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева вел исследования в лабо­ратории А. Е. Фаворского в Институте органической химии Академии наук. С 1946 г. — профессор Института тонкой химической технологии. Важнейшие исследования посвящены химии ацетилена и его производных (винилацетиле- на). Он осуществил синтезы винилэтилкарбинолов и других соединений, на их основе синтезировал гетероциклические кетоны Получил известное обезболи­вающее средство — промдол .Синтезировал ряд карбиноиэвых ктеев .** [↑](#footnote-ref-140)
141. **Вячеслав Евгеньевич Тищенко (1861—1941) работал с 1882 г. в лабора­тории А. М. Бутлерова и был лекционным ассистентом Д. И. Менделеева. Исследовал превращения альдегидов, в частности их конденсацию. В дальней­шем, в советские годы, уделял основное внимание практически важной проб­леме — добыче живицы подсочкой хвойных деревьев и изучал свойства кани­фоли и скипидаров. Был одним из активных деятелей Русского физико-химиче­ского общества. Ему принадлежит также заслуга первого биографа Д. И. Мен­делеева.** [↑](#footnote-ref-141)
142. **Н. Я. Демьянов (1861 —1938) с 1886 г. начал работать в Петровской** [↑](#footnote-ref-142)
143. **сельскохозяйственной академии, где с Ш94 г. и до конца жизни был профессо-** [↑](#footnote-ref-143)