

О.Н. Зефирова

КРАТКИЙ КУРС
ИСТОРИИ И МЕТОДОЛОГИИ
ХИМИИ



АНАБАСИС

**ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ
БЕСПЛАТНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР**

**СЕРИЯ
«ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ НАУКИ»**

серия
ИМН

Редколлегия серии: *Лебедев С.А., проф., д.филос.н. (предс.)*
Ватлина Л.П., доц., к.х.н.;
Каталымов А.В., проф., д.т.н.;
Казиев Г.З., проф., д.х.н.;
Котов В.Ю., проф., д.х.н.;
Метлов В.И., проф., д.филос.н.;
Мошкин А.Г., к. ф.- м.н.;
Тонконогов Б.П., доц., к.х.н.;
Трофимова О.В., доц., к.б.н.;
Фалько В.И., доц., к. филос.н.;
Цветкова Л.Е., проф., к. ф.- м.н.;
Шеввердяев О.Н., проф., д.т.н.;
Шестова Т.Л., к.и.н. (отв. секретарь)

О.Н. Зефирова

КРАТКИЙ КУРС ИСТОРИИ И МЕТОДОЛОГИИ ХИМИИ

Под редакцией акад. В.В. Лунина

Допущено
учебно-методическим советом по химии
учебно-методического объединения
по классическому университетскому образованию
Министерства образования Российской Федерации



Москва
2007

УДК 54 (091+075.8)

ББК 2.24г+2.24я73

Рецензенты: *Зык Н.В.* проф., д.х.н., зам. зав. кафедрой органической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова;
Зайцев С.Ю. проф., д.х.н., зав. кафедрой органической и биологической химии МГА ВМиБ им. К.И.Скрябина

Отв. редактор к.ист.н. Шестова Т.Л.

Зефирова О.Н.

Краткий курс истории и методологии химии. Под ред.
акад. Лунина В.В. – М.: Анабасис, 2007. – 140 с.

ISBN 5–91126–004–2

В пособии изложены основные аспекты курса «История и методология химии», читаемого автором на химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова. Курс рассматривает развитие химических знаний с древнейших времен до наших дней. Особое внимание автор уделяет развитию химической теории – от античного элементаризма до современных учений о веществе.

В книге нашли отражение важнейшие события в истории химии, рассмотрен вклад крупнейших мыслителей в формирование основных научных понятий и концепций, обозначены наиболее значимые труды, отмечены главные достижения в различных областях современной химии.

Издание снабжено предметным и расширенным именовым указателями, библиографией, иллюстрациями и схемами.

Предназначено для преподавателей, студентов, аспирантов химических факультетов ВУЗов.

© Зефирова О.Н., 2007

© Простор, 2007

© Анабасис, 2007

Научная библиотека МГУ



40001339

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА МГУ

2

Предисловие редактора

Историко-химические курсы читаются в Московском университете уже более ста лет. Можно с уверенностью сказать, что интерес к этой области науки характерен для большинства ученых и преподавателей химического факультета МГУ.

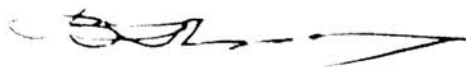
Курс истории и методологии химии завершает химическое образование в университетах и является своеобразным итогом этого образования. Без знания истории химии формирование специалиста-химика не может быть полноценным, поскольку эта дисциплина существенно расширяет кругозор исследователя и способствует формированию его профессионального мировоззрения.

В настоящее время химия стала фундаментальной частью естествознания и глубоко проникла в повседневную жизнь каждого человека. Глобальный прогресс химии – это результат деятельности многих поколений ученых и мыслителей. Благодаря их труду и таланту открывались новые вещества, изучались неизвестные реакции и явления. Многие из этих открытий стали плодом долгого и трудного поиска. Перелистывая страницы истории химической науки, невозможно не выразить восхищения нашими великими предшественниками, преданно и плодотворно отдававшими свой талант на благо познания природы.

Я надеюсь, что настоящее издание позволит ощутить важность изучения истории и методологии химии и будет полезным для студентов и аспирантов химических факультетов классических университетов России.

*Декан химического факультета Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова,*

академик Валерий Васильевич Лунин



Предисловие автора

В последние пятьдесят лет появилось довольно много отечественных (или переведенных на русский язык) изданий по истории и методологии химии. С моей точки зрения, наиболее интересным из них является четырехтомная монография «Всеобщая история химии» (1983 – 1992), большинство глав которой написано профессионалами, а детальность и нестандартность оценки в изложении некоторых исторических событий вызывает искреннее восхищение. Однако, за восемь лет моей работы у профессора П.М. Зоркого – основного лектора по истории и методологии химии на химфаке МГУ в 1989 – 2004 гг. – я практически не встречала студентов, которые читали бы упомянутый четырехтомник. Очевидно, что на это просто нет времени. Поэтому, взявшись за написание данного пособия, я попыталась кратко изложить основные факты в истории развития химии, в большинстве случаев трактуя их так же, как и некоторые авторы «Всеобщей истории химии» – философы В.И. Кузнецов, В.П. Визгин, В.Л. Рабинович, а также наиболее авторитетный современный историк химии в нашей стране – профессор Санкт-Петербургского государственного университета И.С. Дмитриев.

Следует отметить, что в данном – очень кратком – курсе упомянуты только наиболее значимые и интересные в методологическом отношении идеи, теории и открытия. Некоторые биографические сведения об ученых приведены в указателе, составленном совместно с сотрудницей кафедры физической химии химфака МГУ Ириной Евгеньевной Лубниной. Библиография, использованная при написании данного пособия, включает в себя около тридцати книг, которые могут быть дополнительно рекомендованы читателям, интересующимся проблемами истории, методологии и философии химии.

Я искренне благодарю всех оказавших мне помощь и поддержку в написании данной книги, особенно академика Валерия Васильевича Лунина, который любезно согласился ее редактировать. Очень надеюсь, что учебник окажется полезным для студентов, и буду благодарна всем читателям за конструктивные замечания и пожелания в адрес этой книги.

Доцент химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Ольга Николаевна Зефирова

ГЛАВА 1. «Химические» знания в древности

1.1. Химические ремесла

Химия как наука о веществах и их превращениях сформировалась приблизительно к концу XVIII века. Однако с глубокой древности люди в ходе повседневной практической деятельности имели возможность наблюдать и использовать для своих целей различные химические процессы. Древняя «химия», таким образом, представляла собой некоторую совокупность сведений практического характера. В первую очередь эти сведения касались процессов выплавки и обработки металлов.

Выплавка металлов

Первыми металлами, которые начали использоваться человеком, были медь, свинец, золото и серебро. Самые древние медные изделия – булавки, сверла, бусы – были найдены в Западной Азии, их возраст соответствует примерно одиннадцати тысячам лет. Пока среди историков нет единого мнения относительно того, какая медь использовалась в качестве первого металла – самородная или полученная путем плавки окисных руд. Вероятно, в разных районах мира имели место оба пути освоения этого металла.

Наиболее древние свинцовые изделия найдены в Малой Азии и датируются 7 – 6 тысячелетиями до н.э. Поскольку самородки свинца в природе встречаются крайне редко, его изначально получали выплавкой из минерала галенита (PbS).

Самые древние из найденных золотых и серебряных изделий относятся к 5 – 4 тысячелетию до н.э., причем первые изготовлены из самородного золота, содержащего около 20 % примесей других металлов. Полагают, что серебро получали в основном из серебристых свинцовых руд (содержащих заметное количество серебра). В древности широко использовался также сплав золота с серебром (егип. – *азем*, греч. – *электрон*).

Начиная с 3 тысячелетия до н.э. человечеству стало известно олово. Одновременно широкое распространение получил сплав меди с оловом – *бронза*, что явилось началом новой эпохи в развитии человечества, получившей название «бронзовый век». Вероятнее всего, бронзу в древности получали не сплавлением двух металлов, а совместной плавкой медной и оловянной руды (касситерита SnO₂).

Противоречивые точки зрения существуют относительно умения выделять из руды металлическую сурьму в древности. Несмотря на сообщения



Рис. 1. Этрусский металлический сосуд – канопа (VI в. до н.э.)

о находках некоторых изделий из сурьмы, относящихся ко 2 – 1 тысячелетиям до н.э., ряд историков полагает, что процесс выплавки этого металла стал известен лишь в средние века. Отметим, что в древних письменных источниках (папирусах и глиняных табличках) отсутствует специальный знак для обозначения сурьмы.

Эпоха изготовления изделий из железа – «железный век» – наступила намного позже эпохи бронзы. Наиболее ранние образцы обработанного железа, найденные на территории Малой Азии, в Египте и в Месопотамии, изготовлены из «небесного металла» – метеоритного железа, содержащего около 4 – 10 % никеля. Самые древние железные изделия из «земного» – выплавленного из руды – железа датируются примерно 2 тысячелетием до н.э. (широкое распространение подобные предметы получили несколько позже). В древности железо обычно изготавливали в горнах так называемым сыродутным способом с применением древесного угля. Так получали крицы – рыхлые куски железа, которые затем проковывали. Постепенно техника выплавки и обработки железа достигла очень высокого уровня. Например, в IV в. н.э. в Индии из железа, содержащего лишь около 0,3 % примесей, была изготовлена колонна, которая сохранилась до настоящего времени.

Согласно документальным свидетельствам, ртуть стала использоваться позже – к III – II вв. до н.э., хотя есть данные о находках ртути, относящихся к XVI – XV вв. до н.э. Ртуть получали нагреванием киновари (HgS). На рубеже новой эры был разработан способ извлечения золота из руды ртутным методом (из амальгамы путем выпаривания ртути).

По свидетельству дошедших до нас письменных источников, в начале I тысячелетия н.э. широкое распространение получило искусство подделки металлов – изготовления сплавов, похожих на золото, серебро или электрон. Подобные подделки делали обычно на основе меди с самыми разнообразными добавками, в числе которых были олово, ртуть, свинец, окись цинка, мышьяк и др. Тогда же получило распространение изготовление изделий из латуни (сплава меди с цинком).

Изготовление красителей и другие ремесла

Другим важным ремеслом, требовавшим «химических» навыков, было производство *красителей*. И в Месопотамии, и в Египте уже в глубокой древности было развито получение как минеральных красок (сурик, белила, сажа и др.), так и красителей, выделенных из растительных и животных организмов. Например, для окраски в желтый цвет использовали корень куркумы, а известный по меньшей мере со 2 тысячелетия до н.э. красно-малиновый краситель – пурпур – получали из моллюсков. Уже в I тысячелетии до н.э. в Индии из местного растения индигоферы получали знаменитый синий краситель индиго.

Помимо прямого, в древности существовали и протравные способы крашения. Последний предполагал использование специальных закрепляющих краситель веществ – *протрав*, в качестве которых употребляли

алюминиевые квасцы, сульфат и ацетат железа, таниды из плодов и древесины различных растений и пр. К началу н.э. разнообразие природных и минеральных красителей, а также лаков существенно расширилось.

К числу наиболее древних ремесленных производств относится изготовление *стекла и керамики*, в том числе и глазурованной. В состав глазури входила глина, растертая с поваренной солью, а позднее и сода, и окрашивающие добавки окислов металлов. Вероятно, именно смеси для глазуровки керамических изделий послужили исходным материалом для приготовления стекла. Самые древние стеклянные бусины были сделаны в Древнем Египте в середине 3 тысячелетия до н.э., хотя широкое распространение производство стекла (в основном, окрашенного соединениями металлов) получило примерно к XV в. до н.э.



Рис. 2. Сосуд из стекла (Египет, 1400 – 1300 до н.э.)

К древним ремеслам, которые наряду с перечисленными выше, сыграли впоследствии важную роль в развитии экспериментальной химии, следует отнести *фармацию*. Издавна в качестве лекарственных средств использовались, экстракты различных растительных и животных организмов, а также сера, некоторые минералы и металлы.

К достижениям древних химиков-практиков следует отнести изобретенные в Китае способы изготовления *бумаги и фарфора*, а также *пороха*. (Составные части пороха – селитра, сера и уголь – были известны, по-видимому, задолго до нашей эры, однако первые описания его образцов относятся лишь к середине I тысячелетия н.э.).

Итак, в древности были развиты многие ремесленно-химические производства, а круг используемых человечеством веществ был довольно широк. Однако, несмотря на весьма обширные навыки оперирования с веществами, практики, занимавшиеся ремесленными производствами, по-видимому, не задумывались над сущностью производимых ими операций и часто не замечали никакой связи между отдельными процессами.

В древности не существовало понятия об определенных, обладающих неизменными свойствами веществах, а химики-ремесленники обычно отличали одно вещество от другого (и соответственно давали ему обозначение) на основании наблюдаемых различий или сходства внешнего вида (цвета, блеска) и устойчивости веществ. По этим признакам, например, многие сплавы золота принимались за разновидности самого золота, а некоторые минералы, блестящие или окрашенные, принимались за металлы. Одно и то же вещество, полученное разными способами, могло восприниматься как разные вещества. Например, самородную ртуть (*живое серебро*) отличали от искусственной, получаемой из киновари (*гидраргирум*). Эти примеры

показывают, что восприятие эмпирических фактов химиками-практиками в древности происходило лишь на уровне обыденного сознания без попытки осмысления и обобщения приобретенных практических навыков.

1.2. Античные учения о веществе

Деятельность древних ремесленников не заключала в себе никакого теоретического осмысления природы веществ и их превращений. Однако, некоторые сведения о веществах, полученные в результате ремесленной деятельности, попали в «поле размышляющего созерцания» античных философов и в какой-то степени были ими описаны.

Следует сразу же подчеркнуть, что непосредственного знакомства с химическими превращениями древние философы почти не имели, поскольку в древности результаты познания природы путем умозрения считались существенно более достоверными, чем приобретенные через чувственный опыт. Именно поэтому в науках *дедуктивного* плана, например, в математике, древнегреческие философы достигли значительных успехов.

Дедуктивная система научного познания предполагает в качестве исходных ограниченное количество аксиом, постулатов или законов, из которых должны быть получены (в качестве строго доказанных следствий) все прочие утверждения, содержащиеся в данной науке.

Но этот принцип построения учений не соответствовал развитию естественных наук, которые основаны на *индуктивном* познании, т. е. формируют систему понятий и представлений через последовательное обобщение эмпирических фактов.

Индуктивная система научного познания опирается на наблюдения и эксперименты, на основе которых создают обобщения или модели, делающие возможным последующий прогноз (предсказание).

Химия как индуктивная наука начала формироваться только в XVII в., когда, с одной стороны, возник научный эксперимент, а с другой, началось проникновение теоретических обобщений в ремесло (что превратило его в систему химической технологии). В древности же ни прямой, ни обратной связи натурфилософских теорий с практическим ремеслом почти не существовало.

Философы Древней Греции в своем стремлении понять самые общие закономерности мироздания высказали ряд идей относительно скрытой природы вещей, наиболее существенными из которых являются идеи об *элементах* и об *атоме*.

Раннеантичный элементаризм

В ранней греческой философии сформировалось понятие об *элементах (стихии)* – некоей первичной субстанции, которая лежит в основе всего разнообразия окружающего мира. Фактически понятие элемента впервые оформилось в утверждении Фалеса из Ми-

лета (VII – VI вв. до н.э.) о том, что первоначалом, или первостихией¹, из которой возникло все сущее, является вода.

Отметим, что это положение Фалеса стало результатом новой способности человеческого мышления – способности к теоретическому синтезу понятий, которая развилась в рамках донаучных мифологических представлений древних об окружающей действительности. Разумеется, в возникновении этой способности наблюдение также играло важную роль, однако именно размышление являлось непрерывным условием введения *обобщающего понятия*, или *категории*. И именно из размышления над мифическими началами мироздания (а живительная *первовлага* издревле лежала в основе многих космогонических мифов) возникло учение об элементах-стихиях.

Вслед за Фалесом философы Милетской и некоторых других школ называли элементами-стихиями *воздух* (Анаксимен из Милета, VI в. до н.э.), *огонь* (Гераклит из Эфеса, V – IV вв. до н.э.) и иные начала. Проблема многообразия вещей в рамках этих представлений решалась с помощью понятий (категорий) сгущения и разрежения, посредством которых происходят превращения элементов.

В V в. до н.э. Эмпедокл из Агригента высказал идею о неизменности (то есть непревращаемости) первоначал. При этом Эмпедокл придерживался представлений об *ограниченной* (по числу) *множественности* элементов-стихий и относил к ним *огонь, воду, воздух и землю*. Он считал, что из этих начал образованы все вещи, но происходит это образование не в результате взаимопревращения элементов (они неизменны, а значит, не могут превращаться друг в друга), а в результате их способности соединяться или отталкиваться под воздействием двух сил – *любви и вражды*. В

учении Эмпедокла отчетливо выражена мысль о том, что причиной наблюдаемого многообразия вещей является неодинаковое содержание в них каждого из элементов.

Примерно через столетие идеи Эмпедокла претерпели существенную трансформацию в учениях Платона и Аристотеля и в этом виде получили распространение в позднеантичный период и средние века. Однако в XVII в. оригинальная эмпедоклова традиция получила дальнейшее продолжение в виде концепции элементов как предсуществующих составляющих тел.



Рис. 3. Эмпедокл

¹ Греческий термин *στοιχείον* – «стихия» – впервые встречается в трудах Платона. Фалес использовал другие термины, соответствующие «стихии» по сути. Слово «элемент» стало использоваться позже в латинском языке для обозначения греческого слова «стихия».

Возникновение атомизма

В V в. до н.э. возникло новое учение – атомизм, выдвинувшее оригинальную идею о дискретности материи. Основоположниками атомизма считаются Левкипп и его ученик Демокрит из

Абдеры. Демокрит полагал, что все вещи видимого мира состоят из мельчайших неделимых и неизменных частиц – атомов (от греч. *atomos* – неделимый), разделенных пустым пространством. Образование тел, согласно его взглядам, есть результат движения и столкновения атомов и их «сцепления» друг с другом. Разнообразие всех вещей Демокрит объяснял различием числа, формы, величины и порядка составляющих их атомов.

В античное время атомизм встретил серьезные возражения. В первую очередь они касались самой идеи о существовании у тел предела делимости. Оставалось непонятным, почему и где должна существовать грань, за которой становится невозможным дальнейшее дробление вещества.



Рис. 4. Демокрит

Помимо идеи об атомах, критиковались (в частности, Аристотелем) представления Демокрита о том, что превращения тел являются следствием изменения порядка составляющих их атомов. Эти представления опровергало простейшее наблюдение: превращение жидкого тела в твердое при замерзании. Такое превращение происходило «само по себе», без какого-либо перемешивания, а значит, как полагали древние философы, не затрагивало внутреннего порядка атомов.

Наибольшие же возражения получили воззрения Демокрита о неизменности свойств атомов после их соединения друг с другом с образованием нового вещества. Такое представление не позволяло объяснить качественный скачок при формировании новых веществ, т. е. образование из бескачественных атомов и пустого пространства качественно оформленных (обладающих вкусом, цветом и запахом) сложных тел. Положение Демокрита о том, что вкус, запах, цвет, тепло, холод и т.п. существуют только *во мнении*, плохо соответствовало наблюдению и делало всю атомистическую концепцию очень умозрительной.

«Элементы-качества» Аристотеля

В V – IV вв. до н.э. элементаризм получил свое развитие в трудах афинских классиков Платона и Аристотеля. Платон придерживался представления о четырех элементах, но рассматривал *воду, воздух, землю и огонь* как качественно различные и изменчивые формы (состояния) единой, бескачественной и неизменной субстанции (материи). Согласно Платону, единая для всех тел основа – первоматерия – проявляется в разных телах по-разному, оказываясь то *огнем*, то *водой*, то *воздухом*, то *землей*. Например, в горючих телах проявляется воспламеняющая способность первоматерии (т. е. элемент *огонь*), в легких телах проявляется ее

«летучая» компонента (т.е. элемент *воздух*). Элементы в такой трактовке выступали лишь как носители первичных качеств (свойств) вещей¹. Таким образом, в учении Платона понятия Эмпедокла об *элементах-стихиях* как неизменных субстанциях, образующих многообразные тела, трансформировались в изменчивые *элементы-качества*, придающие телам определенные свойства.

Учение Платона было развито Аристотелем. Принимая идею об элементах как формах *единой первичной материи*², которые в разнообразных пропорциях содержатся в телах и придают им определенные свойства (качества), Аристотель считал каждый из элементов носителем двух из четырех свойств (*воду* – носителем холода и влажности, *огонь* – тепла и сухости, *землю* – холода и сухости, *воздух* – тепла и влажности). По Аристотелю, превращение элементов друг в друга является следствием изменения хотя бы одного из качеств, составляющих элемент. Эти взаимопереходы элементов-качеств Аристотель считал обязательным условием превращения одного тела в другое.

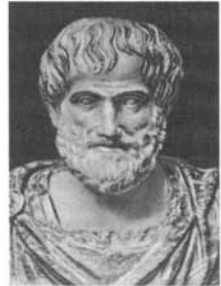


Рис. 5. Аристотель

Следует подчеркнуть, что аристотелевские представления об элементах приводили к фактическому отождествлению предмета с его качествами (свойствами). Соответственно, вывод о наличии того или иного элемента в теле делался на основе оценки чувственно воспринимаемых свойств, которые ассоциировались с элементами (например, горячее тело содержало огонь, текучее – воду и т.п.). Отметим, что подобный критерий присутствия элемента в теле будет характерен для химического мышления вплоть до XVII в.

Понятие миксиса

В своем учении Аристотель выдвинул очень важное и принципиально новое положение относительно причины качественного многообразия тел. Объясняя процесс возникновения новых тел, он ввел понятие *миксиса* – соединения веществ в качественно новое образование.

В этой теории соединение веществ рассматривалось не просто как их механическое смешение (*синтезис*), а как «тело», обладающее новыми, не присущими исходным компонентам, качествами (*миксис*)³. В миксисе исходные тела находились только в возможности (т. е. могли, в принципе,

¹ Определенная «качественность» элементов заметна в трудах многих философов (в том числе и у Эмпедокла), однако Платон абсолютизировал это понятие, практически полностью сведя понятие элемента к понятию качества. Именно Платон ввел сам термин «качество».

² Аристотель полагал, что пространство наполнено материей непрерывно, и, следовательно, нет ни пустоты, ни атомов.

³ Миксис у Аристотеля – это и процесс образования нового однородного соединения, и само соединение.

быть выделены снова). Необходимым условием миксиса Аристотель считал контакт, благодаря которому должно происходить изменение исходных веществ.

Учение о миксисе, казалось, подтверждали многие наблюдения. Действительно, наблюдение показывало, что вещество с одними свойствами способно превращаться в другое вещество с другими свойствами. Но из полученного продукта с помощью определенных операций можно было снова выделить исходное вещество. Представления Аристотеля о миксисе, так же как и другие его воззрения, получили широкое распространение и приобрели большое значение в эллинистический период и в средние века.

Развитие атомизма

Атомистическое учение почти не принималось античными учеными (за исключением представителей школы Демокрита, например, Метродора). Тем не менее, в конце IV – начале III вв. до н.э. атомизм Демокрита получил некоторое развитие в трудах философа и врача Эпикура. Большинство его воззрений дошло до нас благодаря поэме римского поэта-философа Лукреция Кара (I в. до н.э.) «О природе вещей». Лукреций, излагая учение Эпикура, писал об обладающих определенным размером и весом атомах, движущихся в пустоте с одинаковой скоростью. Атомы способны к спонтанному отклонению, что приводит к их соударениям и образованию *агрегатов* (промежуточной стадии между атомом и соединением).

С историко-химической точки зрения наиболее интересным и важным аспектом атомизма Эпикура – Лукреция является попытка объяснения процесса образования сложного тела, обладающего качествами, из бескачественных атомов. По Эпикуру, сложное тело – *консилиум* – это образованная из атомов новая целостность, наделенная ранее отсутствовавшими у его компонентов свойствами вследствие гармонии (согласованности) атомных движений в консилиуме.

Идея консилиума являла собой попытку объединить в одном учении атомистические воззрения с элементаристскими представлениями о миксисе. Несмотря на явную эклектичность получившейся в результате концепции, эта попытка, по мнению большинства историков, являет собой одно из наиболее значительных достижений античной философии.

Следует отметить, что античное мышление с его умозрительным проникновением в строение вещества и причины его превращений принципиально не могло соединить представление об атомах с процессом образования нового химического соединения. Тот факт, что свойства соединения отличны от свойств его компонентов, требовал признания потери атомом при образовании соединения своей индивидуальности, а это вступало в противоречие с идеей о его неизменности и вечности. Так, в течение многих последующих веков элементаристские и атомистические взгляды оказались разобщенными.

В начале н.э. определенную роль в дальнейшем разобщении этих учений стала играть алхимия.

ГЛАВА 2. Химические знания в эпоху средневековья (IV – XVI вв.)

2.1. Алхимия

Период, охватывающий более тысячелетия, начиная примерно с IV в. н.э., характеризуется медленным прогрессом науки. Во взглядах на материю ученые, в основном, придерживались воззрений Аристотеля, труды которого пользовались большим авторитетом. С историко-химической точки зрения интересным явлением, во многом определяющим «химическую» картину мира того времени, является *алхимия* – специфическая область средневековой культуры, которую связывают с попытками осуществления трансмутации – взаимопревращения металлов (главным образом, с целью получения золота).

Большинство историков склоняется к мысли, что зарождение алхимии в первые века нашей эры явилось результатом взаимодействия древнегреческой натурфилософии (в основном, учений Платона, Аристотеля и их последователей) с практическими знаниями древних ремесленников-египтян¹.

Под влиянием взглядов Аристотеля об общей основе всех тел и их различии в соотношении составляющих *элементов-качеств* сформировалось убеждение в возможности путем взаимопревращения элементов-качеств изменить это соотношение (и соответственно, превратить одно вещество в другое). Известные в то время практические факты подтверждали подобное убеждение. Так, изменения, которым подвергаются твердость, вязкость, цвет и другие свойства веществ (например, металлов) под влиянием многочисленных химических агентов, воспринимались как подтверждение превращения этих веществ и способствовали укреплению идеи об их общей сущности. «Металлы сходствуют в эссенции; они различаются только своей формой», – отмечено в сочинениях крупнейшего средневекового ученого, философа и богослова Альберта Великого.

Одним из важных представлений античных философов было представление о степени совершенства объектов окружающего мира; считалось, что каждый объект может существовать только в процессе бесконечного само-



Рис. 6. Алхимический перегонный аппарат (средневековая гравюра)

¹ Зародившись в Александрии, алхимические навыки затем распространились в Сирии и у арабов (захвативших Александрию в 642 г.), а впоследствии перешли в Европу, где получили широкое распространение примерно к XII – XIII столетиям.

совершенствания. Комбинация этих воззрений со взглядами Аристотеля, уподоблявшего металлы растениям за их свойство возникать из земли под действием холодных и влажных паров¹, трансформировалась в алхимическом мышлении в идею о способности металлов развиваться в глубине земли, подвергаясь целому ряду переходов от менее совершенного состояния к более совершенному. (Состояние совершенства характеризовалось, главным образом, способностью металла быть устойчивым к влиянию внешних сред). По убеждениям алхимиков природа в своем стремлении к совершенству должна постоянно производить золото, но случайное стечение неблагоприятных обстоятельств приводит к образованию «несовершенных» металлов. Подобные идеи, по-видимому, опирались не только на воззрения философов, но и на тот факт, что в земле рядом с чистым металлом обычно встречаются его соединения, из которых чистый металл может быть извлечен. Это приводило к мысли, что соединения, в которых находится данный металл, есть как бы последовательные стадии его усовершенствования.

Своеобразное «смещение» философских идей и химических знаний ремесленников в алхимическом мировоззрении привело (примерно в VIII в.) к интересному в методологическом плане изменению – преобразованию аристотелевских *элементов-качеств* в алхимические *элементы-принципы*. Такими элементами-принципами стали считать *серу* и *ртуть*. К XIII в. широко распространилось представление о том, что первичная материя состоит из *серы* и *ртути*, но не одноименных веществ, а *качественных принципов* (т. е. носителей определенных свойств, которые они придают телам). При этом сера обычно связывалась с таким свойством, как горючесть, а ртуть олицетворяла собой летучее начало. Соотношение серы и ртути определяло индивидуальность каждого вещества, в том числе и металла. Таких представлений, высказанных еще в VIII в. арабским алхимиком Джабиром (Гербером), придерживались знаменитые европейские алхимики XIII в. Альберт Великий, Роджер Бэкон, Арнольд из Виллановы, Раймонд Луллий и ряд ученых более позднего времени.

Неожиданность входящих в состав тел элементов-принципов ртути и серы одноименным веществам многократно подчеркивалась в средневековых сочинениях, предостерегающих не путать эти две сущности и не отождествлять «высокий первопринцип с черною богемскою рудой». Однако, само преобразование философской категории *элемент-качество* в эле-

¹При этом Аристотель (вслед за Платоном) относил металлы к минеральному царству (и считал их состоящими из воды и примеси земли, которая становится видимой при ржавлении, золото же не содержит этой примеси). Такая двойственность восприятия металла показывает, что философы античного периода иногда не осознавали существенных различий между органической (живой) и неорганической природой.

мент-принцип, а также оперирование очень многих алхимиков именно с соединениями ртути и серы свидетельствуют о том, что иногда элементы-принципы неосознанно воспринимались и как элементы-вещества. Этот факт, как полагают философы, отражает специфическую особенность алхимического мировоззрения, фактически принимавшего двойную сущность элемента: умозрительную и вещественную. В преобразовании аристотелевских *элементов-качеств* в алхимические *элементы-принципы* намetilось, пусть совсем незначительное, но, тем не менее, заметное смещение акцента с очень абстрактных философских понятий о веществе в понятия, более подходящие для практических химических операций.

Проблема трансмутации

С позиций представлений об элементах-принципах трансмутация металлов (имеющих, как полагали, общую *ртуть-серную* сущность и различающихся соотношением этих компонентов) означала придание неблагородным металлам некоего определенного, соответствующего золоту соотношения ртутного и серного начал. Восприятие металлов как по сути одного металла (золота) различной степени совершенства приводило к мысли о возможности придать совершенство любому металлу с помощью алхимического искусства, в частности, воздействуя на этот металл особым веществом – «философским камнем».

Идею об этом чудодейственном посреднике, способном корректировать ртуть-серную пропорцию в металлах и образовывать золото, несомненно, подпитывали такие практические наблюдения, как резкое изменение окраски и свойств металла при введении малых добавок, окрашивание стеклянной массы при добавлении небольших количеств различных солей и т.п. Интересно, что в XV в. в алхимических концепциях вещества появился третий элемент-принцип – *соль*. Этот элемент изначально рассматривался как посредник в соединении ртути и серы (его введение обычно приписывается немецкому монаху XV в. Василию Валентину, хотя, по некоторым данным, оно упоминалось уже в трудах багдадского врача и философа IX – X вв. ар-Рази), а в начале XVI в. немецкий врач Парацельс в своих трудах обозначил *соль* уже как равноценное третье начало.

По мнению многих историков химии, приверженность идее трансмутации сыграла определенную роль в непопулярности атомистических воззрений в средние века, поскольку идея о неизменности атомов исключала возможность алхимической трансмутации. Атомистические концепции практически не упоминались в средневековых сочинениях, а иногда, как отличные от поддерживаемого церковью учения Аристотеля, даже преследовались. Например, в середине XIV в. Никола д’Отрекур, высказывавший в своих сочинениях идеи об атомах как основе явлений природы, был вынужден под давлением церкви публично отказаться от этих взглядов.

Специфика алхимического предписания

Теория трансмутации находила свое воплощение в соответствующей алхимической практике: попытках получить из одного металла другой при помощи химических манипуляций. При этом для «улучшения» состава металлов употреблялись различные способы: обжиг, растворение, перегонка, сублимация и пр. Но осуществление процесса трансмутации предполагало не только «ручную работу» – проведение химических превращений, но и одновременное «священнодействие», отводившее видную роль мистической процедуре. Такая недостаточность только химической манипуляции и необходимость «вмешательства силы, стоящей выше человека», объясняется как двойственной сущностью самой алхимии, так и практической трудностью проведения химических процедур в то время. (Проведение реакций осложняли, например, невысокая чистота и однородность исходных материалов, несовершенство средств для регулирования температуры реакции и т.п.).



Рис.7. Фрагмент алхимического трактата

Взгляд на трансмутацию металлов как на процесс двойственной природы (рациональный и мистический) проявлялся в характерном для алхимических предписаний придании большого значения молитвам, заклинаниям, астрологическим факторам (например, фазам луны)¹, т. е. чисто внешним, случайным обстоятельствам. Характерным было и неясное изложение алхимических рецептов, допускавшее множественность трактовок. В этих рецептах известные вещества часто назывались придуманными словами, а общепринятые термины давались в ином значении. Следует отметить, что перевод алхимических предписаний на язык химических формул весьма условен, так как средневековые символы принципиально

не тождественны современным химическим обозначениям.

Таким образом, с одной стороны, алхимический рецепт, содержащий точное описание практических технокимических приемов, отличался от чисто теоретического философского рассуждения (например, о составе белых костей – 50% огня, 25% земли, 12.5% воды и 12.5% воздуха, по Эмпедоклу). С другой стороны, «мистическая» составляющая алхимического рецепта, которая обуславливала уникальность и, соответственно, возможную невозпроизводимость каждой операции, отличала его и от конкретно, однозначно воспроизводимого ремесленного предписания.

¹ Мысль о связи между «земной» и «небесной» материей была очень распространена в средневековой астрологии. Каждому металлу соответствовало небесное тело: золоту – Солнце, серебру – Луна, меди – Венера, железу – Марс, олову – Юпитер, свинцу – Сатурн, ртути – Меркурий.

В XIII и XIV вв. занятие алхимией нашло себе многих приверженцев, что способствовало некоторому расширению круга сведений о свойствах и превращениях различных веществ. Так, в XIII-XVI вв. были описаны соединения мышьяка (Альберт Великий); изучено горение в закрытых сосудах (Роджер Бэкон); описан углекислый аммоний и сернистые соединения ртути (Раймонд Луллий); найден способ получения «эфирного масла» (Арнольд из Виллановы); изучено действие соляной кислоты на металлы и окислы; предложен способ получения сурьмы из сернистой сурьмы (Василий Валентин); описаны многочисленные химические операции: очистка металлов, перегонка, кристаллизация, возгонка, нагревание в специальных печах и др.

В литературе высказываются неоднозначные суждения о значении алхимии в истории науки: от признания ее по сути единственным руслом развития химических знаний в эпоху средневековья до отведения ей абсолютно негативной роли в истории научного познания.

Большинство исследователей склонны разделять практические достижения алхимии (оценивая их положительно) и «духотворчество» средневековых алхимиков (давая ему отрицательную оценку). Такое разделение, однако, нивелирует специфику алхимии, в которой зачатки химических знаний слишком тесно были переплетены с теологией и мистикой.

Многие историки видят основное значение алхимии в ее своеобразном посредничестве между техномическим ремеслом и натурфилософским размышлением, в специфическом сближении в ней этих двух направлений человеческой деятельности. Это сближение в конечном счете проявилось в том, что в алхимическом мышлении наметилась важная особенность: одновременное размышление о веществе и оперирование с веществом.

Реальный путь через алхимию к научной химии оказался очень долгим. Около тысячи лет понадобилось для того, чтобы идея о полной взаимопревращаемости металлов угасла. Причем, это произошло во многом благодаря практической деятельности самих алхимиков. Но этот тысячелетний период алхимии, при всей причудливости ее форм, был логически закономерным и, как полагают исследователи, исторически необходимым этапом на пути от умозрения и ремесла к научному эксперименту¹.

2.2. Ятрохимия

К XV в. наметилась тенденция к постепенному угасанию златоискательской идеи, что повлекло за собой некоторое расширение задач алхимии. В это время большое распространение получила лекарственная алхимия, основным объектом которой стал человеческий организм.

¹ Отметим, что в России, где химия начала развиваться сравнительно поздно, а натурфилософские учения не получили особого распространения, алхимия практически не была развита.

Труды Парацельса

К началу XVI в. лекарственная алхимия оформилась в отдельное направление, которое получило название *ятрохимия* (или *иатрохимия*, от греческого слова «иатрос» – врач). Немецкий врач XVI в. Теофраст Парацельс писал, что настоящая цель химии должна состоять «не в делании золота, а в приготовлении лекарств».



Рис.8. Парацельс

В трудах Парацельса была развита идея о гармонии «химических» функций здорового организма и нарушении этой гармонии при болезнях. Разделяя алхимические представления об элементах-принципах – *ртути*, *сере* и *соли* (понимаемой им как такое же принципиальное, а не посредническое начало), Парацельс высказал идею об определенном содержании этих начал в теле человека, изменение нормального соотношения которых вызывает заболевания¹. Хотя в этой теории значительная роль отводилась «нехимическим» компонентам – например, регулирующему пищеварение гипотетическому духу Архею и т.п., сам по себе факт сближения рассмотрения «элементного состава» металлов и человеческого организма был интересным аспектом ятрохимических концепций.

Следствием придания некоторого «химизма» функциям человеческого организма в трудах Парацельса и его последователей явилась идея о возможности воздействия на больной организм химическими средствами. Ятрохимики ввели широкое употребление минеральных веществ в качестве лекарственных средств (до этого использовались, главным образом, препараты растительного происхождения). Из целительных иатрохимических препаратов следует упомянуть коллоидный раствор золота (золотую тинктуру или питьевое золото), винный камень, поташ, соединения ртути, сурьмы, меди, мышьяка, железа и т.п.

Использование химических веществ в медицинской практике XVI в. способствовало некоторому развитию химии, хотя и заключило ее на весьма продолжительный промежуток времени в рамки медицины. Изучение химических веществ расширилось, т. к. им стали заниматься не только алхимики, но и врачи. Химия начала преподаваться на медицинских факультетах университетов, появились первые солидные руководства по этой дисциплине. Например, немецкий ятрохимик Андреас Либавий в своих трудах систематизировал способы получения многих веществ, в том числе важных для медицинской практики.

¹ Интересно, что впоследствии в трудах Парацельса к триаде ртуть, сера и соль под влиянием медико-лекарственных тенденций были добавлены еще два начала: флегма и мертвая голова (окись железа).

Возникновение химических технологий

В XVI – XVII вв. во многом благодаря трудам ятрохимиков наметилось проникновение алхимического теоретизирования в практическую деятельность ремесленников. Отметим, что в XV – XVI вв. появились собственные труды технохимиков, например, Георгиуса Агриколы, Ванноччо Бирингуччо и др., суммирующие опыт извлечения металлов из руд, приготовления пиротехнических средств и т. п.

Сочинения же некоторых ятрохимиков, например, Андреаса Либавия, содержали не только описание, но и рекомендации по усовершенствованию химических операций практического характера. Практическая химическая деятельность стала, таким образом, восприниматься как объект для изучения. Стремление к её усовершенствованию в трудах ятрохимиков было вызвано упомянутой выше потенциальной невоспроизводимостью алхимической процедуры, которая вызывала желание ее постоянного улучшения.

Результатом включения ремесленной технохимической деятельности в контекст ятрохимических (и алхимических) рассуждений стало преобразование к XVII в. химических ремесел в систему *химической технологии*. Например, примыкавший к ятрохимическому направлению немецкий ученый XVII в. Иоганн Глаубер много работал над совершенствованием технологии производства различных веществ: уксуса, соляной и азотной кислот и др.¹ Так практические усовершенствования постепенно становились результатом научных изысканий.

Следует подчеркнуть, что в трудах ятрохимиков наметился важный в методологическом плане позитивный сдвиг в химическом мышлении, который проявился в придании элементу большего вещественного статуса (хотя осязаемая доля абстрактности в понимании вещей сохранялась). Это чувствуется уже в трудах Парацельса, который писал, что каждое тело «образуется из трех субстанций, имена которых сера, ртуть и соль... Если ты возьмешь в руки тело, то ты имеешь три невидимых субстанции... Чтобы испытать это, возьми сначала дерево: это будет тело. Сожги его, тогда то, что будет гореть – это сера, то, что будет дымить – ртуть, а то, что делается золой – соль» (соль олицетворяла собой твердость и нелетучесть, считалась неизменяемой под действием огня). Некоторая новизна взглядов проявляется здесь не только в плане тенденции к «овеществлению» элемента, но и в интуитивном осознании необходимости анализа (разрушения) вещества для определения его компонентов².

В XVII в. обе эти тенденции (в трудах ятрохимиков XVI в. еще очень отягощенные алхимической традицией) получили дальнейшее развитие.

¹ Он известен также получением десятиводного сернокислого натрия («чудесная» или глауберова соль), которая применялась в ятрохимической практике как слабительное.

² Похожие веяния прослеживаются и в работах других ятрохимиков XVI в., например, Ж.Дюшена, который каждый из принятых им элементов (ртуть, серу, соль, землю и воду) соотносил с определенной фракцией перегонки органического вещества.

ГЛАВА 3. Начало формирования химии как науки

3.1. Элементаризм в XVII в.

В XVII в. вследствие все более углублявшегося взаимопроникновения науки и производства стали происходить общемировоззренческие изменения в естествознании. Эти изменения проявились в возрастании интереса к решению конкретных, частных задач (в противовес умозрительным обобщениям древних философов), что привело к развитию эксперимента в науке.

Значительное влияние на развитие естествознания оказали и некоторые философские произведения, например, труды английского философа Френсиса Бэкона, который в своих сочинениях предложил вместо старого дедуктивного подхода применять индуктивный метод изучения природы и выдвинул перед естествоиспытателями задачу опытного исследования.

Развитие эксперимента сыграло определяющую роль в становлении химии как науки. В первую очередь, оно стало трансформировать (в разных направлениях) традиционные представления о причинах разнообразия веществ.

Эта проблема приобрела очень важное значение в химии XVII в. В традиционной – натурфилософской или алхимической – концепции индивидуальность каждого объекта определялась комбинацией *элементов-качеств* (или *элементов-принципов*), соединяющихся с бескачественной материальной *сущностью* (*эссенцией*) тела. Эта концепция по-прежнему принималась многими учеными, хотя фактически она отделяла объект от его чувственно воспринимаемых свойств (качеств) и, соответственно, допускала возможность перераспределения элементов-качеств между объектами без затрагивания их *сущности* в процессах химических превращений. Однако бесплодность подобного абстрактного, «оторванного от сущности объекта» понимания элемента в условиях развития экспериментальных исследований стимулировала постепенное осознание того факта, что между сущностью предмета и его чувственно воспринимаемыми свойствами должно быть некое соответствие. Сближение качеств объекта с самим объектом давало возможность достоверно интерпретировать получаемые экспериментальные результаты и делать обоснованные предсказания.

Начало переосмысления понятия «элемент»

В результате в химии XVII в. началось переосмысление понятия *элемент*, который стал рассматриваться не как абстрактное качество или принцип, а как вполне реальная вещест-

венная составляющая сложных тел¹. Этот факт иллюстрируют работы голландского ятрохимика Я. Б. ван Гельмонта, ятрохимика О. Тахения и других ученых XVII в.

Ван Гельмонт полагал, что составными началами тела являются те более простые тела, на которые оно разлагается при обжиге или из которых оно образуется (например, стеклянная масса состоит из песка и соли). И поскольку, как заключил ван Гельмонт, при обжиге тел не всегда выделяются три вещества – ртуть, сера и соль, их нельзя признавать за составные начала любого тела. Такой зарождающийся *аналитический* подход к определению составных начал (элементов) принципиально отличался от традиционного подхода, выводящего наличие элемента в составе данного тела на том основании, что оно обладает присущим этому элементу качеством. Традиционные же выводы о составе при восприятии элемента как вещества могли не подтверждаться химическим анализом (например, жидкое тело могло не содержать воды, а горючее – серы). Отметим, что сам факт «опытной проверки» существования алхимических (и аристотелевских) элементов в трудах химиков XVII в. очень показателен в плане методологических изменений в химии этого периода.



Рис.9. Я. ван Гельмонт

Расширение опытных исследований привело многих ученых рассматриваемого периода к изучению циклических последовательностей превращений веществ с обратным выделением исходных реагентов (например, растворению окиси металла в кислоте с последующим разложением соли до окиси). Эти эксперименты приводили исследователей к мысли о том, что исходные вещества входят в продукты химической реакции в качестве составных частей и снова выделяются при разложении этого продукта (в указанном примере окись металла «входит» в состав соли и снова «извлекается» при обжиге последней). Так в мышлении большинства химиков-экспериментаторов сформировалось представление о том, что компоненты, выделенные из веществ путем разложения, как бы предсуществуют в разлагаемом теле и являются его составными частями (*элементами*). Например, ван Гельмонт принимал предсуществование воды в органических телах (в масле или воске), при горении которых образуется вода. Итальянский ятрохимик А. Сала, проведя опыт по выделению меди на железном гвозде в медном купоросе, заключил, что медь уже содержится в растворе последнего.

¹ Как указывалось в предыдущей главе, эта тенденция была заметна уже в трудах некоторых ученых XVI в.

Немецкий ученый Иоганн Юнгиус на основании экспериментов с соединениями свинца сформулировал основную идею этих новых представлений, состоящую в том, что исходное вещество, которое удаётся снова получить в результате замкнутой цепи последовательных реакций, должно оставаться неизменным в ходе всех превращений этой цепи¹. Так традиционное понятие об элементе постепенно трансформировалось в понимание *элемента* как неразлагаемой составной части тела, вещество же стало рассматриваться как комбинация предсуществующих элементов.

Английский ученый XVII в. Р. Бойль в книге «Химик-скептик», подытоживая подобные взгляды, отметил, что многие химики-экспериментаторы стали подразумевать под элементами «некоторые первоначальные или простые тела, иначе говоря, ни с чем не смешанные, которые не будучи в состоянии образовываться ни из других тел, ни друг из друга, являются составными частями, из которых непосредственно слагаются или на которые в конечном счете разлагаются совершенным образом смешанные тела (т. е. химические соединения – *Авт.*)».

Становление аналитического метода

В рамках новой элементаристской концепции индивидуальность свойств того или иного вещества определялась свойствами входящих в него компонентов (неразлагаемых элементов), т. е. фактически его *качественным составом*. А так как вещественные компоненты состава, в отличие от абстрактных алхимических начал, могли быть определены аналитическими методами, многие ученые XVII в. считали, что изучение этого элементного состава и должно являться важнейшим направлением химических исследований.

Это привело к развитию аналитических исследований, в частности, в трудах И. Кункеля, Н. Лефевра, К. Глазера, Н. Лемери и др.

Важные методики для химического анализа веществ разработал и Роберт Бойль, который одним из первых поставил важный вопрос о достоверности результатов анализа методом сжигания, полагая, что при обжиге могут получаться не истинные компоненты тел, а продукты их превращения. Бойль стал систематически использовать «более мягкие» приемы для качественного исследования реакций, например, кислотно-основные индикаторы.

Важно подчеркнуть, что Р. Бойль, будучи экспериментатором, негласно принимал представление об элементах как пределе разложения вещества. Однако его отношение к элементаристской концепции было неодно-

¹ Вообще говоря, такое заключение содержало в себе внутреннее противоречие. С одной стороны, исходные вещества после циклической цепи превращений оставались неизменными, и, значит, входили в состав сложных тел не разрушаясь. С другой стороны, свойства сложных тел часто совсем не совпадали со свойствами исходных, т. е. исходные должны были бы разрушаться.

значным и во многом скептическим, поскольку он предложил принципиально другое теоретическое объяснение происхождения свойств тел на основе корпускулярных представлений о веществе. Последние явились следствием возрождения атомистических концепций в начале XVII в.

3.2. Корпускулярные теории XVII – начала XVIII вв.

Возрождение атомизма

К началу XVII в. в научном мире наметилось постепенное возрождение атомизма. Это произошло в результате распространения механистических взглядов, явившихся следствием развития машинного производства. Формирование в рамках механицизма представления о превращениях веществ как процессах сборки-разборки отдельных «блоков» нашло свое воплощение в гипотезах о дискретном (корпускулярном – от лат. *corpuscula* – частица) строении вещества.

Существенное влияние на развитие подобных учений оказали работы французского философа и математика Рене Декарта, который рассматривал мир как совокупность качественно однородных движущихся частиц разной *фигуры* и *величины* и считал, что промежутки между частицами не пусты, а наполнены *очень тонкой материей*. Эти воззрения отличались от атомистических в традиционном (демокритовском) смысле слова.

Более близкими к античным представлениям были атомистические идеи французского философа Пьера Гассенди, который считал корпускулы разделенными пустым пространством. Существовали и другие учения, например, *монадология* Лейбница, атомистика Ньюкасловского кружка в Англии¹ и т.д. Все эти теории были похожи друг на друга тем, что подобно учению Декарта, рассматривали корпускулы как тождественные по субстанции (т. е. образованные из единой материи) частицы, а объекты природы – как механические совокупности корпускул.

Отметим, что многие атомисты XVII в. приписывали частицам, их движению и изначальному формированию природных тел божественное происхождение, хотя были и такие, которые полагали, подобно Демокриту, что начальные тела образованы *случайным сочетанием движущихся атомов*.

Корпускулярная теория Р. Бойля

Важно отметить, что упомянутые атомисты не пытались применить корпускулярную теорию для объяснения превращений веществ в химических реакциях. Такая попытка была сделана в трудах Роберта Бойля, с именем которого связывают процесс формирования химии как науки, основанной на корпускулярных представлениях.

¹ В Ньюкасловский кружок – группу ученых и философов – входили философы Т. Гоббс, В. и М. Кавендиш, философ и экономист В. Петти и др.

Объяснение происхождения свойств веществ и их изменений в химических процессах Бойль дал в рамках характерной для атомистических учений



Рис. 10. Р. Бойль

той эпохи методологии, т.е. признавая, что все тела образованы из единой однородной материи, дробящейся до конечного предела – качественно однородных, но различных по форме, размерам и типу движения *первичных корпускул*. Основными структурными единицами макротел Бойль считал объединения первичных корпускул – *конгломераты*, характеристики которых – *величина, форма, порядок¹ и движение* определяли качественную индивидуальность каждого тела. При этом движению в концепции Бойля отводилась наиболее важная роль, т. е. каждому конкретному виду корпускулярного движения соответствовал определенный

набор других указанных характеристик микрочастиц (величины, формы, порядка), что и определяло совокупность свойств тела.

Согласно Бойлю, изменение свойств вещества в процессе химических реакций является следствием модификации типа движения (и, следовательно, других характеристик) конгломератов в результате их внутренней перестройки или дополнительного объединения с другими корпускулами, а также распада этих объединений и т.п. Интересно, что такая точка зрения привела Бойля к мысли о возможности осуществления трансмутации – но не алхимической (оперирующей с абстрактными качествами), а осуществляемой путем механического изменения внутренней «структуры» тела, вследствие которого происходит исчезновение одного свойства и возникновение другого.

Объясняя циклические цепи превращений тел при действии определенных реагентов, например, растворение серебра в азотной кислоте с последующим его выделением из соли, Бойль заключил, что образующие тела конгломераты в ряде превращений этих тел могут оставаться неизменными. Он, однако, не считал это требование абсолютно необходимым и не принимал с полной определенностью способность конгломератов при образовании макротел входить в их состав, не теряя собственной природы. В этом плане воззрения Бойля расходились с основной идеей сторонников элементаристской концепции.

Идея Бойля объяснить природу свойств веществ и их превращений в химических реакциях с позиций корпускулярной концепции имела очень важное методологическое значение. Такое объяснение впервые наполнило понятие *качество* (свойство) реальным физическим содержанием, представив его не как нечто, имеющее неизвестное происхождение и изначально заданное в теле, а как результат определенного внутреннего устройства веществ-

¹ Под порядком подразумевается расположение первичных корпускул в конгломерате.

ва. Кроме того, работы Бойля способствовали сближению химии с физикой (главным образом, с механикой), что в перспективе вело к изменению представления о химии как о разделе медицины и ее становлению как самостоятельной науки. Отметим, что в начале XIX в. именно благодаря объединению *атомистической* концепции с *элементаризмом* происходило формирование нового научного мышления в химии.

Хотя значение корпускулярной теории Бойля с позиций современного химика несомненно, в XVII в. она не была развита в плане экспериментального подтверждения. Причиной этого был во многом абстрактный характер предложенной концепции, которая не намечала экспериментальных путей для определения характеристик первичных корпускул и их конгломератов. Для привлечения эксперимента к объяснению различий в свойствах тел с атомистических позиций «необходимо было найти такое измеримое аддитивное свойство атома, которое позволяло бы связать макро- и микроуровень химической организации вещества. Таким свойством стал атомный вес¹. Но для этого потребовалась не только известная модификация самой атомистики, но и глубокая разработка таких физических понятий, как вес и масса тела, а также установление зависимости между числом частиц в образце и его массой и объемом» [1]. В корпускулярных же представлениях XVII в. различия в свойствах веществ и сущность их изменений в химических реакциях стали объяснять, в основном, различиями в форме их частиц. Например, французский химик Н. Лемери считал, что растворение и образование солей происходит благодаря тому, что оканчивающиеся остриями движущиеся частицы кислот проникают этими остриями в поры неподвижных и хрупких частиц щелочи.

Корпускулярная теория Ньютона

В самом начале XVIII в. английским физиком И. Ньютоном была разработана иная корпускулярная концепция. Ньютон, подобно Бойлю и другим атомистам, считал корпускулы всех тел неизменяемыми, неделимыми, состоящими из единой субстанции и существующими в пустоте. Однако главную роль в возникновении индивидуальных свойств веществ Ньютон (в отличие от Бойля) отводил сочетанию корпускул посредством особых сил притяжения², которые действуют на малых расстояниях.



Рис. 11. Книга Р. Бойля «Химик-скептик»

¹ Понятие относительного атомного веса было введено в химию только в начале XIX в. Джоном Дальтоном (см. главу 6).

² Поэтому корпускулярную концепцию Ньютона называют *динамической*, в отличие от *кинематической* концепции Бойля.

Эта концепция сыграла ведущую роль в формировании новых представлений о химическом средстве (см. главу 8), опровергнув положение о различии в формах частиц и сведя химические процессы к взаимодействию веществ за счет сил притяжения. Концепция Ньютона о взаимодействии тел, обусловленном проявлением сил различной природы, впоследствии сыграла очень важную роль в формировании «химической атомистики». Но в XVII – XVIII вв. корпускулярные представления, хотя и были приняты очень многими естествоиспытателями, не получили дальнейшего развития в плане объяснения химических явлений.

Таким образом, ситуация в химии XVII в. – уже во многом экспериментальной науке – была интересной и неоднозначной.

С одной стороны, еще очень сильна была старая алхимическая традиция, что накладывало отпечаток как на интерпретацию экспериментов (например, в виде утверждений об опытных доказательствах трансмутации), так и на мышление в целом. Классическим примером специфического сочетания алхимического и «экспериментального химического» мышления являются взгляды Отто Тахения, который писал, что минеральная соль есть результат взаимодействия вещественных щелочи и кислоты и в то же время считал кислоту и щелочь универсальными принципами, составляющими все тела мира.

С другой стороны, в XVII в. наряду с весьма популярными алхимическими идеями, появились принципиально новые воззрения: эмпирическая концепция предсуществующих элементов, сформировавшаяся в результате расширения эксперимента, и корпускуляристское учение, получившее распространение в результате возрождения атомизма. При этом во всех трех одновременно сосуществующих концепциях совершенно по-разному объяснялась причина разнообразия свойств веществ и сущность химических явлений. Начавшийся с развитием эксперимента прогресс науки свидетельствовал, о том, что алхимические взгляды постепенно, но неизбежно утратят свою популярность, поэтому выбор дальнейшего пути развития химии фактически определялся противостоянием именно элементаристской и корпускуляристской концепций. В химии XVIII в. преобладающей стала первая тенденция, как более близкая к старым традициям элементаризма и более соответствовавшая эксперименту той эпохи. При этом многие последователи элементаристских идей принимали сам факт существования атомов или корпускул, но воспринимали их только как абстрактную «структурную» единицу тел, а не как объект, участвующий в химической реакции и, соответственно, не как объект для химического исследования. Химия, как высказался о предмете этой науки французский ученый Никола Лефевр, оставляла вне поля зрения недоступные опыту малые части и устремлялась «к сущностям видимым и осязаемым».

ГЛАВА 4. Теория флогистона

4.1. Начало систематизации экспериментальных данных

Для химии конца XVII – начала XVIII вв. характерно возрастание интереса к экспериментальным работам и некоторое отдаление от умозрительных концепций. Область химических исследований расширилась: началось весьма интенсивное изучение состава и свойств веществ минерального (а затем и растительного) происхождения. Возрастающее количество эмпирических фактов вызывало необходимость их систематизации, которая в первую очередь предполагала установление общих черт, характерных для анализируемых объектов или процессов.

В конце XVII в. при систематизации эмпирических химических фактов рассматривались не столько сами вещества, сколько процессы, которые могут быть с ними произведены. В это время важное место в химических исследованиях заняли всевозможные реакции горения и обжига тел на воздухе, а также обратные операции (например, выделение металлов из их соединений), и постепенно возникла потребность осмысления фактов, накопившихся при изучении этих реакций. Были предприняты попытки выявить то общее, что объединяет эти процессы, и выяснить, что придает телам горючесть.

Вопрос о природе горения

Отметим, что в XVII в. существовали самые разнообразны́е представления о природе горения. Среди них следует отметить взгляды немецкого ятрохимика И. И. Бехера. Он считал, что свойство горючести придает телам одна из составных частей горючих тел – *жирная земля* (в комбинации с серой и частицами соли). Согласно Бехеру, жирная земля наряду с *ртутной* и *стекляющей землями* входила в состав металлов и обладала способностью улетучиваться при их обжиге.

Существовали и иные взгляды на горение тел. Так, английский естествоиспытатель Р. Гук считал этот процесс растворением в воздухе – универсальном растворителе горючих субстанций. Английский врач Дж. Мэйю высказывал предположение об участии в горении частиц *воздушного спирта селитры* – вещества, содержащегося в воздухе и в селитре. Некоторые ученые пытались объяснить экспериментальный факт увеличения веса металла при обжиге в открытых сосудах. Н. Лефевр объяснял этот привес фиксацией металлом «рассеянного повсюду духа», а французский врач Ж. Рей – поглощением воздуха, который как будто подвергался сгущению и прилипал к мельчайшим частицам окислы. Р. Бойль, проводивший аналогичные опыты в запаянных и взвешенных после распаивания сосудах, считал, что при прокаливании тонкая материя огня проникает сквозь стекло сосуда и соединяется с металлом, превращая

его в окалину и увеличивая вес. Все указанные примеры хорошо иллюстрируют то упомянутое выше своеобразное сочетание алхимического, корпускулярного и элементаристского (аналитического) подходов во взглядах на вещества и их свойства и превращения, которое существовало в химии XVII – XVIII вв.

4.2. Создание теории флогистона

В начале XVIII столетия задача систематизации процессов, связанных с горением, и сведения их к общему принципу была решена в *теории флогистона* – фактически первой химической научной теории Нового времени. Эту теорию развил немецкий химик и врач Г. Шталь.

Шталь примыкал к эмпирическому элементаристскому направлению и считал *химическими началами* тел те компоненты, на которые тела могут быть разложены с помощью химических операций – главным образом, обжига. Эти компоненты Шталь считал не элементарными (т. е. принципиально неразлагаемыми), а сложными, но полагал, что их можно рассматривать как исходные составляющие тел, поскольку выделение *действительных* (неразложимых) элементов не достижимо с помощью химического искусства. Таким образом, Шталь, так же как и многие химики того времени, придерживался взглядов о предсуществующих в телах псевдоэлементах (компонентах), что с современной точки зрения означает отсутствие четкого разграничения между понятиями *элемент* и *химическое соединение*. В рамках таких представлений и утверждалась теория флогистона.



Рис. 12. Г. Шталь

Основной теорией Штalia была идея о наличии во всех горючих веществах общего компонента – *флогистона* (от греч. *флогистос* – воспламеняющийся), который исчезает в процессе горения. Эта идея, которую, как полагал сам Шталь, он заимствовал у И. Бехера, в действительности имела более глубокие корни (так, например, сера алхимиков часто считалась носителем качества горючести). В трудах Штalia была, однако, сделана попытка практического подтверждения этой идеи, поскольку понимание *компонента* было уже во многом вещественным.

Изучая процесс горения дерева, сопровождающийся исчезновением пламени и образованием золы, Шталь сделал вывод о предсуществовании в дереве составляющих его компонентов – *огненной субстанции* и *золы*. Аналогичные эксперименты по обжигу некоторых металлов (например, свинца) подтверждали идею об их сложном составе (окалина и флогистон). Такой же вывод напрашивался и при изучении ржавления (окисления) же-

леза. Эксперименты Штalia по обжигу неметаллов, например, фосфора и серы, приводили к мысли и об их сложном составе. Так, из факта образования после сгорания этих веществ белой золы (P_2O_5) или удушливых паров (SO_2), которые после поглощения водой давали кислую реакцию, делалось заключение о том, что фосфор и сера состоят из кислоты и флогистона.

На многочисленных опытных примерах Шталь доказывал способность флогистона передаваться от одного вещества другому. Например, образование металла при прокаливании лишенных флогистона металлических окалин с углем объяснялось тем, что обогащенный флогистоном уголь передает его окалине. Таким же образом объяснялись и некоторые другие реакции, внешне не напоминающие процесс горения. Например, осаждение меди на железном гвозде в растворе медного купороса представлялось как результат передачи железом своего флогистона для образования меди. Отметим, что последователи теории Штalia отмечали и сходство некоторых жизненных процессов с горением, например, считали, что легкие беспрерывно выделяют флогистон.

Pro и contra теории флогистона

Теория флогистона объединила в определенную систему известные к тому моменту разрозненные факты химии, охватив обширный круг важнейших химических процессов (горения, окисления, восстановления и др.). Внешне очень разные реакции удалось свести к общему представлению о присоединении или выделении флогистона и противопоставить им другие, принципиально несходные процессы, например, взаимодействие кислот и щелочей. Эта теория, давшая последовательные и, казалось, подтверждаемые рядом экспериментов объяснения относительно состава тел и сущности многих реакций, была принята (хотя и не сразу) большинством химиков и просуществовала почти до конца XVIII в. К числу ее приверженцев принадлежали такие известные ученые, как П. Ж. Макер, Э. Ф. Жоффруа (старший), Г. Ф. Руэль во Франции, Дж. Блэк, Г. Кавендиш, Дж. Пристли, Р. Кирван в Англии, К. В. Шееле и Т. У. Бергман в Швеции, а также большинство немецких химиков – И. Юнкер, А. С. Маркграф и др. Лишь немногие ученые, например, голландский химик Г. Бургаве, сомневались в правильности этой теории.

В плане понимания особенности химического мышления того времени, состоявшей в переходе от традиционного (алхимического и натурфилософского) восприятия веществ и их превращений к мышлению научному, теория флогистона очень показательна. С одной стороны, теория была принята несмотря на то, что флогистон не отождествлялся с каким-либо реальным веществом (было известно лишь его свойство улетучиваться при горении и передаваться от одного тела к другому). С другой стороны, уже ощущалась необходимость соответствия теории эксперименту, стимулировавшая постоянные попытки изолировать это гипотетическое вещество. Хотя Г. Шталь считал флогистон наилегчайшей материальной

субстанцией (а не качеством), и в его взглядах чувствуется характерное для сторонников элементаристского направления принятие зависимости свойств тела от его состава, тем не менее, в теории флогистона еще сказывается традиция выведения состава тела из его свойств (раз вещество хорошо горит – значит, оно содержит горючую материю). Традиционным (соответствующим взглядам античных философов и алхимиков) в теории Штalia осталось и представление о горении как о процессе распада, а не соединения.



Рис. 13. Титульный лист книги Г. Штalia

Определенную трудность для развития теории флогистона представлял хорошо известный к тому времени факт необходимости воздуха для поддержания горения. Этот факт Г. Штalia объяснял способностью флогистона растворяться в воздухе (причем в ограниченном количестве, т. к. опыты доказывали ограниченную способность определенного объема воздуха поддерживать горение). Отметим, что растворением в воздухе и воспламенением объяснялась и невозможность выделить флогистон и собрать его.

Серьезное несоответствие теории Штalia экспериментальным данным заключалось в том, что утверждение об утрате металлами в реакциях горения некой составной части противоречило упомянутому выше факту увеличения их веса при обжиге. Сам Г. Штalia объяснял это увеличением плотности тела вследствие улетучивания легкого флогистона¹, другие же ученые не придавали этому факту особого значения. Те последователи теории Штalia, которые сознавали важность факта увеличения веса, объясняли его уникальной способностью флогистона не подчиняться закону тяготения (видимо, на основе наблюдения об устремлении пламени вверх) и приписывали этой гипотетической материи *отрицательный вес*.

4.3. Пневматическая химия

В середине XVIII в. сторонниками теории Штalia предпринимались многочисленные попытки изолировать флогистон. Особый интерес в этот период вызвала пневматическая химия (химия газов, от греч. *пневма* – дух, газ)².

¹ Отметим, что еще Бойль показал обратное. Интересно, что Штalia, по-видимому, смешивал понятия *веса* и *удельного веса*.

² В историко-химической литературе родоначальником пневматической химии обычно называют Я.Б. ван Гельмонта. Он описал «лесной» (углекислый) газ и впервые ввел в употребление термин *газ*, указывая на необходимость различать образующийся при кипении и легко сгущающийся в воду пар от образующегося на холоде «тончайшего дыма» (газа), который он считал постоянным и неспособным сгущаться в жидкость.

Исследования в этой области позволили выделить воздухоподобные вещества из многих химических соединений. В 1750-х гг. шотландский химик Дж. Блэк получил *связанный воздух* (углекислый газ) при обжиге известняка и белой магнезии ($MgCO_3$) и изучил его свойства, а в 1772 г. английский естествоиспытатель Д. Рутерфорд (и одновременно и независимо от него английский химик и физик Г. Кавендиш) выделили *флогистированный воздух* (азот). В 1766 – 67 гг. Г. Кавендиш изучил *горючий воздух* (водород), получив его действием кислот на металлы. С позиций теории Штала металл, растворяясь в кислоте, должен сначала выделить свой флогистон, поэтому получение водорода в указанной реакции сближало его с флогистоном. Заключение о том, что *горючий воздух* входит в состав металла, подтверждалось и реакцией получения водорода действием водяных паров на железо при высокой температуре (поскольку вода считалась неразложимым веществом). Многие химики именно в водороде были склонны видеть наилучшее воплощение идеи флогистона¹. Однако после обнаружения веса у водорода его больше не отождествляли с флогистоном, а стали принимать за соединение последнего с парами воды.

В начале 1770-х гг. шведский химик К. Шееле разложением магниевой и калийной селитры получил *огненный воздух* (кислород) и заключил, что он состоит из *воды, земли и флогистона*. В 1774 г. Шееле при проведении реакции оксида марганца с соляной кислотой открыл новое вещество – хлор (*дефлогистированную соляную кислоту*), а в 1775 г. получил мышьяковистый водород. В 1774 г. английский ученый Дж. Пристли нагреванием оксида ртути и оксида свинца получил кислород, приняв его за *дефлогистированный воздух* (воздух, от которого окись ртути отняла флогистон и превратилась в металл). Пристли показал, что в этом процессе остается также значительная часть соединенного с флогистоном, то есть *флогистированного воздуха* (азота). Таким образом, в соответствии с традиционными представлениями, воздух рассматривался как однородный газ, одна часть которого могла терять, а другая – приобретать флогистон.

Итак, в 1750 – 1775 гг. химия обогатилась открытием различных *форм воздуха* (газообразных веществ), среди которых так и не было найдено вещества, идентичного флогистону.



Рис. 14. Титульный лист книги Дж. Пристли с описанием его опытов с газами

¹ Например, ее разделял русский естествоиспытатель М.В. Ломоносов, хотя он высказывал также интересную мысль о том, что «частицы воздуха, текущего постоянно над обжигаемым телом, соединяются с ним и увеличивают вес его».

**Путь к разграничению
понятий «элемент»
и «соединение»**

Важно отметить, что развитие пневматической химии и аналитических исследований во второй половине XVIII в. оказало определенное влияние на представления химиков об элементах.

Представление о различных видах первоэлементов (например, нескольких видов *земли* или нескольких видах *воздуха*) свидетельствовало об укреплении представлений о них как о химически индивидуализированных веществах и дальнейшем отдалении от традиционного понимания их как элементов-качеств. Более того, химики постепенно приходили к разграничению понятий *элемент* и *соединение*, т. е. к мысли о существовании различных, не разложимых на какие-либо компоненты и не трансмутируемых друг в друга *элементов*, сочетания которых образуют химические *соединения* и обуславливают их свойства. И хотя многие из химиков-флогистиков основными элементами по-прежнему считали огонь, воду, землю и воздух, они уже допускали существование других элементов, и, главное, воспринимали сами элементы «как результат лабораторно-аналитического исследования, а не как идеальные сущности, единственное назначение которых – объяснить наличие у данного сложного вещества определенного комплекса свойств» [2]. В этом контексте флогистон, выделить и изучить который не удавалось, был веществом в высшей степени неопределенным. Он рассматривался и как *вещественные частицы огня*, и как *огненная материя, соединенная со стихийной землей*, и как *соединение теплотворного вещества со световым* и т.п.

В итоге, расширение объектов химического исследования во второй половине XVIII в. привело к открытию настолько большого количества самых разнообразных экспериментальных фактов, что они уже не могли быть систематизированы в рамках теории флогистона, которая, по словам французского ученого А. Фуркруа, «казалась потерянной среди этих обширных приобретений». Теоретическое переосмысление химической информации в конце XVIII в. привело к опровержению флогистики и созданию новой системы представлений о химических веществах и их превращениях.

ГЛАВА 5. «Химическая революция» XVIII в.

5.1. Метод Лавуазье

Глобальные изменения во взглядах на химические явления, которые стали результатом работ французского ученого А. Л. Лавуазье, в историко-химической литературе традиционно называются *химической революцией*. Это многогранное явление включает в себя такие важные составляющие, как замена теории флогистона кислородной концепцией горения, пересмотр принятой системы составов химических веществ, переосмысление концепции химического элемента и формирование представлений о зависимости свойств веществ от их качественного и количественного состава, а также некоторые другие аспекты.

В начале 1770-х гг. А. Лавуазье взялся за выполнение обширной программы исследований с целью анализа и систематизации известных эмпирических фактов о превращениях веществ. Подход к этим работам может быть назван *физико-химическим*, поскольку его отличало последовательное применение экспериментальных методов и теоретических представлений физики того времени. Среди последних особое место занимало учение И. Ньютона о силе тяготения, формировавшее представление о притяжении как основном проявлении всякого вещества. Мера этого притяжения – *масса* тела, согласно положению И. Ньютона о пропорциональности веса массе, могла быть измерена по *весу*. Следствием этих взглядов (наряду с удобством экспериментирования) стало восприятие веса как наиболее существенного свойства материальных частиц.



Рис. 15. А. Лавуазье

Лавуазье начал систематически использовать точное взвешивание для определения количеств веществ в химических реакциях. Важно, что, в отличие от многих своих предшественников, Лавуазье взвешивал все участвующие в химическом процессе вещества (в том числе и газообразные), основываясь на общем положении о сохранении суммарного веса взаимодействующих веществ. То есть его количественный метод базировался на аксиоме *сохранения материи* – фундаментальном положении классического естествознания, которое высказывалось еще в древности¹.

В своих работах Лавуазье определял количественно не только вес, но и различные физико-химические характеристики исходных веществ или получаемых продуктов реакции (плотность, температуру и т.п.). Измере-

¹ О том, что это положение сознательно или бессознательно принималось естествоиспытателями XVII – XVIII вв., свидетельствуют многочисленные высказывания ученых (Ж. Рея, Э.Мариотта, М.В.Ломоносова и других) о неуничтожимости материи.

ние количественных параметров в перспективе давало возможность выяснить детальный механизм химических превращений, уже изученных с качественной стороны.

5.2 Кислородная теория горения

В 1770-х гг. А. Лавуазье выполнил тщательное весовое исследование многих химических процессов, проведенных ранее (или одновременно) другими химиками – в том числе реакций горения фосфора и серы, обжига металлов в открытых и запаянных сосудах¹ и др. Это позволило ему выяснить причину увеличения веса веществ при обжиге и в конечном итоге прийти к пониманию сущности горения, принципиально отличному от принятого в теории флогистона.

Лавуазье пришел к выводу о том, что горение представляет собой процесс не *разложения* (как это считалось традиционно), а *соединения* с частью воздуха. Причем он продемонстрировал, что эта часть воздуха играет не механическую функцию растворителя флогистона, как полагалось в теории Штала, а участвует в химизме процесса горения, давая начало новым соединениям.

В 1774 – 75 гг., проведя классический количественный (весовой) опыт по разложению *ртутной земли* ($2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$), Лавуазье показал, что выделяющийся в данной реакции *чистый* или *жизненный воздух* (кислород) как раз и является участвующей в горении частью воздуха. Это, в свою очередь, давало основание к заключению о сложном составе атмосферного воздуха, который, по Лавуазье, представлял собой смесь *кислорода* и *удушливого воздуха* (азота). Кислород Лавуазье описал как новое неразлагаемое (элементарное) вещество и обнаружил его содержание в целом ряде различных продуктов горения.

Основные положения *кислородной теории горения* были сформулированы в 1777 г. Согласно этой теории, горение может происходить только в кислороде, и при этом происходит выделение света и огня. Вес сгоревшего вещества увеличивается точно на количество поглощенного воздуха. При горении металлов в результате соединения с кислородом образуются *металлические извести*, а при обжиге неметаллических веществ – *кислоты* (в современном понимании – ангидриды кислот).

Кислородная теория горения не сразу получила признание среди химиков. Сторонники теории флогистона предлагали другую интерпретацию

¹ Многие ученые, проводившие исследования процесса горения одновременно с Лавуазье, высказывали интересные идеи. Например, П.Ф. Митуар приписывал явление увеличения веса при горении фосфора воздуху, содержащемуся в сосудах для обжига, а Пьер Байен на основании опытов по кальцинации металлов пришел к выводу, что металлы в этом процессе поглощают какой-то газ. Целостная и законченная теория процесса горения, однако, была создана только в работах А. Лавуазье.

новых фактов, рассматривая обжиг металлов как удаление флогистона с одновременным (или последующим) соединением металлической извести с воздухом. В такой трактовке воздух выполнял функцию химического агента, который выделяет из извести флогистон.

Установление состава углекислого газа и воды

Важную роль в укреплении новых теоретических взглядов сыграло установление химического состава углекислого газа и воды. Лавуазье продемонстрировал, что углекислый газ образуется при горении угля, а также выделяется при сжигании многих природных (органических) тел¹. Эксперимент по синтезу воды из *горючего воздуха* и кислорода А. Лавуазье провел после аналогичных опытов Г. Кавендиша и Дж. Уатта², но в отличие от них интерпретировал этот синтез с позиций кислородной теории, показав, что *горючий воздух* (которому он предложил дать название *водород*) и кислород являются элементами, а вода – их соединением.

Определение состава углекислого газа дало А. Лавуазье возможность наметить правильное понимание химизма дыхания (поглощение кислорода и выделение углекислого газа), близкая аналогия которого с процессами горения в то время была уже отмечена неоднократно³. Установление же сложного состава воды было особенно важным открытием, т. к. оно опровергало укоренившееся со времен греческой натурфилософии представление о воде как об элементе.

Кроме того, результаты этих экспериментов позволили Лавуазье постепенно расширить представление о процессах, происходящих с участием кислорода.

Под кислородную теорию он подвел не только *процессы горения* (взаимодействие со свободным кислородом), но и *реакции окисления* (взаимодействие с соединениями, способными выделять кислород из других веществ, например, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{Fe}$ или $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$).

Эксперименты Лавуазье привели к глобальным изменениям во взглядах на всю систему составов химических соединений. До этого в химии воздух, вода, кислоты, окислы металлов считались простыми телами, а металлы, сера, фосфор – сложными. Явления горения и окисления

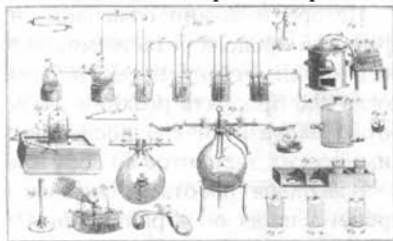


Рис. 16. Химические приборы из лаборатории Лавуазье

¹ Это дало Лавуазье возможность предложить удобный метод определения качественного и количественного составов органических веществ.

² Одновременно с Лавуазье подобные опыты провел Г. Монж, но он опубликовал полученные результаты только в 1786 г.

³ Например, в работах Дж. Мэйю, Г. Бургаве, Дж. Пристли и др.

рассматривались как отделение флогистона (т. е. как процесс разложения и, следовательно, упрощения вещества), восстановление же считалось процессом усложнения. К концу XVIII в., благодаря работам Лавуазье, было принято, что флогистона не существует, воздух представляет собой смесь двух газов (кислорода и азота); вода, кислоты и окислы металлов являются сложными телами, а сера, фосфор и металлы не поддаются разложению.

5.3. Переосмысление понятия «элемент»

В методологическом плане важным результатом переворота в химии, произведенного работами А. Лавуазье, было изменение содержания понятия *химический элемент*. Элементы стали рассматриваться не как предсуществующие в объекте продукты его разложения, а как тот последний предел, до которого вещества могут быть разложены в принципе. Другими словами, элементы стали мыслиться как материальные, определяемые аналитическим путем фрагменты состава, неразложимые на качественно новые образования и сохраняющиеся в процессе любых химических превращений сложных тел, которые они составляют.

Историки химии отмечают, что в работах Лавуазье был предложен критерий предела разложимости тела (его элементарности), в основе которого лежал *весовой метод анализа*. Предел разложения достигался тогда, когда вес продукта реакции переставал уменьшаться. Отметим, что в работах Лавуазье и его последователей была доказана непревращаемость химических элементов во всех известных тогда реакциях.

Благодаря работам Лавуазье в химии были сформированы важные представления об ограниченном *множестве* элементов¹ и их *качественной разнородности*. Важность этих представлений заключалась в том, что они позволяли по-новому взглянуть на проблему многообразия свойств химических веществ. Само разнообразие качеств множества элементов виделось источником этого многообразия.

В отличие от представлений о качественно однородной материи, новая концепция не требовала для объяснения происхождения свойств веществ привлечения физических и геометрических параметров (как в корпускулярной теории Бойля), а ставила специфику соединения в зависимость от свойств его элементарных составляющих. Наличие определенных свойств химических веществ эта концепция объясняла их качественным и количественным *элементным составом*. При этом полагалось, что каждое качественно определенное вещество имеет всегда точно определенный и свойственный только ему количественный состав².

¹ Лавуазье критиковал идущую от древних философов (и алхимиков) традицию считать тела состоящими только из четырех или трех элементов.

² Явления изомерии тогда еще не были известны.

Проблема кислотности

Итак, в новой элементаристской концепции уже не содержание элемента в веществе выводилось из наличия у этого вещества определенных свойств (что собственно, и вело к созданию гипотетических субстанций типа флогистона), а свойства выводились из элементного состава. В качестве иллюстрации этого положения часто приводят работы Лавуазье о природе кислот.

Отметим, что в XVIII в. в химии отмечался интерес как к проблеме горения, так и к проблеме кислотности, поскольку обе они олицетворяли два основных направления аналитических исследований того времени (разложения «сухим путем» – с помощью огня, и «мокрым путем» – с помощью кислот).

Согласно традиционным представлениям о кислотах считалось, что все они содержат в некую *единую первичную кислоту*, придающую соответствующее качество кислотности. Лавуазье на основании своих экспериментов по разложению серной, фосфорной и азотной кислот (в современных представлениях – SO_3 , P_2O_5 , N_2O_5) связал свойство кислотности с наличием в них специфического элемента – кислорода (отсюда его название – кислород – рождающий кислый принцип) и сделал вывод, что кислоты отличаются одна от другой лишь соединенным с кислородом *радикалом*¹.

Хотя в этих взглядах еще чувствуется влияние прежних представлений об определяющем свойстве вещества универсальном начале, новизна их проявилась в том, что это начало уже представляло собой реальную составную часть соединения, существование которой устанавливалось с помощью аналитических методов и весовых измерений.

Первая классификация химических элементов и новая номенклатура

В 1789 г. А. Лавуазье предложил «Таблицу простых тел», которая была, по существу, первой классификацией химических элементов. В нее вошли как реальные химические элементы, так и те соединения (например, окислы щелочных металлов), которые тогда не могли быть разложены (но, как отмечал Лавуазье, могут быть разложены впоследствии).

В «Таблице» в качестве элементов фигурируют два начала – *теплород* и *светород*, которые, как признавал Лавуазье, не имеют веса, но появление которых постоянно связано с химическими изменениями. Отнесение тепла к элементам явилось следствием широко распространенных в то время в физике взглядов на природу теплоты, получивших название *теории теплорода*. В этой теории теплота рассматривалась как род атмосферы, кото-

¹ Кислород считался необходимым элементом кислот, и некоторое время даже muriевая (соляная) кислота представлялась соединением muriевого кислотного радикала с кислородом, а хлор – окислом muriевой кислоты. Но в 1810 г. английский химик Г. Дэви доказал элементарную природу хлора.

рая окружает частицы всех тел и является причиной отталкивания частиц друг от друга.

Явление исчезновения теплоты при химических реакциях, а также при переходе вещества из твердого в жидкое и из жидкого в газообразное со-



Рис. 17. Титульный лист книги Лавуазье с изложением его классификации элементов

стояние Лавуазье был склонен объяснять как результат соединения теплорода с веществом. При этом он пришел к правильной точке зрения о том, что твердое, жидкое и газообразное состояние одного и того же вещества зависит только от степени заключающегося в нем тепла. Эта точка зрения отличалась от более ранних представлений о существовании «несгущаемых» в жидкости газов, «неиспаряемых» жидкостей, постоянных твердых тел и т.п. Лавуазье писал, что в твердом состоянии силы притяжения между частицами тел превышают силы отталкивания, в жидком – они уравниваются, а в газообразных – под воздействием теплорода силы отталкивания преобладают над силами притяжения¹.

Представление о способности всех материальных макросубстанций существовать в различных агрегатных состояниях стало еще одним важным аспектом *химической революции*.

В конце XVIII столетия известные французские химики К.Л. Бертолле, Л.Б. Гитон де Морво, А.Ф. Фуркруа совместно с А. Лавуазье разработали *новую химическую номенклатуру*. Преобразование химического языка явилось следствием глобальных изменений в химии и имело целью дать каждому веществу определенное название, характеризующее его химическую *функцию* и *состав* (до этого одно вещество могло иметь очень много названий, часто даваемых случайно). В новой номенклатуре каждое вещество рассматривалось с точки зрения его *общих* (например, кислота) и *конкретных* (например, серная, азотная, фосфорная) свойств, определяемых на основании данных об элементном составе. Такая номенклатура существенно облегчала обмен химической информацией, и хотя в дальнейшем эта номенклатура неоднократно подвергалась изменениям, ее основные принципы сохранились до сих пор.

¹ Эти взгляды Лавуазье показывают, что он (как и многие естествоиспытатели XVIII – начала XIX вв.) в представлениях о структуре материи принимал ньютоновские идеи. Однако, он ограничивал применение этих идей объяснением физических явлений, считая их (как и большинство химиков – сторонников элементаристского направления) слишком умозрительными для обоснования химического эксперимента.

Основа для составления химических уравнений

Еще один аспект переворота в химии конца XVIII в. связан с получением в работах Лавуазье и его последователей экспериментального обоснования закона сохранения элементов в химических реакциях и закона сохранения массы вещества. Эти законы явились основой для составления *химических уравнений*, то есть материальных балансов всех химических превращений. Лавуазье писал: «...можно положить в виде принципа, что во всякой операции количество материи одинаково до и после операции, что качество и количества начал (элементов) остаются теми же самыми, что происходят только превращения, изменения. На этом принципе основано все искусство делать опыты в химии: необходимо предполагать существование равенства или уравнения между началами (элементами) исследуемых тел и получаемыми из последних посредством анализа».

К концу XVIII столетия большинство ученых стало придерживаться научных представлений, выработанных А. Лавуазье. Это, согласно общепринятой в историко-химической литературе точке зрения, завершило период формирования химии как самостоятельной науки. Принятые «элементаристские» представления о веществах и происхождении их свойств открыли путь для возникновения *химической атомистики*, которая привела к формированию нового научного химического мировоззрения.

ГЛАВА 6. Химическая атомистика Дальтона

6.1. Стехиометрия

Широкое использование количественных методов в химии второй половины XVIII в. привело к появлению работ, направленных на изучение измеримых свойств веществ. В это время были проведены важные исследования по определению количественных соотношений веществ, вступающих в химические реакции.

В середине 1770-х гг. шведский ученый Т.У. Бергман и английский химик Р. Кирван, основываясь на известном еще в средние века факте, что для нейтрализации определенного количества основания необходимо строго определенное количество кислоты, установили веса разных кислот, требующиеся для нейтрализации одинакового количества основания. Работы по определению соединительных весов кислот и оснований в нейтральных солях проводил также немецкий химик К.Ф. Венцель. Он высказал предположение о том, что эти вещества соединяются в постоянных соотношениях, не зависящих от внешних условий.

К подобному заключению пришел и немецкий ученый И.В. Рихтер, подтвердивший на многих примерах, что количество основания в средней соли находится в постоянном отношении к кислоте. (Отметим, что в XVIII в. соли считались продуктом присоединения безводных окислов – кислот и металлических известей. Например, сульфат кальция с использованием современной символики представлялся бы как $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$).

Стехиометрические закономерности В 1793 г. Рихтер провел важное исследование весовых отношений между кислотами и нейтрализующими их основаниями, позволившее ему ввести в химию понятие *стехиометрии*. Рихтер показал, что количества кислот, насыщающих одно и то же количество одного основания, находятся в таком же соотношении, как и количества тех же кислот, насыщающих одинаковое количество другого основания¹. Иначе говоря, в реакциях нейтрализации соблюдалось *правило эквивалентных весов*. Рихтер составил таблицы весов различных оснований, нужных для нейтрализации 1000 частей данной кислоты, и весов различных кислот, нужных для нейтрализации 1000 частей данного основания. Эти таблицы были систематизированы и в 1802 г. опубликованы

¹ Например, одно и то же количество серной кислоты, допустим, 1000 частей, может нейтрализовать либо 700 частей извести, либо 1180 частей едкого поташа. Эти же количества извести и поташа могут быть нейтрализованы одинаковым же количеством азотной кислоты, равным 1350 частям. Таким образом, в реакциях нейтрализации 1000 частей серной кислоты эквивалентны 1350 частям азотной кислоты (а 700 частей извести, соответственно, эквивалентны 1180 частям едкого поташа).

Г.Э. Фишером. (Ниже приведен фрагмент такой таблицы. В скобках даны современные значения, полученные с использованием величин молярных масс компонентов реакции, например, для образования $\text{CaO}\cdot\text{SO}_3$: $56 \times 1000 / 80 = 700$).

Основания		Кислоты	
Известь	793 (700)	Серная	1000 (1000)
Едкий поташ	1605 (1180)	Угольная	577 (550)
		Азотная	1405 (1350)

Данные таблицы давали возможность рассчитать состав солей, которые еще не были разложены, эти расчеты Рихтер и назвал *стехиометрией* (измерением стихий).

Значения эквивалентных весов Рихтера существенно отличаются от современных атомных (и молекулярных) весов, но они (если не принимать во внимание неточности, связанные с несовершенством аналитических методов) могут быть приведены к ним умножением на общий коэффициент. Именно поэтому некоторые исследователи полагают, что развитие таких работ, в принципе могло бы привести к представлению об атомном весе. Однако работы Рихтера по стехиометрии обратили на себя мало внимания современников, а понятие об атомных весах исторически вошло в химию из попыток объяснения газовых законов. Стехиометрические же правила в то время были чисто эмпирическими обобщениями, теоретическое содержание которых оставалось неизвестным.

Стехиометрические закономерности получили объяснение в начале XIX в., когда была найдена связь между внутренним «устройством» веществ и их количествами в химических реакциях. Гипотеза о сущности этой связи, ставшая основой химической атомистики и во многом определившая формирование научного химического мышления, принадлежала английскому физику и химику Дж. Дальтону.



Рис. 18. Дж. Дальтон

6.2. Теория Дальтона

Проблема диффузии в смеси газов

В начале 1800-х гг. Дальтон попытался решить обсуждаемую в то время проблему однородности атмосферного воздуха. Причину того, что газы различного удельного веса в смеси не расслаиваются (как это происходит у несмешивающихся жидкостей), а диффундируют друг в друга, некоторые химики видели в химическом средстве газов, благодаря которому один газ как бы растворяет

другой. Дальтон придерживался иной, высказанной еще И. Ньютоном механической гипотезы «устройства» газов, согласно которой их атомы соединены друг с другом посредством силы притяжения, но между ними действует и сила отталкивания. Эту последнюю Дальтон, согласно приня-

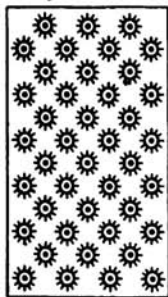


Рис. 19. Строение газообразного вещества по Дальтону

той тогда в физике теории теплорода приписал действию тепла. Каждый атом газа представлялся окруженным теплородной оболочкой (не дающей атомам прийти в непосредственное соприкосновение друг с другом), а плотность оболочки считалась убывающей с увеличением расстояния от центра атома (схематично показано на рис. 19).

Выдвигая различные гипотезы, Дальтон попытался согласовать атомистическое учение Ньютона о строении воздуха с явлением диффузии газов¹. Успешное объяснение факту образования однородной смеси давала гипотеза об отталкивании только однородных атомов, но не атомов разнородных веществ. В этом случае каждый газ смеси должен веси

себя независимо от присутствия других газов и распространяться на весь объем системы. Так Дальтон пришел к известному *закону о парциальных давлениях*, сущность которого заключается в том, что каждый газ в смеси оказывает такое давление на стенки сосуда, как если бы он один занимал все пространство². Однако, гипотеза об отталкивании только однородных атомов требовала признания существования стольких типов сил отталкивания, сколько существует газов, а также признания того факта, что теплота такой силой не является (раз атомы разнородных веществ не отталкиваются). Это последнее предположение оказывалось противоречащим общим представлениям Дальтона о строении газов.

Дальтон попытался модифицировать эту гипотезу и показать, что отталкивающая сила у всех атомов одна и та же – это теплород, но проявляясь она так, что одинаковые частицы отталкиваются друг от друга, а различные – не взаимодействуют вовсе. В начале 1800-х гг. он выдвинул идею о том, что частицы разных газов (вместе с окружающими их теплородными оболочками) имеют различную величину (фактически это означало, что у атомов разных газов теплородные оболочки различны по размерам и плотности).

Экспериментальным подтверждением этого предположения Дальтон счел образование двух объемов окиси азота из одного объема азота и одного объема кислорода. Поскольку два объема окиси азота не могут содержать больше атомов, чем один объем азота или кислорода (оба газа считались

¹ Во времена Ньютона еще не было известно о сложном составе атмосферного воздуха.

² Именно этот закон лежит в основе процесса диффузии газов.

одноатомными), атомы окиси азота должны иметь большую величину (схематично это показано на рис. 20 с использованием символики Дальтона).

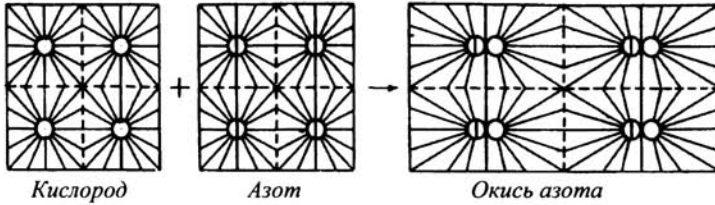


Рис. 20. Образование окиси азота (селитренного газа) по Дальтону

Представление о различиях в величине частиц газов легко объясняло диффузию одного газа в другой нарушением равновесия между частицами разных размеров. Действительно, такие частицы должны были бы оказывать друг на друга давление, обусловленное отталкивающей силой теплородных оболочек. Интересно, что Дальтон проиллюстрировал это при помощи наложения рисунков атомов одного газа друг на друга. Он показал, что при полном совпадении атомов равной величины каждый луч теплородной атмосферы налагается на соответствующий луч другого атома. Следовательно, если эти атомы располагаются рядом, то лучи их теплородных оболочек как бы наталкиваются друг на друга и поддерживают общее равновесие между атомами. Если же в системе есть атомы различных размеров, то их лучи не налагаются, и, следовательно, не наталкиваются друг на друга, что и вызывает движение частиц и взаимопроникновение газов в смеси (рис. 21).

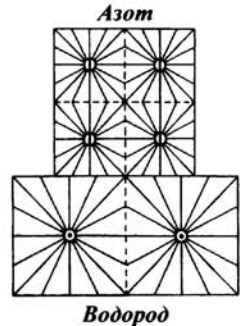


Рис. 21. Иллюстрация, объясняющая диффузию в смеси газов по Дальтону

Понятие атомного веса

Чтобы доказать, что механизм диффузии именно таков, Дальтон попытался рассчитать математически относительные размеры теплородных оболочек у атомов разных газов. Но для вычисления этих размеров, помимо известных величин плотностей газов, ему потребовалось знание их *относительных атомных весов*¹. Таким образом, предположение Дальтона о различии в величинах теплородных оболочек частиц привело

¹ Очевидно, что отношение объемов частиц (атомов) двух газов (v_1/v_2) равно отношению общих объемов этих газов, деленных на число атомов ($V_1/n_1 : V_2/n_2$). Число же частиц каждого газа можно получить, разделив общий вес занимающего данный объем газа на вес одного атома ($n_1=M_1/m_1; n_2=M_2/m_2$). Отсюда получается, что отношение объемов атомов газов таково: $v_1/v_2 = \rho_2/\rho_1 \times m_1/m_2$, где ρ – плотность газа. Второй множитель в этом уравнении фактически представляет собой *относительный атомный вес*.

его к выводу о различии атомов по весу. Так вошло в науку фундаментальное понятие *атомного веса*, который был фактически первой относительной количественной характеристикой каждого атома. Введение этого понятия позволило установить взаимосвязь между макро- и микроуровнями организации вещества и подойти к истолкованию экспериментальных химических закономерностей на основе атомистической концепции, т. е. к *химической атомистике*.

Дальтон предположил, что химические соединения образуются между различным числом атомов определенного веса. Попытка подтвердить эту идею с помощью аналитических данных о весовых соотношениях элементов в соединениях привела его (1803 – 1804 г.г.) к открытию *закона кратных отношений*. Сущность этого закона заключается в том, что, если два элемента образуют несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого, соотносятся как целые числа¹. Например, если в различных соединениях кислорода и азота определить количество кислорода, взятое по отношению к одному и тому же количеству азота, то получатся следующие простые соотношения: *закис азота – 2:1, окись азота – 1:1, двуокись азота – 1:2*.

Установление факта целочисленности соотношений элементов в соединениях (1:2, 1:3, 2:3 и т.д.) подтверждало мысль о том, что в ее основе лежит целостность, химическая неделимость соответствующих микрочастиц вещества. Будучи химически неделимы, они соединяются так, что на один атом одного элемента приходится один, два и т.д. (но не дробное число) атомов другого элемента. Таким образом, с позиций атомистической теории закон кратных отношений получал логичное объяснение.

Концепция химической реакции как взаимодействия между дискретными частицами объясняла и факт существования определенных массовых соотношений реагентов и продуктов химических реакций (стехиометрические закономерности). Действительно, необходимость определенного соотношения мельчайших частиц вещества в реакции означала, что такое же соотношение должно иметь место и в большом объеме этого вещества (построенного из этих мельчайших частиц). Из этого следовала возможность перенести все весовые пропорции, установленные для макровеличин на микровеличины. Это позволило Дальтону приступить к вычислению относительных атомных весов элементов, принимая за единицу атомный вес водорода.

Очевидно, что для подобных расчетов знания только весовых пропорций, в которых одно вещество соединяется с определенным весовым количеством вещества-стандарта (водорода), было недостаточно. Требова-

¹ К открытию закона кратных отношений были близки некоторые химики XVIII в., например, Ж. Л. Пруст, У. Хиггинс и др.

лось еще знание числа атомов, входящих в то или иное соединение¹. Дальтон принял допущение, что *наиболее простая форма* является наиболее вероятной, т. е., что бинарные соединения содержат по одному атому каждого элемента. В этом случае формула воды – HO , формула аммиака – NH , а относительные веса кислорода и азота равны, соответственно, 8 и 4.5. Для тех случаев, когда для двух элементов было известно несколько бинарных веществ, Дальтон принимал более сложные составы. Так, маслянистый газ (этилен) он считал состоящим из одного атома углерода и одного атома водорода (CH), а болотный газ (метан) – из одного атома углерода и двух атомов водорода (CH_2). Атомный вес углерода из этих формул получался равным 6.

В 1803 г. Дальтон опубликовал первую таблицу атомных весов, используя свою систему символов химических элементов. Значения в этой таблице очень отличаются от современных, как вследствие неверной концепции максимальной простоты, так и вследствие несовершенства методов количественного анализа в то время.

Основные положения химической атомистики Дальтона

Суммируя результаты своих работ, Дальтон выдвинул следующие основные положения химической атомистики: атомы неделимы ни механически, ни химически и характеризуются атомным весом; все атомы одного и того же вида тождественны (одинаковы по весу, объему и другим характеристикам); атомы различного вида не тождественны. Разнородные атомы способны соединяться между собой в различных соотношениях, но вследствие своей неделимости, они вступают в соединение только целыми единицами. Соответственно, строение «сложных атомов», образованных всегда из целого числа различных элементарных атомов, объясняет кратность отношений в составе химических соединений. Отметим, что кажущееся противоречие положения о неделимости атома и химической делимости «сложного атома», например углекислоты (CO_2) Дальтон разрешал следующим образом: «хотя такой атом может быть разделен, однако он перестает тогда быть углекислотой, будучи разложен при этом разделении на уголь и кислород».

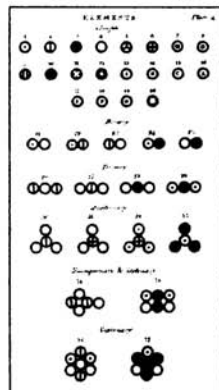


Рис. 22. Символы Дальтона для химических элементов и соединений

¹ Например, в частице воды вес кислорода в восемь раз превышает вес водорода. Атомный вес кислорода будет, однако, меняться в зависимости от того, сколько атомов находится в этом соединении: для H_2O он будет равен 16, а для HO_8 – 1.

Важным аспектом химической атомистики Дальтона было впервые введенное в химию представление о качественной разнородности атомов различных элементов, которая понималась как следствие неких глубинных внутренних различий атомов, проявляющихся в нетождественности их весов и размеров. Эта идея принципиально отличала атомистику Дальтона от корпускуляристских концепций Бойля или Ньютона, предполагавших изначальную качественную однородность мельчайших частиц. В отличие от сторонников идеи об однородности корпускул Дальтон допускал, по его выражению, «существование значительного количества элементарных начал..., которые никогда не могут превращаться одно в другое при посредстве находящихся в нашем распоряжении сил». Сравнение этого заключения Дальтона с идеей Лавуазье о химических элементах показывает, что химическая атомистика позволила соотнести между собой разошедшиеся в древности понятия атома и элемента. Это достигалось положением о том, что каждому элементу соответствует определенный вид атомов.

С современной точки зрения химическая атомистика представляется поворотным моментом в развитии всей химии. Дальтон установил взаимосвязь между эмпирически измеримыми характеристиками веществ и теоретическими представлениями об их атомном строении, в результате чего атом из философской идеи или абстрактно-механической модели превратился в конкретное «химическое» понятие. Атомистика Дальтона сделала более определенным и понятие элемента, а также способствовала возникновению научных представлений о сущности химической реакции и объяснила прерывность весовых отношений в химических соединениях. По мнению некоторых исследователей, с атомистики Дальтона начался новый период развития научных представлений о веществе – этап познания строения вещества после того, как были пройдены этапы познания свойств (алхимия, иатрохимия) и состава (аналитическая химия XVII – XVIII вв.) вещества.

Важно отметить, что для современников Дальтона ценность атомистической гипотезы была далеко не очевидной. Хотя она давала логичное объяснение закону кратных отношений, многие химики считали, что этот закон можно было просто принять как факт, без атомной гипотезы с ее умозрительным правилом наибольшей простоты и понятия об атомах, существование которых невозможно доказать. Преимущества атомистической концепции проявились только к середине XIX в. при создании структурной теории органических соединений. Отметим также, что некоторые химики, склонные придерживаться взглядов о единстве материи, не принимали атомистической теории вплоть до конца XIX столетия. В начале XX в., когда было открыто сложное строение атома, теория Дальтона была пересмотрена.

6.3. Дискуссия о законе постоянства состава

Важное методологическое значение для утверждения химической атомистики Дальтона имела проходившая в течение нескольких лет параллельно с его работами полемика двух французских ученых К.Л. Бертолле и Ж.Л. Пруста о постоянстве состава химических веществ. Предположение о том, что процентный состав химического соединения независимо от его происхождения всегда неизменен, интуитивно принималось многими химиками¹. Однако, в конце XVIII в. это фундаментальное положение еще не было достаточно подкреплено опытом.

По этому вопросу высказывались прямо противоположные суждения. Так, К. Бертолле на основании весьма веских аргументов (см. гл. 8) полагал, что в известных пределах элементы должны соединяться в любых пропорциях в зависимости от преобладания в реакции того или иного элемента. Он признавал, что некоторые соединения как будто имеют постоянный состав, но приписывал это нерастворимости соединений или их особенной способности к кристаллизации.

Противником этой точки зрения выступил Пруст, и ему удалось показать, что во всех случаях, где Бертолле считал, что он приготовил ряд соединений переменного состава, на самом деле имелась смесь двух веществ, из которых каждое в чистом виде обладало различными свойствами и постоянным химическим составом. Поэтому Пруста обычно считают открывателем *закона постоянства состава*. Смысл этого закона состоит в том, что каждое химическое соединение характеризуется строго определенным, постоянным для него процентным содержанием химических элементов.

Полемика о постоянстве состава имела важное методологическое значение, поскольку подтверждение мнения Бертолле о переменном составе тел лишило бы в то время химическую атомистику Дальтона всякой эмпирической опоры². Закон же постоянства состава Пруста стал эмпирической базой атомистики, а впоследствии – классического атомно-молекулярного учения.

¹ При создании химической атомистики Дальтон фактически опирался на это положение.

² В начале XX столетия были открыты соединения переменного состава, получившие название «бертоллиды».

ГЛАВА 7. Атомно-молекулярное учение

7.1. Развитие химической атомистики в первой половине XIX в.

Атомистическое учение Дальтона заключало в себе объяснение физического устройства вещества и объяснение химических явлений. Первое содержало представление об атомах как о мельчайших неделимых частицах определенного веса, способных соединяться с образованием «сложных атомов» (молекул) различного состава, а второе – представления о количестве элементов в сложных атомах, о методах определения атомных весов, об отношении масс реагирующих и образующихся веществ. Именно второй аспект атомистики Дальтона был особенно важен в условиях развития экспериментальной химии, поскольку принятие химиками атомистического учения зависело в первую очередь от соответствия этой теории экспериментальным данным.

Несмотря на методологическую значимость атомистики Дальтона, его идея определять атомный состав соединений по данным весового анализа с применением постулата наибольшей простоты¹ справедливо рассматривалась некоторыми учеными как спекулятивная. Такой точки зрения придерживались, например, английский химик У.Г. Волластон и шведский химик Й.Я. Берцелиус. Этими учеными были предприняты попытки усовершенствовать систему Дальтона на основе собственных исследований и представлений.



Рис. 23. Я. Берцелиус

Так, вместо атомных весов Волластон предложил использовать эквивалентные веса, которые он определил для многих элементов и соединений по отношению к кислороду. Хотя в своих работах он не дал однозначного определения понятию *эквивалент* (и иногда отождествлял его с дальтоновским *относительным атомным весом*), в большинстве случаев его эквиваленты представляли собой соединительные веса, то есть весовые соотношения, в которых соединяются элементы. Пересчитанные относительно водорода (принятого за 1), многие значения эквивалентов Волластона близки к атомным весам Дальтона. Однако, химики (особенно в 1820-е гг.) предпочитали пользоваться именно эквивалентами Волласто-

¹ Это приводило к неправильным формулам соединений и неправильным значениям атомных весов. Более того, атомный вес одного и того же элемента (например, азота) различался в зависимости от того, из анализа какого соединения он был получен (окиси азота или аммиака). Однако несовершенство техники взвешивания какое-то время позволяло округлять результаты разных анализов.

на, казавшимися менее произвольными по сравнению с атомными весами, т. к. они рассчитывались не на основании абстрактного дальтоновского постулата, а на основании экспериментальных фактов.

Существенный вклад в развитие химической атомистики внес Й.Я. Берцелиус, который попытался создать на основе идей Дальтона целостную, подкрепленную многочисленными экспериментальными данными теорию. Отметим, что закон кратных отношений и атомные веса Дальтона были выведены на основании весьма ограниченного круга соединений, который был расширен благодаря работам Т. Томсона и У.Г. Волластона. Берцелиус же путем многочисленных аналитических экспериментов проверил и доказал достоверность этого закона применительно ко многим неорганическим оксидам, солям и (впоследствии) к органическим соединениям.

Не принимая дальтоновского правила наибольшей простоты, Берцелиус в своих работах пытался вывести состав «сложных атомов» из стехиометрических закономерностей. Базовый принцип, который он положил в основу своих соображений, сводился к постулированию простых отношений между числом атомов кислорода в составе оснований и кислот (т.е. в составе основных и кислотных окислов), образующих соли. Таких стехиометрических закономерностей им было подмечено довольно много. Например, одна из них заключалась в том, что в средних солях кислород кислоты составляет простое число, кратное кислороду основания. В некоторых случаях ему не удавалось, однако, установить подчинение составов солей этим закономерностям (например, в солях фосфорной кислоты отношение кислорода кислоты к кислороду основания не целое – 5/3). По этой причине для вывода числа атомов в соединениях Берцелиус не ограничивался применением только одного критерия, а принимал во внимание все «косвенные соображения», в том числе *аналогии* (например, аналогия кислорода и серы позволяла ему изучать соединения серы в тех случаях, когда в ряду кислородных соединений отсутствовали какие-либо члены). Таким образом, подход Берцелиуса к рассматриваемому аспекту атомистической теории был существенно более глубоким по сравнению с подходом Дальтона.

В 1814 г. Берцелиус составил свою первую *таблицу атомных весов*, которые определил с высочайшей по тем временам аналитической точностью. Однако, поскольку критерии Берцелиуса для суждений о составе

Noms des substances	Formules	« Poids de l'atome » (24)	
		O = 100	H = 1
Hydrogène	H	0,2598	0,50
	H	12,4798	1,00
Carbone	C	76,14	6,13
Eau	$\frac{H}{O}$	112,48	9,01
Ac. sulfurique (24)	$\frac{S}{O}$	504,16	50,16
Soude (24)	Na	390,00	31,32
Chlor. sodique (24)	NaCl	733,88	58,78
Alcool	$\frac{C}{H}{O}$	290,31	23,26

Рис. 24. Символы Берцелиуса для элементов и их соединений

соединений не были безупречными, он иногда принимал неправильные формулы и, соответственно, неверные значения атомных весов. Впоследствии Берцелиус постоянно уточнял эти значения (см. ниже). Отметим, что в том же 1814 г. Берцелиус ввел для обозначения химических элементов и их соединений символы, во многом сохранившиеся до настоящего времени. Введение такой символики было очень плодотворным в плане возможности передавать точную информацию об уже известных веществах и превосходить с помощью комбинирования этих символов новые формулы соединений для последующей экспериментальной проверки.

Итак, метод вычисления атомных весов путем весового анализа неизбежно требовал (помимо признания закона постоянства состава) каких-то допущений в определении числа атомов в сложной частице. В начале XIX в. наметился, однако, путь для точного определения этого числа (и, соответственно, атомного веса) – с помощью объемного анализа веществ в газообразном состоянии.

Закон объемных отношений

В 1805 г. французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак (совместно с немецким естествоиспытателем Александром фон Гумбольдтом) показал, что при образовании воды из кислорода и водорода независимо от преобладания того или другого газа один объем кислорода всегда соединяется с двумя объемами водорода (соотношение 1:2). Изучив затем объемные соотношения газов в реакциях образования закиси азота, аммиака, оксидов серы и др., Гей-Люссак установил, что объемы соединяющихся газов и продуктов реакции соотносятся как целые числа. Это обобщение получило название *второго закона Гей-Люссака* и сыграло очень важную роль в развитии атомно-молекулярного учения.

Найденные закономерности привели Гей-Люссака к мысли об отсутствии взаимодействия между частицами в газообразных телах. Развитие этой идеи могло бы привести к выводу о равенстве числа частиц в одинаковых объемах газов (при одинаковых условиях) и, соответственно, к выводу о пропорциональности весов одинаковых объемов газов и их атомных весов. Гей-Люссак, однако, на основании своих опытов не попытался пересмотреть атомные веса Дальтона, хотя считал, что открытый им закон может способствовать развитию атомистики.

Следует отметить, что и сам Дальтон предполагал возможность определения атомных весов на основании плотности веществ в газообразном состоянии, однако отверг эту возможность. В случае равенства числа частиц в равных объемах газов число вступающих в соединение и образующихся частиц дается непосредственно числом объемов. Но при традиционном рассмотрении реакции образования, например окиси азота как реакции *простого присоединения* n частиц азота к n частицам кислорода в ней следовало ожидать образования n частиц окиси азота ($N+O = NO$). Однако на-

блюдаемое экспериментально удвоение объема ($N_2 + O_2 = 2NO$) означало с точки зрения Дальтона либо неравенство числа частиц в равных объемах газов¹, либо возможность разделения атомов реагирующих газов на половинки (Рис. 25). Второе допущение противоречило основному положению атомистики – механической неделимости атомов и разрушало методологическую основу закона постоянства состава и кратных отношений. Поэтому оно и было отвергнуто Дальтоном, предположившим неточность в экспериментах Гей-Люссака.

Й.Я. Берцелиус в своих работах также сделал попытку согласовать данные весового и объемного анализа. Он принял, что в одинаковых объемах газообразных веществ содержится одинаковое число атомов и что, например, вода состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода. Для объяснения образования двух, а не одного объема воды при ее синтезе из элементов (как должно было бы быть в представлении об одноатомности молекул простых газов $2H + O = H_2O$) Берцелиус вынужден был прибегнуть к гипотезе об увеличении расстояния между «сложными атомами» воды по сравнению с простыми газами.

После 1819 г. Берцелиус, хотя и использовал объемный анализ для установления атомного состава и молекулярных весов некоторых соединений, но в большей степени опирался на открытый в этом же году закон изоморфизма Митчерлиха и закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти. Дюлонг и Пти показали, что произведение атомного веса простых тел на теплоемкость есть величина постоянная. Сущность же закона Митчерлиха сводилась к тому, что «одинаковое число атомов, если они связаны одинаковым образом, дает одинаковые кристаллические формы, и эти формы не зависят от природы атомов, а только от их числа и способа связи между ними». Опираясь на эти законы, Берцелиус исправил формулы многих соединений и значения атомных весов, и в 1826 г. предложил новую таблицу, атомные веса в которой в большинстве случаев близки к современным.

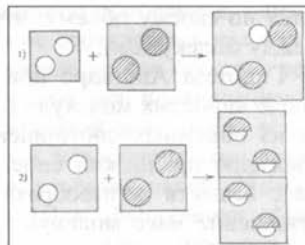


Рис. 25. Варианты объяснения образования двух объемов NO

7.2. Молекулярная концепция Авогадро

Важные идеи о возможности соединить закон Гей-Люссака с атомистической системой Дальтона были высказаны в работах итальянского физика А. Авогадро. В 1811 г. Авогадро сформулировал гипотезу о том,

¹ Напомним, что эта реакция подтверждала изначальное допущение Дальтона о различных размерах теплородных оболочек атомов разных газов. Из этого допущения следовало, что число атомов в одинаковых объемах разных газов неодинаково.

что число молекул¹ в одинаковых объемах любых газов (при одинаковых условиях) всегда одинаково. Соответственно, расстояние между молекулами (если пренебречь их собственными размерами) одинаково для любых газов. Хотя Авогадро, так же как и Дальтон, придерживался теории теплорода, он, однако, считал, что теплородные оболочки не настолько отличаются по своему объему, чтобы повлечь за собой различие в расстояниях между молекулами.

Гипотеза Авогадро привела его к выводу о том, что относительное число «простых молекул» (атомов) в соединении непосредственно вытекает из объемных соотношений образующих его газов. Исходя из этого, Авогадро предложил способ определения относительных молекулярных масс веществ в газообразном (парообразном) состоянии. Он писал, что отношение масс молекул таково же, что и отношение плотностей газов при одинаковых давлениях и температуре².



Рис. 26. А. Авогадро

Вторая важная идея, высказанная Авогадро, заключалась том, что частицы газов не обязательно соединяются друг с другом целиком. Для объяснения несоответствий в объемах продуктов газофазных реакций синтеза воды, окиси азота и др. он ввел предположение о том, что молекулы простых газов образованы не из одной, а из некоторого числа частиц (объединенных в одну притяжением). Соответственно, в процессе реакции возможно деление молекул простых веществ на компоненты. (Авогадро специально не уточнял пределов делимости молекул, хотя в одной из работ писал, что при взаимодействии газообразного кислорода и водо-

рода происходит деление их молекул надвое).

Молекулярная теория Авогадро очень долгое время не получала распространения среди химиков. Среди причин непопулярности этой теории называют формулировку гипотезы Авогадро в контексте уже устаревшего учения о теплороде, отсутствие независимого метода определения молекулярных масс и независимых экспериментальных доказательств многоатомности молекул простых газов. Наиболее же существенным препятствием распространению взглядов Авогадро считают отсутствие четкого разграничения между понятиями «атом» и «молекула». Эта проблема заключалась не столько во взаимозаменяемости терминов «атом» и «моле-

¹ Для обозначения понятий и «атом», и «молекула» Авогадро использовал термин «молекула», иногда конкретизируя его: *элементарная молекула* (атом) и *интегральная молекула* (молекула).

² В 1814 г. французский физик М. Ампер, по-видимому, независимо от работ Авогадро, высказал близкие идеи.

кула» в работах того периода, сколько в отсутствии четкого понимания того факта, что «молекула Авогадро» является принципиально другой структурной единицей вещества по сравнению с «дальтоновским атомом». Атомистика XIX в. фактически предполагала наличие только двух основных уровней организации вещества: макротела и атома. Хотя мышление химиков постепенно приближалось к представлению о молекуле, однако она понималась именно как «сложный атом» и не осознавалась как некая новая целостность, которая может быть характерна и для простых тел. Поэтому идеи о делимости молекул многих простых тел, привнесенные в теоретическую химию как бы с другой, непривычной и не очень ясной молекулярной стороны, оказались, в основном, невоспринятыми химиками-атомистами, склонными придерживаться альтернативной атомистической гипотезы Дальтона и Берцелиуса. (Для объединения обеих теорий необходимо было отказаться от исходного методологического положения и осознать, что атом и молекула представляют собой качественно различные ступени организации вещества).

В результате вплоть до середины 1840-х гг. можно указать лишь единичные обращения к гипотезе Авогадро. Так, в 1826 г. французский химик Ж.Б. Дюма предложил метод определения атомного веса тел по плотности их паров в газо- или парообразной форме, применимый ко многим веществам, в том числе органическим. При этом в основу своего метода Дюма положил гипотезы, по существу, совпадающие с обеими гипотезами Авогадро. При этом Дюма (фактически так же, как и Авогадро), считал, что образующиеся при делении молекул частицы не следует рассматривать как предел деления веществ. В 1833 г. французский ученый М.А. Годэн в одной из своих работ высказал мысль о том, что при одинаковом давлении и температуре молекулы газообразных тел находятся на одном и том же расстоянии. Он заключил, что молекулы простых газов состоят по меньшей мере из двух атомов, и при соединении их друг с другом каждая образующаяся молекула делится надвое. Важно отметить, что Годэн впервые обратил внимание на необходимость четкого и разграничения содержания понятий «атом» и «молекула». Однако эта работа, так же как и работы Авогадро, по-видимому, не привлекла внимания химиков.

7.3. Реформа системы атомных весов

Атомные веса или эквиваленты?

Существование различных систем атомных весов в первой половине XIX в. вносило серьезные осложнения в практику химических исследований (некоторые значения атомных весов в различных системах приведены в таблице). Особенно это стало заметно к 1840-м гг., когда химические эквиваленты, в частности, предложенные Л. Гмелиным, получили широкое распространение в химической

литературе¹. Ситуация осложнялась и тем, что само понятие эквивалент понималось по-разному: как соединительный вес, как атомный вес, как равнозначные количества вещества в реакциях замещения и т.п. В зависимости от принятой системы формулы соединений (минеральных и органических) составлялись по-разному и, соответственно, для одних и тех же веществ могло существовать несколько разных формул. В таких условиях некоторые ученые высказывали сомнения в необходимости и целесообразности установления числа атомов в соединениях (поскольку не было средств для однозначного определения истинного числа атомов в них). Важно подчеркнуть, что в 1840-х гг. разницей в определении формул соединений стал серьезно задерживать развитие органической химии, в которой был уже накоплен большой эмпирический материал, нуждавшийся в обобщении и систематизации.

Элемент	Гмелин (1827)	Дюма (1828)	Берцелиус (1835)
H	1	1	1
C	6	6	12.3
O	8	16	16
Na	23.3	46.6	46
I	32.2	64.4	128

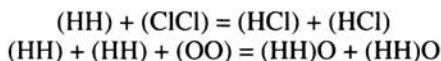
Именно в рамках органической химии в конце 1840-х – начале 1850-х гг. произошло возрождение и развитие атомно-молекулярных представлений, которое было связано, главным образом, с работами французских химиков Ш. Ф. Жерара и О. Лорана.

Работы Ш. Жерара и О. Лорана

В ходе своих исследований Ш. Жерар пришел к выводу, что в качестве общей меры для изучения свойств и составов органических веществ атомные веса представляют больше удобства по сравнению с системой эквивалентов. К этому выводу его привело обнаружение того факта, что количества выделяемых в органических реакциях углекислоты и воды соответствуют всегда двум (или четному числу) эквивалентов (например, вместо H_2O выделяется обычно H_4O_2 , вместо $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{O}_4$). Ш. Жерар предположил, что это объясняется ошибками в принятых эквивалентах углерода и кислорода и предложил увеличить вдвое принятые значения эквивалентных весов этих элементов и, соответственно, исправить формулы органических соединений. Новые атомные веса Жерара в большинстве случаев совпадали с атомными весами Берцелиуса.

¹ Эквиваленты Гмелина, ближе всего подходившие к соединительным весам, численно были равны уменьшенным вдвое атомным весам Берцелиуса для ряда элементов, в том числе для основных, входящих в состав органических соединений.

Ознакомившись с идеями Ш. Жерара, О. Лоран предложил использовать в записи химических реакций обозначения половинных объемов эквивалентов простых газов ($H_{1/2}$, $Cl_{1/2}$). В середине 1840-х гг. он пришел к мысли о существовании двойных молекул этих веществ (H_2 , Cl_2) и высказал предположение о том, что в реакциях такие молекулы могут делиться на два атома. «Даже если допустить, – писал Лоран, – что существует предел делимости материи, мы не обязаны считать атомы химиков таким пределом, и мы вполне будем в состоянии понять причину закона определенных пропорций¹, предположив, что химические атомы на самом деле представляют собой молекулярные группы, составленные из некоторого числа меньших атомов». В одной из последующих статей, пользуясь обозначениями Берцелиуса, Лоран предложил уравнения с обозначениями двухатомных молекул газообразных простых тел:



Используя новые химические формулы, которые начал применять Ш. Жерар, О. Лоран проиллюстрировал принципиальное различие между понятиями *атом* и *эквивалент*. Он показал, например, что атом кислорода эквивалентен атому серы, а атом водорода – атому галогена, но каждый атом первой пары эквивалентен двум атомам второй пары.

Таким образом, Ш. Жерар и О. Лоран в середине 1840-х – нач. 1850-х гг. инициировали своеобразную реформу сложившейся в химии системы атомных весов. Большую роль в этой реформе сыграли работы итальянского химика С. Канницаро и особенно его выступление на первом Международном конгрессе химиков.

Система химических понятий по Канницаро

В 1858 г. Канницаро предложил объективный метод определения молекулярных весов газообразных веществ непосредственно по их относительной плотности $M = 2D_{H_2}$ ². С помощью этого метода он исправил некоторые неточные атомные веса в системах Берцелиуса и Жерара. Проанализировав работы Авогадро, Ампера, Годэна, Дюма, Жерара и Лорана, Канницаро внес ясность в вопрос о различии атомных, молекулярных и эквивалентных весов и придал атомно-молекулярной теории законченный характер³. Он сформулировал следующее определение понятия «атом»: «Различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целы-

¹ Т. е., закона кратных отношений.

² В 1856 г. аналогичную формулу ($M = 29D_{воздух}$) предложил Д.И. Менделеев.

³ Отметим, что математическая разработка кинетической теории газов (1856 – 1857), а также открытие к тому времени А.Э. Сент-Клер Девилем явления термической диссоциации молекул газов дали физическое обоснование гипотезе Авогадро.

ми кратными одного и того же количества, которое, выступая всегда нераздельно, должно с полным основанием именоваться атомом». В своей речи на Первом международном химическом конгрессе в Карлсруэ (сентябрь, 1860) С. Канницаро убедил многих ученых принять атомно-молекулярное учение и предложил придерживаться единой системы основных химических понятий – молекулы как наименьшего количества простого или сложного вещества, вступающего в реакцию и атома как наименьшего количества элемента, входящего в состав молекул. Таким образом, в этой системе подразумевалась принципиальная равнозначность простого и сложного вещества.



Рис. 27. С. Канницаро

Атом же мыслился не как неделимый первичный объект материи (то есть не как дальтоновский атом), а как некая мельчайшая «элементарная единица». Отсутствие прямых доказательств существования атомов приводило к тому, что, несмотря на широкое признание взглядов Канницаро, и после съезда в Карлсруэ оставались естествоиспытатели, которые либо не приняли атомистики вообще, либо рассматривали атомы лишь как удобную, но гипотетическую модель для разъяснения некоторых явлений.

Тем не менее, большинством ученых второй половины XIX в. атомно-молекулярное учение было принято, и его распространение сделало возможными такие важные теоретические достижения в химии, как развитие понятий о валентности и о химической структуре.

ГЛАВА 8. Теории строения органических молекул

8.1 Проблема химического сродства

Важной проблемой химии (и естествознания вообще) всегда была проблема химического сродства, т.е. вопрос о причинах взаимодействия веществ и особенностях этого взаимодействия. В рамках корпускулярных представлений XVII в. его объясняли соответствием форм мельчайших частиц реагирующих веществ друг другу. В XVIII в. с распространением взглядов И. Ньютона причину сродства стали видеть в притяжении частиц – силе, действующей на малых расстояниях.

В 1770-х гг. учение о сродстве было развито в работах шведского ученого Т. Бергмана. Бергман постулировал, что силы сродства (т.е. силы притяжения частиц) у разных веществ неодинаковы. Именно этим различием и объяснялось определенное направление химической реакции: из нескольких тел с данным телом полностью должно соединяться то, притяжение которого (т.е. сродство) максимально. Для каждого же конкретного вещества Бергман считал сродство постоянным, характеризуемым количественно на основании способности вещества вытеснять другие из соединений.

Это постоянство сродства в контексте представлений о нем как о движущей силе химических реакций не объясняло, однако, их зависимости от температуры, растворимости и других факторов, влияние которых на ход химических процессов подтверждалось многочисленными экспериментами. В конце XVIII – начале XIX вв. французский химик К. Бертолле предложил теорию, согласно которой силы сродства зависят не только от сил притяжения, но и от условий эксперимента, в частности, от количеств участвующих во взаимодействии веществ. В рамках этой концепции величина сродства для каждого вещества оказывалась непостоянной (как в представлении Бергмана), а способность, например, кислот и оснований вытеснять из солей соответствующие кислоты и основания сама по себе не могла служить мерой его силы. Так, по мнению Бертолле, серная кислота вытесняла углекислоту из ее солей не потому, что она обладала более сильным сродством к основанию, а потому, что летучая углекислота удалялась из реакционной смеси и не могла конкурировать с серной кислотой. Подобные воззрения Бертолле, хотя и содержали в себе много рационального¹, после завершения дискуссии о постоянстве состава (см. гл. 6) были забыты.

¹ В перспективе, эти взгляды вели к учению о равновесии (*закону действия масс*). Однако большинство историков химии полагает, что во времена Бертолле, когда между концентрацией и общим количеством вещества в реакции еще не осознавали существенного различия, создание такого учения было невозможно.

Электрохимическая теория сродства

В XIX в. в связи с расширением экспериментов по использованию гальванического тока для разложения различных веществ, возникла идея о том, что силы сродства имеют электрическую природу. Еще в 1806 – 1807 гг. английский ученый Г. Дэви развил концепцию о возникновении химического взаимодействия благодаря притяжению электризуемых при контакте (с образованием зарядов разного знака) мельчайших частиц вещества. Позже широкое распространение получила электрохимическая теория сродства Й.Я. Берцелиуса. Берцелиус исходил из предположения о том, что все атомы изначально электрически заряжены и биполярны, но один из зарядов всегда преобладает над другим. Поэтому каждый атом ведет себя как монополярный (заряженный или положительно, или отрицательно). Все элементы Берцелиус расположил по степени их электроположительности (электроотрицательности). Кислород в этом ряду был абсолютно электроотрицательным элементом (т. е. обладающим максимальным избытком отрицательного электричества на индивидуальном атоме)¹.

С помощью электрохимической теории Берцелиус объяснил распространенные в то время дуалистические представления о солях, кислотах и основаниях. Образование кислот и оснований из двух частей выводилось из различной электрической полярности металла или неметалла с кислородом, например, для кислоты – $S^+O_3^-$, и для основания – Ca^+O^- . Молекула кислоты при этом не считалась электронейтральной, она приобретала в целом отрицательный заряд, благодаря большому содержанию кислорода (SO_3^-). Оксиды металлов считались электроположительными, так как в них преобладал электроположительный характер металла (CaO^+). Соответственно, образование солей как продуктов присоединения кислоты и основания ($CaO^+SO_3^-$) также укладывалось в рамки объяснений с помощью электрохимической теории сродства. Подобные представления о сродстве давали логичное и рациональное объяснение довольно многим известным тогда неорганическим реакциям и явлениям электролиза, и поэтому поддерживались большинством ученых.

На основе своей теории Й.Я. Берцелиус предпринял попытку объяснить «конституцию» органических веществ. Именно в рамках этой и подобных попыток других ученых, в конечном счете, электрохимическая концепция Берцелиуса была отвергнута, а учение о сродстве получило дальнейшее развитие в выявлении дискретного характера сил химического сродства, т. е. в учении о валентности.

¹ Т.о. берцелиусовское понятие электроотрицательности отличается от одноименного современного понятия, обозначающего способность атома оттягивать отрицательный заряд в соединении с другими атомами.

8.2 Представления о «конституции» органических молекул

Проблема разнообразия органических веществ

Органические соединения были известны очень давно, однако вплоть до конца XVIII в. представления об их составе и свойствах были неопределенными, а их происхождение объяснялось в рамках концепции *витализма* (от лат. *vita* – жизнь). Сторонники этой концепции полагали, что вещества, составляющие организмы животных и растений, образовывались в них под действием особой «жизненной силы», и, соответственно, возможность получения таких веществ вне живого организма исключалась.

Виталистические взгляды, известные с глубокой древности, в тех или иных формах высказывались некоторыми известнейшими химиками и в XIX в. Несостоятельность этих представлений была доказана синтезом органических соединений из неорганических: немецкий химик Ф. Велер (1828) получил искусственным путем мочевины, немецкий химик А. Кольбе (1845) – уксусную кислоту из простейших неорганических соединений, французский химик М. Бертелло (1860-е гг.) синтезировал целую серию природных веществ.

Впервые элементный состав ряда различных органических веществ определил А. Лавуазье. Он показал, что они образованы очень небольшим количеством элементов (главным образом, углеродом, водородом, кислородом и азотом). Поэтому многообразие свойств этих соединений не удавалось объяснить в рамках привычной для химиков однозначной зависимости свойств от элементного состава. Так перед исследователями был поставлен важный вопрос о причинах большого разнообразия органических веществ при очень ограниченном числе входящих в их состав элементов. Сам Лавуазье предположил, что оно обусловлено различием количественного содержания одних и тех же элементов в этих соединениях.

«Радикальные» модели органических соединений

Однако уже в начале XIX в. получила распространение другая точка зрения, которой придерживались Ж.Л. Гей-Люссак, Й.Я. Берцелиус и другие химики. Они полагали, что свойства органических тел обусловлены не только качественным и количественным составом, но и *конституцией* соединения – некой внутримолекулярной упорядоченностью атомов или их группировок¹. (Понятие «конституция» явилось прообразом более позднего понятия «структура», однако, в отличие от последнего, не учитывало особенностей распределения сил средства между атомами).

¹ Впоследствии распространению такого взгляда способствовало открытие явлений *изомерии* (различий свойств веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав).

В рамках такой точки зрения множественность органических соединений объяснялась посредством своеобразного искусственного увеличения количества элементов, достигавшегося с помощью понятия *радикал*. Под радикалом понимали группировку нескольких атомов, которая не изменялась в ряде соединений, в стехиометрическом плане соответствовала реальному атому, а также являлась носителем определенных свойств (например, радикалом считали «циан» -CN). Введение *радикального состава* в дополнение к *элементному составу* позволяло объяснить многообразие органических веществ.

Принятие «радикальной» конституции органической молекулы, в свою очередь, потребовало уточнений тех принципов, по которым следовало «вычленять» в ней радикалы. Различие в выборе этих принципов привело к тому, что радикальные модели, распространенные в первой трети XIX в., весьма существенно различались между собой. Одной из них придерживался Берцелиус, который, как указывалось выше, пытался интерпретировать состав известных тогда, в основном, полярных органических соединений в терминах электрохимической теории сродства. Берцелиус вычленял в составе кислородсодержащей органической молекулы электроотрицательный кислород и электроположительный сложный углеводородный радикал (пример для этанола приведен в таблице).

Отметим, что выделение кислорода в «формуле» органического соединения Берцелиус не связывал с какой-то особой функциональной ролью этого элемента¹, а различие в свойствах органических веществ объяснял различием в пространственном расположении атомов в радикале. Таким образом, его «формула» органического соединения, в сущности, никак не характеризовала свойства последнего. Фактически Берцелиус придерживался своей модели лишь как соответствующей его общей электрохимической концепции, а также некоторым стехиометрическим закономерностям, найденным при исследовании неорганических веществ.

Иные *радикальные модели* конституции органических соединений были предложены в работах Ж.Л. Гей-Люссака, Ж.Б. Дюма, Ю. Либиха и других химиков. В этих моделях сложная органическая молекула мысленно расчленялась на несколько изначально «предсуществующих» в ней радикалов – группировок, внутри которых атомы связаны более прочно (т. е. большей силой химического сродства), чем с атомами других фрагментов (предполагалось даже, что эти группировки способны к самостоятельному существованию)². «Формула» органического вещества в этом случае представ-

¹ Интересно, что Берцелиус считал кислород взаимодействующим со всеми входящими в состав радикала атомами благодаря действующей сложным образом силе сродства, что, строго говоря, лишало молекулу дуалистичности.

² Некоторые исследователи полагают, что самостоятельное существование радикалов не являлось обязательной логической компонентой теории радикалов. Однако, неудачные попытки их синтеза часто использовались как аргумент против этой теории.

лялась как комбинация радикалов ($R_1 \cdot R_2 \dots$), а свойства вещества ставились в зависимость от особенностей такого внутреннего «членения» молекулы.

Таблица

Некоторые формулы этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) периода первой половины XIX в.

Различия обусловлены не только способами выделения радикалов, но и разном в использовании атомных и эквивалентных весов углерода, кислорода и др. (см. главу 7); формулы органических веществ часто удаивались и учетверялись.

Я. Берцелиус	$(\text{C}^2\text{H}^6) \cdot \text{O}$
Ж.Б. Дюма	$\text{C}^8\text{H}^8 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
Ю. Либих	$\text{C}^4\text{H}^{10} \cdot \text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$
Э. Митчерлих	$\text{C}^4\text{H}^{10} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{H}^2$

Важной чертой радикала в рамках подобных представлений была его способность в ходе химических реакций перемещаться из одного органического соединения в другое без изменений, подобно атомам при превращениях неорганических веществ (ср., например, реакции $\text{K-CN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-CN} + \text{KCl}$ и $\text{K-I} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-I} + \text{KCl}$). Соответственно «вычленение» радикалов в органической молекуле выводилось на основании изучения характерных для нее реакций, главным образом, реакции соединения и разложения¹. Например, из процесса гидратации этилена с образованием этилового спирта Ж.Б. Дюма заключил, что спирт содержит два радикала: этилен и воду (см. соответствующую формулу в таблице).

Хотя в теориях радикалов Дюма, Либиха и др. делалась рациональная попытка соотнести «вычленяемый» в соединении радикал с характером реакций данного соединения, эти теории имели серьезные возражения. Основное из них касалось зависимости «вычленения» радикалов в молекулах от выбора химических процессов, характерных для данного соединения. Основываясь на различных реакциях, «формулу» одного и того же соединения можно было представить совершенно по-разному, выделяя в нем разные по составу и свойствам радикалы (ср. формулы для этанола Дюма, Либиха и Митчерлиха в табл.). Подобная зависимость конституции молекулы от выбора используемых для ее определения химических реакций означала неопределенность самой этой структуры.

Теория типов Дюма

В конце 1830-х гг. стали формироваться новые взгляды на природу органических тел. В результате систематического изучения реакций замещения, проведенного Ж.Б. Дюма, О. Лораном и другими химиками, было показано, что в органических соединениях водород может быть замещен на хлор и другие галогены. Данные этих экспериментов оказыва-

¹ А также процессы замещения, не затрагивающие элементного состава радикалов, например, замещения альдегидного водорода в бензальдегиде, проведенные Либихом и Велером)

лись несовместимыми с электрохимической теорией сродства, т. к. электроотрицательный элемент хлор занимал место электроположительного водорода¹.

Более того, эксперименты Ж.Б. Дюма по хлорированию уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{COOH}$) показали, что в этой реакции химическое превращение претерпевает сам радикал, и при этом исходные и хлорированные соединения имеют довольно близкие химические свойства. Возможность «внутрирадикального» замещения не соответствовала понятию о неизменном радикале и привела Ж.Б. Дюма к мысли отвергнуть саму идею «раздробления» органической молекулы на предсуществующие группы.



Рис. 28. Отбеленные хлором восковые свечи (выделение едкого газа при их горении вызвало интерес Ж. Дюма к реакциям замещения)

Он предложил принципиально иную трактовку конституции органических соединений, а именно соотнесение каждого вещества с определенным *типом* – молекулярной системой, фундаментальные химические свойства которой оставались постоянными при замещениях водорода на хлор и

другие галогены (например, уксусная и трихлоруксусная кислоты относились к одному типу).

Типическая формула записывалась как $\text{C}^x\text{H}^y\text{O}^z\dots$ и уже не предполагала расчлененности молекулы на радикалы и не соответствовала электрохимической концепции. Эта формула фактически означала рассмотрение органической молекулы как цельной упорядоченной системы атомов. Химическая индивидуальность такой молекулы должна была определяться какой-то дополнительной характеристикой, отличной от «радикальной структуры» и элементного состава (поскольку и то и другое могло изменяться при сохранении основных свойств вещества). В качестве такой характеристики Ж.Б. Дюма называл взаимное пространственное расположение атомов в молекуле.

Работы Ж.Б. Дюма поставили важный вопрос о причинах сохранения или утраты веществами своих изначальных свойств в органических реакциях. Попытка ответить на этот вопрос была сделана в *теории ядер* О. Лорана. В этой теории ярко выявилось характерное для середины XIX в. противоречие во взглядах на органическую молекулу: унитаризма, принимающего в качестве общего принципа внутренней структуры молекулы ее целостность, и дуализма, объясняющего протекание хими-

¹ Отметим, что для случаев замещения электроположительного водорода в кислотах на металл (также электроположительный) подобного несоответствия не возникало. В 1815 г. Гей-Люссак показал, что в синильной кислоте водород может замещаться хлором, но тогда этому факту не придали особого значения.

ческих реакций органических веществ посредством представлений о «расчлененности» молекулярной структуры.

Лоран высказал идею о том, что все органические соединения происходят от фундаментального углеводородного ядра, которое может претерпевать разнообразные замещения (становясь *производным ядром*, т.е. замещенным углеводородом). При этом в реакциях присоединения к фундаментальному ядру (или отщепления ранее присоединенного фрагмента), согласно Лорану, свойства полученных соединений изменялись. В реакциях же замещения водорода в ядре, вследствие сохранения в ядре типа пространственной упорядоченности атомов, основные физико-химические свойства продукта и исходного вещества оказывались аналогичными. Свойства органических молекул в теории Лорана ставились, таким образом, в зависимость от распределения отдельных атомов или атомных групп между ядром и внеядерным фрагментом. Хотя каждый фрагмент молекулы (ядро и внеядерная группировка) в этой теории представлялся унитарным, молекула в целом, оказывалась дуалистичной, и свойственное радикальным концепциям представление о том, что одни атомы связаны в молекуле прочнее, чем другие, в теории ядер сохранилось.

Итак, в теориях 1820 – 1840-х гг. конституция органических соединений мыслилась или как комбинация «предсуществующих» радикалов, или как способ пространственного расположения атомов.

Унитаристская концепция Жерара

Несколько иную концепцию разрабатывал французский химик Ш. Жерар. Жерар рассматривал молекулу как унитарную систему¹, в которой все атомы связаны между собой примерно одинаковой силой химического

сродства и способны замещаться на радикалы (при этом радикал рассматривался только как фрагмент, в химических реакциях замещающий определенный атом; равноценность межатомных взаимодействий при таком замещении не терялась). Чтобы представление о радикале не противоречило унитаристской концепции, Жерар высказал мысль о том, что радикалы не предсуществуют в молекулах, а проявляются только в момент взаимодействия с другими веществами. Т.е. свойственная органической молекуле *структурность* (внутримолекулярная упорядоченность) проявлялась, по Жерару, только в процессе реакции и, следовательно, оказывалась непознаваемой с по-

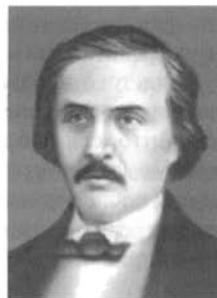


Рис. 29. Ш. Жерар

¹ Следует отметить, что термины *унитаризм* и *дуализм* в рассматриваемых теориях несколько условны, т.к. в рамках почти каждой концепции можно усмотреть некоторую долю отступления от «чистого» дуализма или унитаризма (подробнее см. [2, гл.1-4]).

мощью химических методов (дающих информацию о начальных и конечных веществах, но не о промежуточном процессе).

В начале 1850-х гг. Жерар, исходя из представлений об органических веществах как продуктах постепенного усложнения простых минеральных веществ (за счет замещения их элементов на радикалы), предложил классифицировать все органические соединения как производные четырех «неорганических» типов (H_2 , HCl , H_2O , NH_3) (рис. 30). Соответственно, типическая формула Жерара показывала, какие упрощения могут происходить в данной молекуле в определенных реакциях¹ (например, из формулы этанола следовало, что может отщепляться H или OH).

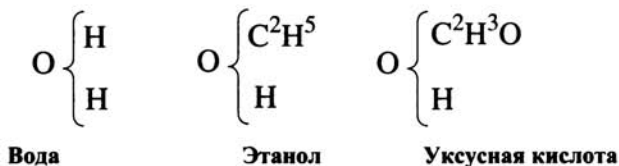


Рис. 30. Формулы Жерара для соединений, относящихся к типу воды.

Типы Жерара, несмотря на их некоторое внешнее сходство с современными структурными формулами, на самом деле принципиально от них отличались, поскольку не выражали способа связи элементов в молекуле. Представление органической молекулы как последовательности связанных друг с другом отдельных атомов было в то время не характерно для химического мышления, стремившегося, как указывалось выше, представить ее как комбинацию радикалов или определенную пространственную организацию атомов.

Для того чтобы подойти к понятию *структуры* химикам нужно было провести мысленное «дробление» радикалов до отдельных атомов и осознать, что каждый из них обладает определенной соединительной способностью (химическим сродством). Эта способность и определяет возможность последовательного усложнения органической частицы путем замещения того или иного атома в молекуле на другие атомы или группировки.

8.3 Структурная теория органических соединений

Один из первых шагов по направлению к «структуризации» типов был сделан еще Жераром. Для сравнения радикалов друг с другом Жерар предложил соотносить их с радикалом водорода и, соответственно, разделять на *одноатомные* (например, $-C_2H_5$), *двухатомные* и *трехатомные* в зависимости от того, эквивалентны они одному, двум или трем атомам водорода.

¹ А именно, в реакциях двойного разложения, к которым Жерар сводил все виды химических превращений.

Следующий важный шаг был сделан английским химиком Э. Франкландом. В 1852 г. Франкланд, изучая металлоорганические соединения, обнаружил, что связывание металла с алкильными группами приводит к уменьшению его способности присоединять кислород. Он высказал идею о том, что элементы обладают определенным пределом соединительной (насыщающей) способности (например, наиболее полное насыщение сродства атома азота достигается в тех веществах, где он соединен с тремя или пятью эквивалентами других элементов)¹.

Понятие валентности

В 1850-х гг. немецкий химик Ф. А. Кекуле ввел в химию понятие *валентности* (от лат. *valentia* – сила)², которое легло в основу структурной теории органических соединений. Кекуле заключил, что при образовании органической молекулы каждая из единиц сродства одного атома вступает в соединение с единицей сродства другого. Например, трехвалентность азота означает, что один атом азота химически связывается только с тремя одновалентными атомами или радикалами (так что возможна комбинация NH_3 , но не NO_3 , как полагал Э. Франкланд). Таким образом, кекулевская концепция валентности фактически подразумевала признание идеи о дискретности и насыщаемости сил химического сродства.



Рис. 31. А. Кекуле

Причина этой дискретности (фактически означавшей, что силы химического сродства локализованы в каких-то определенных областях атома) были не ясны, поскольку атом считался однородным. Одно из интересных объяснений этому факту было предложено французским химиком Ш.А. Вюрцем. В 1850-х гг. он выдвинул идею о *субатомах* – неделимых и определенным образом расположенных частицах, составляющих атом элемента (например, трехвалентный фосфор – Р образован тремя субатомами – Зр). Благодаря этой гипотезе (впоследствии не получившей распространения из-за невозможности объяснить на ее основе явление переменной валентности), Вюрц вывел формулу, показавшую, что эквивалент элемента есть его атомный вес, деленный на валентность.

С помощью понятия валентности стало возможным объяснить отмеченное в теории типов Жерара последовательное «усложнение» органических частиц и подойти к рассмотрению межатомных химических связей, обусловленных определенным количеством сродства каждого атома.

¹ Некоторые историки химии связывают с этой работой Франкланда начало теории валентности, другие считают подобную точку зрения ошибочной (см. далее текст).

² Термин *валентность* получил распространение только в XX в. В XIX в. для обозначения этого понятия использовали в основном термины *атомность* или *основность*.

Т. о. понятие валентности сделало возможным переход от понятия *конституция* к понятию *химическая структура*.

Путь к представлению о химической структуре

Этот переход происходил в рамках развития теории типов¹ Жерара в работах химиков-органиков А. Вильямсона, У. Одлинга, Ш.А. Вюрца и, главным образом, А. Кекуле.

А. Вильямсон ввел так называемые *множественные* или *кратные* типы для обозначения многоосновных кислот, происходивших, как он полагал, из нескольких молекул воды². В его типической формуле для серной кислоты двухатомная группа SO_2 , соединяя две молекулы воды, занимала место водорода в каждой из них (рис.5). А. Кекуле развил эту идею, модифицируя типические формулы так, чтобы учитывалась валентность того или иного атома (или фрагмента). Он предложил ввести *смешанные* типы, формулы которых представляли собой цепочку различных типов, соединенных «многоосновными» (2-х и более валентными) радикалами (рис. 32).



Рис. 32. Примеры построения кратных и смешанных типов.

В типических формулах А. Кекуле число атомов или радикалов, связанных друг с другом, строго соответствовало величинам сродства (валентностям) компонентов. Поэтому данные формулы уже не были только «формулами превращений» (как у Жерара), а приобрели значительную долю «структурности». Введение понятия смешанных типов дало начало тенденции ко все большему дроблению фрагментов молекулы (атомных группировок) в типической формуле с тем, чтобы она отражала наибольшее число превращений вещества. Именно такую формулу Кекуле считал наиболее рациональной. В пределе это должно было привести к построению

¹ В рамках развития теории типов формировалась и сама концепция валентности.

² Традиционное представление об одноосновности кислот было опровергнуто в 1833 г. английским химиком Т. Грэмом, изучавшим соли фосфорных кислот. В отличие от А. Лавуазье, Т. Грэм стал рассматривать кислоту не как оксид неметалла, а как соединение такого оксида с некоторым количеством «основной воды» (например, для фосфорной кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). К концу 1830-х гг. Ю. Либих показал многоосновность многих органических кислот и параллельно развил идею о водородных кислотах.

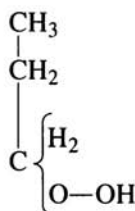
структурной модели молекулы непосредственно из отдельных атомов. Поэтому идея о цепочке смешанных типов фактически являлась истоком представлений об определенной последовательности связи атомов в молекуле (в т.ч. и об углеродной цепи). Так из теории типов вырастала новая (и, в сущности, принципиально отличная от нее) структурная теория.

В дальнейшем развитии теоретических представлений о структуре органических веществ важными моментами явились положения о четырехвалентности углерода (А. Кекуле, А. Кольбе) и способности углерода к образованию цепочки атомов (А. Кекуле, А. Купер). Формулируя эти положения, Кекуле в конце 1850-х гг. писал: «Относительно веществ, содержащих несколько атомов углерода, надо принять, что, по крайней мере, часть атомов других элементов удерживается в соединении также сродством углерода и что сами углеродные атомы прилегают друг к другу, причем часть сродства одного атома связывается точно с таким же сродством другого.... Но можно с точно таким же успехом представить, что в случае многоатомных элементов (О, N и т.д.) с углеродом связана только часть их сродства, например, только одна...из трех единиц азота, вследствие чего из трех единиц сродства азота остаются еще две, которые могут быть связаны с другими элементами. Эти другие элементы соединены с углеродом, следовательно, лишь опосредствованно...

Другие органические соединения содержат в молекуле так много углеродных атомов, что для них надо принять более плотное прилегание углерода»¹. В 1858 г. близкие взгляды о строении органических соединений высказал и английский химик А. С. Купер, который предложил в формулах этих соединений применить черточки для изображения единиц сродства (валентности). Эти формулы очень похожи на современные (рис 6., количество кислорода удвоено, т.к. Купер принял $C=12$, а $O=8$).



Рис. 33. А. Купер



Пропиловый спирт
Рис. 34. Формула
А. Купера.

Итак, основы новых представлений о структуре органических соединений были сформулированы. Остался, однако, открытым вопрос о том, какой параметр внутримолекулярной организации атомов является основным (после элементного состава) в обеспечении свойств органических веществ. Большинство химиков того времени полагали, что таковым является относительное положение в пространстве отдельных атомов

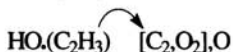
(понимаемых как мельчайшие неделимые частицы вещества, обладающие определенной величиной, формой и другими характеристиками). Порядок

¹ В последней фразе имеются в виду неопределенные соединения.

связи атомов в этих воззрениях играл подчиненную роль (как обеспечивающий определенную целостность молекулы).

Идеи Кольбе и Бутлерова

Историки химии отмечают, что от этой традиции связывать способ внутримолекулярной организации вещества только с пространственным расположением атомов отошел (не осознав этого, однако, в полной мере) немецкий химик Г. Кольбе. Развивая старую теорию сложных радикалов, Кольбе пришел к идее о необходимости дальнейшего «дробления» радикалов в формулах веществ с тем, чтобы выявить функции и способ соединения отдельных фрагментов молекулы. Например, формула Кольбе для уксусной кислоты:



показывала, что атомы углерода в ней определенным образом связаны с другими атомами (углеродом, водородом и кислородом), причем связи эти различны и зависимы от природы соседних атомов (например, одна связь С–О более слабая в сравнении с другой). В отличие от многих химиков Кольбе полагал, что структура каждого индивидуального вещества должна выражаться одной единственной рациональной формулой. Развить эти взгляды Кольбе, помешала его приверженность старой системе атомных весов (С=6, О=8) и неприятие реформы, предложенной Лораном и Жераром.



Рис. 35. Г.Кольбе

В более оформленном виде отличный от пространственных представлений взгляд на зависимость «структура – свойство» сформулировал русский химик А. М. Бутлеров. Его идея базировалась на концепции валентности и сводилась к тому, что в органической молекуле существует дополнительный структурный тип организации, а именно порядок связи «химических атомов», который Бутлеров называл «химическим строением»¹ (понятие «химический атом» предполагало рассмотрение его как наименьшего количества элемента и абстрагировалось от атомной величины, формы и т.п.). Согласно А.М. Бутлерову, химические свойства органической молекулы определяло, в основном, именно ее «химическое строение», а не пространственная



Рис. 36. А.М. Бутлеров

¹ Сам А.М. Бутлеров дал определение понятия химического строения как распределения действия сил соседства, вследствие которого химические атомы, влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу.

структура. Причем, если последняя не могла быть определена химическими методами, то порядок связи атомов в органической молекуле как раз был с помощью этих методов познаваем (например, сам А.М. Бутлеров благодаря своей теории смог предсказать и объяснить изомерию многих веществ).

Пытаясь ответить на вопрос о причинах зависимости свойств органического вещества от его химического строения, Бутлеров высказывал предположения о том, что она обусловлена различием единиц сродства многовалентных элементов или определяется взаимным влиянием атомов. Первая гипотеза – о неравноценности четырех единиц валентности углерода была впоследствии опровергнута немецким химиком К. Шорлеммером и другими химиками. Вторая же оказалась очень плодотворной, так как давала ясные объяснения причин различной реакционной способности веществ и привела (например, в трудах русского ученого В.В. Марковникова) к открытию некоторых общепризнанных частных закономерностей в органической химии.

Верно отметить, что понятие «химическое строение» в бутлеровском смысле, в силу своей для того времени некоторой абстрактности, не было сразу принято химиками. Однако дальнейшее (в 1860-х гг.) развитие теоретических и экспериментальных работ в органической химии пошло именно по пути исследования взаимной связи атомов в молекуле. Строение молекул органических веществ стало считаться познаваемым с помощью изучения их химических превращений. Более того, формулы органических молекул стали восприниматься как двумерные геометрические изображения. В последующие годы структурная теория была распространена на ароматические соединения, алкены, алкины и т.п.

Сtereoхимическая концепция Вант-Гоффа

К началу 1870-х гг. было показано (благодаря работам Л. Пастера, И. Вислиценуса и др.), что двумерные формулы непригодны для объяснения некоторых случаев изомерии (речь шла об оптических изомерах). Голландский химик Я. Х. Вант-Гофф предположил, что для этих случаев объяснение следует искать в пространственном положении атомов. В 1874 г. Я. Вант-Гофф высказал идею о направленности единиц сродства атома углерода по углам тетраэдра¹. На основе этой гипотезы он объяснил явление *оптической изомерии*, показав наличие двух стереоизомеров у соединения, содержащего атом углерода с четырьмя разными заместителями. Важно подчеркнуть, что в стереохимической концепции Вант-Гоффа имело место качественное переосмысление традиционных представлений о пространственной упорядоченности атомов (а не просто возврат к этим представлениям), поскольку она включала в себя идею направленности в пространстве дискретных единиц химического сродства.

¹ В конце 1874 г. похожую точку зрения высказал и французский ученый Ж. Ле Бель.

В совокупности со структурными представлениями идея Вант-Гоффа привела к представлению о молекуле как системе атомов, соединенных химическими связями, которые расположены под определенными углами, имеют определенную длину и число которых для каждого атома вполне определено. Идеи Я. Вант-Гоффа сделали возможным своеобразное объединение двух основных точек зрения на проблему многообразия органических веществ, показав, что их свойства (наряду с составом) определяются и химическим и физическим строением.

Итак, учение о валентности сыграло очень важную роль в создании структурной теории. В дальнейшем, для объяснения строения некоторых неорганических, в частности, комплексных соединений, это учение было расширено введением представлений о *дополнительной* валентности. В начале 1890-х гг. швейцарский химик А. Вернер предложил так называемую *координационную теорию*, согласно которой элементарный атом, помимо соединительной способности, выражаемой через валентность, мог обладать другими силами сродства. Эти силы сродства в свою очередь могли приводить к соединению между атомами и были названы *дополнительной, вторичной* или *побочной* валентностью. (Согласно теории Вернера, комплексные соединения содержат *центральный атом* или *ион*, у которого насыщались как главные, так и побочные валентности).

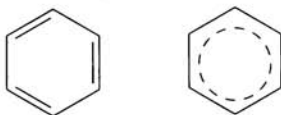


Рис. 37. Формулы бензола, предложенные А. Кекуле и К. Тиле.

Похожие концепции выдвигались и для объяснения некоторых особенностей поведения органических соединений. Так, в 1899 г. немецкий химик Ф. К. И. Тиле выдвинул теорию, согласно которой углеродные атомы, образующие систему сопряженных связей, имеют остаточную (*парциальную*) валентность. На основе этой теории он модифицировал предложенную ранее Кекуле формулу бензола с чередующимися двойными связями (рис 37).

В XIX в., однако, было невозможно выдвинуть сколько-нибудь удовлетворительного объяснения причин дробления валентных сил, ранее представлявшихся в виде целых чисел, определяемых единицами сродства. Решение этой проблемы стало возможным лишь с появлением *электронной теории валентности*, которая явилась результатом важнейших изменений во взглядах на вещество в самом конце XIX – начале XX вв.

Глава 9. Физикализация химии в конце XIX – первой половине XX вв.

9.1. Периодический закон

Атомистическая концепция Дальтона подразумевала, что разнокачественность элементов проявляется в различии их атомных весов. Однако проблема взаимной связи между химическими свойствами элемента и его атомным весом долгое время специально не изучалась. Следует отметить лишь две работы первой половины XIX в., в которых затрагивалась эта взаимосвязь.

Попытки систематизации элементов

Так, в 1815–16 гг. английский ученый В. Праут высказал идею о том, что атомы всех элементов представляют собой «агрегаты» атомов водорода¹. Следствием этой идеи была гипотеза о целочисленных значениях всех атомных весов и их кратности атомному весу водорода. Эта идея, восходящая к традиционным представлениям об общей сущности элементов, привлекла внимание многих химиков и проверялась ими, но была отвергнута (атомный вес хлора, например, был явно нецелочисленным: 35.5).

В 1829 г. немецкий химик И. Деберейнер, группируя элементарные вещества на основе сопоставления их характерных химических свойств, объединил сходные элементы в триады (*Ca–Sr–Ba*; *Cl–Br–I* и др.) и при этом обнаружил, что атомный вес среднего элемента каждой триады равен среднему арифметическому из атомных весов двух других элементов. Эта работа в то время почти не получила продолжения, однако сама идея о систематизации элементов, путем сопоставления с одной стороны их химических свойств, а с другой – значений их атомных весов была перспективной.

Во второй половине XIX в. проблема поиска связи между атомными весами и химической природой элементов привлекла внимание целого ряда исследователей. Однако предпринятые в 1850-х – 1860-х гг. попытки ее решения (в работах Ж.Б. Дюма, А. де Шанкуртуа, В. Одлинга и др.) были не слишком удачны либо из-за путаницы в применении эквивалентных и атомных весов, либо из-за систематизации только по величинам атомных весов без учета химических свойств элементов².

В 1865 г. английский химик Дж. Ньюлендс, пытаясь скоординировать обе характеристики, расположил элементы в порядке возрастания атом-

¹ Идея об универсальности водорода (идущая от древних представлений о «первичной материи») нивелировала качественное различие дальтоновских атомов.

² Это приводило к большим пропускам или большим скоплениям элементов в некоторых областях классификационных систем.

ных весов и начал новый вертикальный ряд с восьмого элемента, чтобы в горизонтальных рядах сходные элементы располагались рядом. Некоторая периодичность в системе Ньюлендса (названная им *законом октав*) была, но в ней наблюдалось частое нарушение химических аналогий.

В 1870 г. немецкий химик Л. Мейер предложил удачную графическую модель, выражающую зависимость атомных объемов элементов от их атомных весов. Получившаяся волнообразная кривая ясно показывала периодичность свойств элементов, т. к. сходные элементы занимали на ней аналогичные положения.

Система

Д.И. Менделеева

Наиболее обстоятельное решение проблема взаимосвязи атомного веса и свойств элемента нашла в периодическом законе, сформулированном русским химиком Д.И. Менделеевым. В конце 1860-х гг. Д.И. Менделеев, полагая, что атомный вес как базовая характеристика элемента должен определять его химическое сродство и, соответственно, все его свойства и свойства образуемых им простых и сложных веществ, задался целью создать универсальную классификационную систему элементов. В качестве основного принципа такой классификации Менделеев выбрал сходство элементов в качественном смысле, т. е. по характеру реакций (для этого он сравнивал их отношение к кислороду или к водороду; соотносил физические и химические свойства образуемых элементами простых тел и соединений и т.п.). Еще одним базовым принципом системы Менделеева стал учет сходства и различия количественных параметров сопоставляемых элементов, прежде всего *атомных составов* их соединений. Другие характеристики, такие как валентность¹, изоморфизм, удельный объем простых тел не были основными критериями при построении этой классификации (хотя Менделеев принимал их во внимание в случае совпадения других свойств).



Рис. 38. Д.И. Менделеев

В итоге Д.И. Менделеев создал таблицу из чередующихся групп и рядов элементов и показал, что свойства каждого элемента зависят от его положения в таблице. Такая систематизация вносила определенный порядок в хаотическое множество фактов о химических элементах и их соединениях. Однако сам Д.И. Менделеев увидел в этой системе не просто удобную классификацию, но новую всеобъемлющую закономерность – *периодический закон*, констатирующий периодичность физических и химических свойств элементов как функцию атом-

¹ Поскольку значение валентности может быть переменным, Менделеев не считал ее универсальным свойством атома.

ного веса. Этот закон не только обобщал уже известные факты, но должен был служить стимулом для будущих исследований, необходимость которых диктовалась тем, что в XIX в. многое в найденных закономерностях оставалось непонятным: различная длина периодов системы, необходимость перестановок некоторых пар элементов и т.п. Не ясна была и сама сущность зависимости химических и физических свойств элементов от их атомных весов, а также сущность связи между элементами и свойствами образуемых ими сложных молекул (в которых свойства образующих ее атомов должны были бы исчезнуть). Все эти вопросы требовали дальнейшего разрешения.

Экспериментальной проверки требовали и факты, предсказанные самим Д.И. Менделеевым на основании периодического закона. Эти предсказания касались ряда еще неизвестных элементов, для которых в таблице были оставлены свободные клетки. Наличие свободных мест придавало периодической системе в большей степени теоретический, чем классификационный характер. Сделанные Д.И. Менделеевым предсказания атомных весов неоткрытых элементов (скандия, галлия и германия), а также их физических свойств и свойств их соединений были вскоре подтверждены. Это способствовало повышению интереса к периодическому закону и продемонстрировало его возможность упорядочивать и уточнять открытия новых элементов.

Учитывая во многом предугаданную научную истинность периодического закона, он, в принципе, мог оказаться ошибочным, и впоследствии несколько раз устанавливались, казалось бы, противоречащие ему факты. Так было при открытии инертных газов¹, явлений радиоактивности, изотопии и т.д. Однако, все эти проблемы были со временем решены и приведены в соответствие с законом, хотя в начале XX в. и сам закон претерпел видоизменение.

Важность открытия периодического закона проявилась и в том, что он внес новый аспект в физические исследования, способствуя сближению физики с химией. Установление подтверждаемой экспериментом функциональной зависимости между физической величиной (атомным весом) и вещественной природой элемента поставило вопрос о причинах этой зависимости. Повторение свойств внутри групп элементов наводило на мысль, что существует нечто, повторяющееся в самих атомах. Так считал и сам Д.И. Менделеев, полагая, что причина закона лежит «во внутренней механике атомов и молекул». В начале XX столетия мышление физиков и химиков смогло углубиться в познание этой «внутренней механики», что привело к утверждению новых взглядов на строение вещества и на периодичность.

¹ Инертные газы были открыты в 1890-х гг. английскими учеными Дж.В. Релеем и В. Рамзаем.

9.2. Становление квантово-химической теории

В конце XIX – начале XX в. в физике были сделаны важные открытия, оказавшие серьезное влияние на все дальнейшее развитие науки, в том числе и химии. Одним из таких открытий было установление массы и элементарного заряда электрона. В 1874 – 1877 гг. Дж. Стони и Г. Гельмгольц выдвинули идею (вытекавшую из установленных М. Фарадеем законов электролиза¹), о том, что электричество обусловлено движением мельчайших частиц – отдельных элементарных зарядов, связанных с атомами. В 1891 г. Дж. Стони дал единице заряда название *электрон*, а через несколько лет Дж.Дж. Томсон нашел отношение заряда электрона к его массе и высказал предположение о том, что масса электрона очень мала (точное установление этих величин было сделано Р. Милликенем в 1909 г., масса электрона составляет $\frac{1}{1837}$ массы атома водорода).

Другим важным открытием в физике было обнаружение в 1896 г. французским ученым А. Беккерелем явления радиоактивности – самопроизвольного излучения, испускаемого солями урана. А. Беккерель показал, что это явление могло быть связано только со свойством атомов урана (так как интенсивность излучения зависела только от количества в солях этого элемента). Вскоре французские химики М. Склодовская-Кюри, П. Кюри и другие ученые открыли несколько новых радиоактивных элементов, излучение которых было разнородным (один его тип оказался идентичным с потоком электронов). В начале 1900-х гг. английские физики Э. Резерфорд и Ф. Содди экспериментально доказали, что радиоактивность является проявлением внутриатомного химического процесса, в котором порождаются новые виды вещества, и при радиоактивном распаде происходят атомные превращения или атомный распад.

Исследования электрона и явления радиоактивности в совокупности с другими физическими исследованиями привели к экспериментально обоснованному заключению о сложной структуре атома. Изменение всех традиционных представлений об атомах как неизменных и неделимых химическими и физическими методами частиц вызвало некоторый всплеск антиатомистических выступлений, а в трудах ряда ученых возродило высказывавшиеся ранее гипотезы о существовании сверхлегких (до водорода) элементах². С другой стороны, новые открытия способствовали появ-

¹ Эти законы (1834) формулировались так: «Масса вещества, разложившегося на электродах во время электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит». «При пропускании одного и того же количества электричества через растворы различных химических соединений количества разлагаемых веществ пропорциональны их эквивалентным массам».

² Отметим, что в физике открытие веществ, испускающих лучи, вызвало серьезные дискуссии о справедливости основного закона естествознания – закона сохранения энергии.

лению в физике первых моделей атома как сложной структурированной системы и первых попыток выявления на основе этих моделей физического содержания понятий *валентность, структура, химическая связь*.

Одной из первых моделей атома была модель Дж.Дж. Томсона, в которой атом содержал большое число электронов и некий *центр*, компенсирующий отрицательный заряд. В 1903 г. В. Томсон (Кельвин) высказал идею о равномерном сферическом распределении положительного электричества и определенного числа электронов в атоме. В 1904 г. Дж.Дж. Томсон, базируясь на идее Кельвина, предложил модель атома, в которой находящиеся внутри сферы электроны размещались на концентрически расположенных вокруг атомного «центра» кольцах. С помощью этой модели Дж.Дж. Томсон сделал чисто умозрительную попытку связать периодичность изменения свойств элементов с числом находящихся в них электронов и подошел к идее о том, что способность колец приобретать или отдавать электроны должна коррелироваться с численным значением валентности некоторых элементов.

Попытки объяснить химические явления с позиций электронной теории были сделаны в трудах и других ученых. Например, немецкий химик и физик Р. Абегг в 1904 г. высказал идею о том, что химические реакции основаны на взаимодействии между электронами, и, соответственно, валентность элементов определяется электронным строением их атомов. В трудах Абегга и др. была отмечена устойчивость электронной структуры инертных газов (атомы которых не проявляли тенденции к увеличению или уменьшению числа электронов) и введено такое понятие, как *положительная (отрицательная) валентность*, под которой понималась способность отдавать или присоединять определенное число отрицательно заряженных электронов.

В 1911 г. Э. Резерфорд предложил ядерную (или планетарную) модель атома. Согласно этой модели почти вся масса атома была сосредоточена в ядре, небольшом по размеру сравнительно со слоем электронов. Представление о положительно заряженных частицах ядра утвердилось позже (до этого довольно долго признавали существование некоторого количества *ядерных электронов*, которые считались частью атомной структуры). В 1920 г. Резерфорд назвал положительно заряженные частицы ядра *протонами* (их масса считалась примерно равной массе атома водорода). Следует подчеркнуть, что факты, на которых строилась модель Резерфорда, принадлежали, главным образом, к области радиоактивных явлений. Но необычность этих явлений позволяла допустить отличие строения радиоактивных атомов от обычных. Поэтому в методологическом плане особо важными были эксперименты



Рис. 39. Р. Абегг

по искусственному расщеплению нерадиоактивных элементов, позволившие перенести структуру радиоактивного атома на устойчивый атом. В 1919 г. Резерфорду удалось, бомбардируя газообразный азот быстрыми альфа-частицами, превратить атомы азота в атомы кислорода и осуществить таким образом первую ядерную реакцию.

Новое понимание периодичности

В 1913 – 1914 гг. А. Ван ден Брук, И. Ридберг, Э. Резерфорд и Н. Бор пришли к идее о равенстве ядерного заряда атома и порядкового номера элемента в периодической системе Менделеева. Экспериментальное подтверждение этой идее придали спектральные исследования английского физика Г. Мозли. Он показал, что атому присуща характерная величина, регулярно увеличивающаяся при переходе от одного элемента к соседнему, и доказал, что эта величина может быть только зарядом внутреннего ядра атома. Исследования Г. Мозли имели очень важное значение, так как привели к новому пониманию периодичности химических свойств элементов. Последняя определялась именно значением порядковых номеров элементов (атомные веса, как полагал Г. Мозли, являлись сложной функцией значений порядковых номеров). Такое понимание периодичности позволяло объяснить сделанные Д.И. Менделеевым перестановки нескольких пар элементов (аргон–калий, теллур–йод, никель–кобальт); однозначно постулировало конечное количество элементов от водорода до урана; устанавливало число неоткрытых еще элементов и позволяло решить проблему нижней границы периодической системы (невозможность существования элементов, предшествующих водороду).



Рис. 40. Г. Мозли

жет быть только зарядом внутреннего ядра атома. Исследования Г. Мозли имели очень важное значение, так как привели к новому пониманию периодичности химических свойств элементов. Последняя определялась именно значением порядковых номеров элементов (атомные веса, как полагал Г. Мозли, являлись сложной функцией значений порядковых номеров). Такое понимание периодичности позволяло объяснить сделанные Д.И. Менделеевым перестановки нескольких пар элементов (аргон–калий, теллур–йод, никель–кобальт); однозначно постулировало конечное количество элементов от водорода до урана; устанавливало число неоткрытых еще элементов и позволяло решить проблему нижней границы периодической системы (невозможность существования элементов, предшествующих водороду).

Знание атомных номеров рационализовало размещение в периодической системе радиоактивных элементов, многие из которых, как показали шведские химики Д. Стремгольм и Т. Сведберг, были химически неразличимы (тождественны по свойствам), несмотря на различие атомных весов. В 1913 г. Ф. Содди назвал такие элементы *изотопами* и поместил в одну клетку периодической системы¹. Через несколько лет благодаря созданному Ф.У. Астоном масс-спектрографу было установлено существование большого количества изотопов нерадиоактивных элементов, т.е. стабильных изотопов. С позиций теории строения атома явление изотопии получило объяснение только в начале 1930-х гг. после открытия Дж. Чедвиком, Ирен и Фредериком Жолио-Кюри и др. *нейтрона* – элементарной незаря-

Знание атомных номеров рационализовало размещение в периодической системе радиоактивных элементов, многие из которых, как показали шведские химики Д. Стремгольм и Т. Сведберг, были химически неразличимы (тождественны по свойствам), несмотря на различие атомных весов. В 1913 г. Ф. Содди назвал такие элементы *изотопами* и поместил в одну клетку периодической системы¹. Через несколько лет благодаря созданному Ф.У. Астоном масс-спектрографу было установлено существование большого количества изотопов нерадиоактивных элементов, т.е. стабильных изотопов. С позиций теории строения атома явление изотопии получило объяснение только в начале 1930-х гг. после открытия Дж. Чедвиком, Ирен и Фредериком Жолио-Кюри и др. *нейтрона* – элементарной незаря-

¹ В 1913 г. Ф. Содди и К. Фаянс сформулировали закон радиоактивных сдвигов, «увязав» тем самым структуру радиоактивных семейств со структурой периодической системы элементов.

женной частицы, входящей в структуру атомного ядра наряду с протонами (предположение об этом было высказано В. Гейзенбергом). Отметим, что по мнению многих историков химии, открытие изотопов означало своеобразное возрождение гипотезы Праута, поскольку некратные водороду атомные веса оказались принадлежащими смеси двух или нескольких изотопных элементов¹.

Рассмотрение изотопов как одинаковых элементов внесло определенные коррективы в само понятие *элемент*, поскольку в атомистической (дальтоновской) трактовке важнейшим признаком элемента служил атомный вес. Фактически химики начала XX в. стали оперировать представлением об элементе в рамках классической (восходящей к Лавуазье) концепции, согласно которой определяющей характеристикой каждого элемента являются его химические свойства, прибавив к этому идею о наличии специфического для каждого элемента спектра излучения при заданных условиях. Изотопы стали рассматриваться как элементы химически эквивалентные, но физически отличные. Интересно, что среди физиков этот факт воспринимается как свидетельство недостаточности периодической системы для объяснения ряда физических свойств, таких как вес атома, радиоактивность, спектр рентгеновского излучения (эти свойства зависят от строения ядра и от наиболее близких к нему электронов).

Однако, химические и такие физические свойства элементов как теплопроводность, электропроводность и т.п., то есть те свойства, которые называются электронными и зависят, главным образом от числа и распределения внешних (валентных) электронов были удачно объяснены с помощью периодической классификации, основанной на знании атомного номера и, соответственно, числа электронов у каждого вида атомов. Первые удовлетворительные объяснения периодичности были сделаны после появления в 1913 г. квантовой модели атома по Бору, развитой затем А. Зоммерфельдом. Применяя квантовые представления М. Планка², датский физик Н. Бор постулировал, что энергия движения электронов в реферфордовом атоме определяется не просто обычными законами движения (в этом случае электрон должен непрерывно терять энергию и в конечном счете «упасть» на ядро), но и особыми – квантовыми – условиями. Поэтому в концепции Бора вместо бесконечного числа возможных орбит постулировалось конечное и дискретное число орбит, удовлетворяющее этим

¹ На самом деле массы атомов не совсем кратны массе атома водорода. Неаддитивность масс впервые была объяснена Ф.У. Астоном на основе теории относительности как результат возможности взаимопереходов массы и энергии. При соединении нескольких протонов с образованием атомного ядра элемента часть их массы переходит в энергию связи ядра (теперь это явление называется *дефектом массы*).

² В самом начале XX в. М. Планк в поисках формулы распределения энергии в спектре электромагнитного излучения абсолютно черного тела пришел к выводу, что энергия испускается и поглощается телом не непрерывно, а порциями – *квантами*.

квантовым условиям. Базовыми в этой теории были также принцип насыщения уровней – на каждом квантованном уровне может находиться не больше некоторого определенного числа электронов (в 1925 г. этот постулат получил название *принципа исключения Паули*) и фундаментальный физический принцип, согласно которому устойчивое состояние системы всегда является состоянием *минимальной энергии*.

В начале 1920-х гг. Н. Бор на основании изучения многочисленных спектральных данных дал свое обоснование периодичности химических свойств элементов. Ключевыми аспектами его концепции были выведение максимального числа электронов на каждой из орбит, установление возможной ступенчатости их заполнения (внешних или предыдущих) и выявление периодической повторяемости заполнения внешних орбит атомов. Это исследование привело к важным выводам: во-первых, максимальное число электронов на орбитах оказалось равным числу элементов в периодах периодической системы – 2, 8, 8, 18, 32 и объяснило их различную длину; во-вторых, сходство заполнения внешних орбит атомов для элементов-аналогов означало признание его решающей роли в обеспечении химических свойств.

Электронные теории валентности и химической связи

Параллельно с развитием представлений о строении атома происходило развитие электронной теории валентности и химической связи в трудах В. Косселя, Дж. Льюиса, И. Ленгмюра. В 1916 – 1923 гг. они предложили электростатические атомные модели химической связи, фактически опираясь на раннюю модель атома Дж. Томсона, а не Резерфорда – Бора. В трудах упомянутых ученых были высказаны предположения о том, что химическая связь возникает при переходе валентных (внешних) электро-



Рис. 41. Дж. Льюис

нов от одного атома к другому с формированием устойчивой электронной конфигурации ближайшего инертного газа (*ионная связь*, В. Коссель) или при образовании общих электронных пар (*ковалентная связь*, Дж. Льюис). Новизна подхода И. Ленгмюра заключалась в допущении объединения большого числа электронов; молекула при таком подходе рассматривалась как многоядерный атом. Концепция Дж. Льюиса (развитая впоследствии Н.В. Сиджвиком) о *неподеленной электронной паре*, способной образовывать химические связи, была очень важна с методологической точки зрения. Она

давала единую основу для объяснения строения органических и неорганических веществ и делала ненужными существовавшие с конца XIX в. представления о дополнительных или вторичных валентностях для объяс-

нения строения некоторых соединений. Валентный штрих в химической формуле стал ассоциироваться со связью (взаимодействием) электронов.

Модель Дж. Льюиса, однако, плохо соответствовала атомной модели Бора, поскольку вращающиеся вокруг ядра электроны не могли рассматриваться сосредоточенными между двумя атомами. Решение этой проблемы (так же как и решение вопроса о причине стабильности орбит движения электронов в самой атомной модели Бора) стало возможным после создания квантовой механики в середине 1920-х гг. Квантовая механика позволила глубоко проникнуть в сущность явлений, протекающих в атомах и молекулах, на новом уровне подойти к раскрытию смысла понятия *химическая связь* и сущности периодического закона.

Квантовомеханические модели химической связи

Следствием базовой идеи квантовой механики – идеи Л. де Бройля о двойственной – корпускулярно-волновой – природе элементарных частиц¹ стал предложенный В. Гейзенбергом *принцип неопределенности* в координате и импульсе микрочастицы. В соответствии с этим

принципом движение микрочастицы нельзя описать определенной траекторией и, следовательно, движение электрона в атоме не может быть представлено в виде движения по конкретной круговой (или эллиптической) орбите, как это было принято в модели Бора.

Движение электрона оказалось возможным описать с помощью предложенного в 1926 г. Э. Шредингером дифференциального уравнения, связывающего общую и потенциальную энергии электрона с *волновой функцией*. Понятие о волновой функции, которая содержит описание распределения электронной плотности в пространстве и включает в себе всю информацию (в принципе, проверяемую экспериментально) о состоянии микрочастицы, стало основным в квантовой механике. Одноэлектронная волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, получила название *орбитали*. Соответственно, с математической точки зрения атом стал рассматриваться как совокупность орбиталей. Вероятностная интерпретация волновой функции показала, что распределение плотности вероятности пространственной локализации электрона практически непрерывно. Именно это представление о непрерывном характере распределения электронного заряда в атомах принципиально отличало квантовомеханическую модель атома от модели Н. Бора².

¹ Как известно, корпускулярно-волновой дуализм присущ любому объекту, однако волновые свойства макрообъектов ничтожно малы.

² Решением уравнения Шредингера подтверждается и квантование энергии микросистемы, так как каждому приемлемому (имеющему физический смысл) решению этого уравнения соответствует определенное значение энергии.

Интересно, что в квантовомеханической атомной модели можно увидеть своеобразное объединение двух ранних и принципиально различных точек зрения – представлений Бойля о качественной однородности атомов всех элементов и представлений Дальтона об их качественном различии. С одной стороны, квантовомеханическая модель атомов устанавливала абсолютную тождественность электронов (которые, проявляя свои волновые свойства, становятся в молекуле неразличимыми и отличаются только спином). С другой стороны, эта модель показывала индивидуальность атомов, обусловленную их электронным строением.

Формулировка модели химической связи с помощью представлений квантовой механики была сделана во второй половине 1920-х гг. в работах мюнхенских физиков В. Гайтлера и Ф. Лондона. По существу, эти работы положили начало современной *квантовой химии*. Гайтлер и Лондон впервые показали, что образование химической связи между атомами обусловлено увеличением электронной плотности между ними, и ввели понятие об *электронном обмене*, за счет которого понижается полная энергия электронно-ядерной системы (что стабилизирует эту систему).

В 1929 г. в первоначальный подход Гайтлера и Лондона было введено понятие *спина* электрона. В представлениях Дж. Льюиса о ковалентной связи вопрос о том, почему два одноименно заряженных электрона соединяются в пару и образуют связь, оставался нерешенным. Открытие спина электрона позволило объяснить это антипараллельностью их спинов¹. Гайтлер и Лондон рассчитали энергию молекулы водорода как функцию межъядерного расстояния и показали, что пребывание двух электронов с антипараллельными спинами между двумя протонами энергетически более выгодно, чем нахождение каждого электрона в поле своего ядра. Образование связи стало представляться как повышение плотности вероятности пребывания электронов между двумя протонами (которое, однако, не означало наличия в пространстве между двумя ядрами двух дискретных электронов, как это предполагалось в концепции Дж. Льюиса).

После объяснения на основе квантовой механики природы химической связи в молекуле водорода были предприняты многочисленные попытки распространить метод Гайтлера-Лондона на другие, более сложные молекулы. При этом требовалось описать волновой функцией молекулярную систему в целом, поскольку из-за наличия взаимодействия между электронами, каждому отдельному электрону молекулярной системы, строго говоря, не могла быть приписана волновая функция. Однако, точно решить уравнение Шредингера для систем с двумя или более электронами не удавалось вследствие математических трудностей. Поэтому для описа-

¹ Насыщаемость сил химического сродства вытекала из следствия принципа Паули (в одном состоянии при одинаковых трех квантовых числах могут находиться лишь два электрона, различающиеся спином).

ния многоэлектронных систем пришлось ввести некоторые (хотя и достаточно корректные) приближения¹.

Методы описания многоэлектронных систем

Для описания молекулярной структуры в квантовой химии были предложены два основных метода: *метод валентных связей* и *метод молекулярных орбиталей*. Первый из них разрабатывался конце 1920-х – начале 1930-х гг. в трудах американского химика Л. Полинга и других ученых. Основная идея метода валентных связей (ВС) заключалась в предположении, что атомы в молекуле в значительной степени сохраняют свою индивидуальность (точнее, индивидуальность сохраняют атомные орбитали). Таким образом, многоэлектронная волновая функция метода ВС строилась из орбиталей отдельных атомов².

В основе метода молекулярных орбиталей (МО), разрабатываемого с 1928 г. Р. Маллиkenом, Ф. Хундом, Дж. Э. Леннард-Джонсом и др. лежало представление об электронной структуре молекулы – как некоем аналоге электронной структуры атомов. Каждый электрон многоэлектронной системы представлялся как бы независимым и движущимся в некотором эффективном поле, создаваемом всеми ядрами и всеми остальными электронами. Волновая функция или молекулярная орбиталь (соответствующая каждому электрону в молекуле), в отличие от одноцентровой атомной орбитали являлась многоцентровой связывающей нескольких ядер.

Интересно, что некоторые историки химии видят в двух рассматриваемых квантовомеханических приближениях иллюстрацию преемственности уходящего корнями в прошлое двойственного понимания молекулы – как цельного или структурированного образования. Соответственно, в разные периоды времени прослеживаются логические цепочки развития этих двух взглядов на строение молекул: восприятие ее как структурированного множества атомов (Кекуле, Бутлеров – Дж. Льюис – метод валентных связей) и унитарного, воспринимающего молекулу как цельное образование (Жерар – И. Лэнгмюр – метод молекулярных орбиталей).



Рис. 42. Р. Малликен

¹ В ряде работ по философии нахождение приближенных решений уравнения Шредингера для сложных систем получило название *квантово-механического редукционизма в химии* (редукционизм – методологический прием, заключающийся в сведении сложного к простому или целого к свойствам частей).

² Ковалентная связь, согласно этому методу, образуется путем спаривания электронов с антипараллельными спинами и представляет собою зарядовое электронное облако, в основном, находящееся в поле двух ядер; таким образом, ковалентная связь – это двухцентровая связь.



Рис. 43. Л. Полинг

Важными концепциями, принятыми в рамках метода валентных связей были идеи Л. Полинга и др. о *гибридизации орбиталей* и *резонансе структур*. Представление о гибридации было введено вследствие необходимости объяснить некоторые особенности строения молекул, главным образом, локализованный характер химических связей во многих соединениях. Эта концепция позволила наиболее просто интерпретировать классические структурные формулы в терминах метода валентных схем. Принцип *резонанса структур* был полезен для тех случаев, когда оказывалось невозможным приписать химическую связь отдельным парам атомов вследствие ее делокализации между тремя и большим числом атомов. В таких случаях соединение не могло быть охарактеризовано классической структурной формулой, которая отражала бы его реальные химические свойства (в органической химии такие соединения обычно содержат сопряженные одинарные и двойные связи углерод-углерод). В рамках метода валентных связей строение химического соединения описывалось несколькими резонансными структурами. Поэтому принятое в классической теории химического строения представление соединения одной структурой рассматривалось с точки зрения указанной квантовохимической теории как приближенное.

Важными подходами к расчету молекулярных орбиталей многоатомной системы в рамках метода молекулярных орбиталей стали *метод самосогласованного поля* (предложен в 1928 г. Д. Хартри) и предложенный в 1929 г. Дж. Леннард-Джонсом *метод ЛКАО* (в котором каждая молекулярная орбиталь представлялась в виде линейной комбинации атомных орбиталей). Последний метод является основным в современной квантовой химии.

С помощью квантовохимических концепций стало возможным на новом уровне интерпретировать природу периодичности свойств химических элементов. Было принято, что сходство основных физико-химических свойств атомов элементов разных групп обусловлено сходством их электронных конфигураций, главным образом, в распределении электронов по внешним атомным орбиталям, заполнение которых происходит в порядке возрастания их энергий и в соответствии с принципом Паули. Ряд исследователей отмечает, однако, что некоторые аспекты определяющего структуру периодической системы порядка заполнения атомных орбиталей (например, последовательность возрастания орбитальной энергии в многоэлектронном атоме) нуждаются в дополнительных уточнениях (хотя их предложено довольно много).

Итак, квантовая химия, возникшая как область теоретической физики, обогатила естествознание более глубокими представлениями об образовании химической связи, ввела в химию новые методы описания строения различных соединений и расчета распределения электронных зарядов ато-

мов и связей. Следует отметить еще один важный в методологическом плане аспект квантово-химической теории: хотя квантовая механика привнесла новизну в способ описания движения частиц и потребовала учета взаимодействий особого типа, тем не менее, для объяснения сущности химических процессов не возникло необходимости во введении понятий о новых (не известных в классической физике) силах взаимодействия. В этом проявилась фундаментальная роль квантовохимической теории в естествознании.

9.3. Физическая химия

Проникновение физических теорий в химию в конце XIX в. затронуло не только вопросы структуры атомов и молекул, но и объяснение химических процессов. В это время оформилось направление, получившее название *физической химии*, которое (в дополнение к квантовой химии) стало своего рода теоретической базой химической науки. Поскольку большинство открытых в конце XIX – начале XX вв. закономерностей в рассматриваемой области знаний сохранили свое значение до настоящего времени и составляют основу современной физической химии, ниже представлена лишь краткая историческая ретроспектива основных достижений этого этапа.

Некоторые работы, которые теперь были бы отнесены к области физической химии, проводились уже в конце XVIII – начале XIX вв. В 1840 г. Г. И. Гесс на основании изучения тепловых эффектов реакций сформулировал одно из основных положений термодинамики – *закон постоянства сумм теплот*, который можно рассматривать как следствие общего закона сохранения энергии.

В 1850-е – 60-е гг. в работах Л. Вильгельми, М. Бертло, П. де Сен-Жиля развивалось *учение о скоростях химических реакций и о равновесии*. Это учение в наиболее общем виде оформилось в трудах норвежских ученых К. Гульдберга и П. Вааге, которые показали, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна действующим массам (произведению концентраций) реагирующих веществ и предложили уравнение, выражающее этот закон. Важное значение указанных работ (помимо чисто теоретической значимости) заключалось в том, что они способствовали привлечению внимания химиков, сосредоточенных в основном на поиске новых веществ, к другому направлению химической науки – тому, которое приближало ее к физике и математике, т. е. к «кругу точных наук».

Кинетика и катализ

Физическая химия стала развиваться в разных направлениях. Одно из них затрагивало изучение *кинетики* химических процессов¹. В 1867 – 1874 гг. австрийский физик Л. Пфаундлер, основываясь на кинети-

¹ Отметим, что отнесение открытий в области физической химии к тем или иным ее разделам весьма условно, так как некоторые закономерности охватывают разные области этой науки.

ческой теории Р. Клаузиуса и установленном ранее К. Максвеллом законе распределения скоростей молекул газа, 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 усовершенствовали закон действующих масс (1879).

В 1889 г. шведский химик С. Аррениус развил теорию активных молекул и ввел в химию понятие энергии активации (определенным минимумом которой должны обладать молекулы, чтобы прореагировать при столкновении). Аррениус вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры, энергии активации и фактора, определяющего частоту столкновения молекул, которое стало одним из основных в химической кинетике. В 1880-х гг. голландский химик Я Вант-Гофф дал классификацию реакций по их порядку, т. е. по числу взаимодействующих молекул. Впоследствии эти идеи были расширены в плане учета возможности протекания реакций в несколько стадий или несколькими параллельными путями и т.п. Вант-Гофф предложил также правило, согласно которому при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

К учению о кинетике примыкает и учение о катализе. В первой половине XIX в. Я. Берцелиус предложил называть «каталитической силой» способность некоторых веществ влиять на ход химической реакции. О природе катализа высказывались различные гипотезы, например, рассматривали это явление как проявление слабого химического сродства (Д. Мерсер), считали катализатор переносчиком реагирующих частиц (В. Грин) или агентом, сближающим реагирующие частицы и за счет этого



Рис. 44. В. Оствальд

ослабляющим связь между их собственными атомами (А. Кекуле). Основы современного учения о катализе создал немецкий химик В. Оствальд, развивший идею о промежуточном соединении катализатора с исходным веществом и распаде этого соединения, так что катализатор, влияя на скорость химической реакции, отсутствует в конечном продукте последней. Отметим, что в некоторых других теориях катализа начала XX в. оспаривалась возможность контакта субстрата и катализатора. Важные работы в области катализа в это время были сделаны П. Сабатье (теория гидрогенизационного катализа), Г. Брэдигом (представление об асимметрическом катализе), Е.И. Шпитальским (теория о нескольких промежуточных комплексах катализатор – субстрат), В.Н. Ипатьевым (разработка теоретических и экспериментальных основ катализа при высоких температурах и давлениях), Л. Михаэлисом (закономерности фер-

ментативного катализа), Н.Д. Зелинским (учение об органическом катализе) и др. В начале XX в. серьезным стимулом для изучения каталитических процессов стало их промышленное использование.

Химическая термодинамика

Одновременно с кинетическим развивались также *термохимическое* и *термодинамическое* направления физической химии. В 1880-х гг. Ю. Томсен высказал идею о связи химического сродства реагирующих веществ с тепловым эффектом реакции. Развивая это положение, М. Бергло заключил, что самопроизвольно могут протекать лишь реакции, сопровождающиеся выделением теплоты. В дальнейшем, однако, было показано, что это положение справедливо лишь для температур вблизи абсолютного нуля.

Важную роль в развитии химической термодинамики сыграли работы 1860-х – 1870-х гг. Р. Клаузиуса и В. Томсона (Кельвина), которые развили динамическую теорию теплоты и сформулировали *первое* и *второе начала термодинамики*. В 1865 г. Р. Клаузиус ввел особую функцию – меру эквивалентности (меру рассеяния энергии), получившую название *энтропия*; позднее были введены и другие термодинамические функции. Начиная с конца 1860-х гг. А.Ф. Горстман и другие химики стали применять законы термодинамики для трактовки химических процессов (например, для расчетов теплот диссоциации солей и пр.).

Плодотворным оказалось применение принципов термодинамики к изучению химических равновесий, в основном, разработанные Д. У. Гиббсом в середине 1870-х гг. Гиббс предложил простое уравнение – *правило фаз*, позволяющее предсказывать характер изменения температуры, давления и концентрации различных компонентов при различных сочетаниях числа компонентов и фаз. Для изображения равновесий в тройных системах он использовал треугольную диаграмму. Впоследствии на основе правила фаз интенсивно изучались равновесия в растворах и сплавах.

Важным вкладом Гиббса в химическую термодинамику явилось введение понятия *химического потенциала* (скорости, с которой меняется свободная энергия при изменении концентрации отдельного вещества). Гиббс показал, что химический потенциал является движущей силой химической реакции, которая идет самопроизвольно от точки с высоким химическим потенциалом к точке с низким химическим потенциалом.

В 1884 г. Я. Вант-Гофф обосновал принцип *подвижного равновесия* (впервые сформулированный К. Гульдбергом) и показал, что влияние температуры на равновесие зависит от теплового эффекта реакции. Вант-Гофф вывел одно из основных уравнений химической термодинамики –



Рис. 45. Я.Х. Вант-Гофф

уравнение изохоры, связывающее константу равновесия и тепловой эффект реакции при постоянном объеме (на основе этого уравнения можно было предвидеть, что повышение температуры способствовало экзотермической, а понижение – эндотермической реакции). В связи с принципом подвижного равновесия, французский химик А.Л. Ле Шателье предложил известное правило течения реакций при смещении равновесия, (согласно которому при внешнем воздействии на равновесную систему химическое равновесие смещается в сторону, противоположную этому воздействию).



Рис. 46. В.Г. Нернст

В 1906 – 1911 гг. немецкий химик В.Г. Нернст разработал важную концепцию, получившую название *тепловой теоремы Нернста* или *третьего начала термодинамики*. Изначально она была высказана в виде положения о том, что по мере приближения к температуре абсолютного нуля зависимости, выражающие работу и энергию химической реакции как функции температуры, все более приближаются друг к другу, а при температуре абсолютного нуля совпадают. Эта теорема давала возможность расчета термодинамических параметров химических реакций и фазовых переходов (прежде всего энтропии). После некоторой дискуссии о пределах применимости теоремы Нернста в 1911 г. была принята формулировка этой теоремы с использованием понятия энтропии (при абсолютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии, которая остается равной нулю). Эта теорема нашла приложение для расчета химических равновесий, например, сам Нернст рассчитал из удельных теплот температуру перехода ромбической серы в моноклинную. Особое значение имели расчеты на основании этой теоремы режимов различных технологических процессов (так, в конце 1900-х гг. Ф. Габер вычислил параметры равновесия реакции синтеза аммиака из элементов).

Путь к теории электролитической диссоциации

Важное место в физической химии заняли разделы, связанные с *электрохимией* и *учением о растворах* (их изначальное развитие было тесно взаимосвязано). Одним из наиболее важных и интересных в методологическом плане достижений в этих областях в конце XIX – начале XX вв. стала теория электролитической диссоциации С. Аррениуса, к созданию которой привел целый ряд предварительно найденных закономерностей.

В работах по изучению электролиза М. Фарадея и Т. Гротгуса была высказана идея о том, что при электролизе носителями электрического тока являются *ионы*, которые рассматривались как частицы, переносящие электричество через раствор и движущиеся с одинаковыми скоростями. В 1853 г. И.В. Гитторф экспериментально показал, что эти скорости в общем случае неодинаковы, из чего следовало заключение, что электриче-

ский ток переносится электролитом, а не растворителем (этот факт был тогда далеко не очевиден)¹. В 1857 г. Р. Клаузиус, рассматривая возможность распада молекулы электролита под действием приложенного напряжения, заключил, что такой распад маловероятен, поскольку ток ионов возникает даже при очень малой разности потенциалов. Клаузиус предположил, что не ток разлагает молекулу, а при пропускании тока усиливается движение молекул, которые чаще сталкиваются и распадаются на ионы. Этот вывод, однако, противоречил наблюдению, согласно которому при разбавлении растворов (т. е. при уменьшении количества молекул и уменьшении возможности их столкновений и распада на ионы) электропроводность не уменьшалась, а увеличивалась.

С современных позиций возникшие противоречия предстают следствием незнания того факта, что свободные ионы предсуществуют в растворе, даже когда через него не проходит электрический ток. К установлению этого факта (постулированного в теории электролитической диссоциации) в конечном счете подошли благодаря открытию некоторых закономерностей для растворов. Так, в 1880-х гг. Ф.М. Рауль показал, что для растворов различных веществ в одном и том же растворителе уменьшение точки замерзания обратно пропорционально молекулярному весу растворенного вещества². Однако в водных растворах солей, а также многих кислот и оснований наблюдавшиеся уменьшения точки замерзания были значительно выше вычисленных по правилу Рауля.

В 1884 – 1885 гг. Я.Х. Вант-Гофф, изучая соотношение между *осмотическим давлением* раствора и его температурой замерзания³, показал, что осмотическое давление пропорционально концентрации растворенного вещества и что растворы с одинаковым осмотическим давлением замерзают при одинаковой температуре. Выдвинув идею о том, что осмотическое давление по природе и свойствам подобно давлению газов, Вант-Гофф попытался применить к растворам уравнение состояния газов: $PV=RT$. При этом он обнаружил ряд исключений, причем тех же, что для закона Рауля: у многих солей, кислот и щелочей большее понижение точки замерзания означало, что их осмотическое давление аномально велико. Из этого следовало, что в их растворах содержалось больше молекул, чем можно было бы ожидать по любой из существовавших теорий. Поэтому в уравнение для растворов, Вант-Гофф ввел специальный множитель, зависящий от природы вещества (*изотонический коэффициент* i : $PV=iRT$).

¹ Эксперименты Гитторфа приводили к мысли о том, что в разбавленном растворе ион будет находиться на большем расстоянии от противоиона, чем от многих молекул растворителя, т. е. на большей части пути будет свободным. В 1876 г. эти идеи подтвердил Ф. Кольрауш.

² Аналогичная зависимость наблюдалась и для повышения точки кипения растворов.

³ Осмотическое давление характеризует силу, с которой растворенное вещество давит на поверхность растворителя или разделяющую раствор полупроницаемую мембрану.

В 1880-х гг. С. Аррениус на основании исследований по электролизу обнаружил, что между осмотическим давлением и электрическими свой-



Рис. 47. С.Аррениус

ствами растворов существует определенная связь, а именно: чем лучше раствор проводит электрический ток, тем более аномально его осмотическое давление, т. е., тем больше кажущееся содержание его частиц в растворе данной концентрации. Установление этой закономерности привело Аррениуса к предположению о самопроизвольной диссоциации (распаде) молекулы на ионы. Эта концепция, однако, не сразу была принята учеными, считавшими бессмысленным допущение об отделенности в растворе, например, хлорида натрия хлора и натрия друг от друга. Очевидно, что подобные возражения являлись следствием непонима-

ния принципиального различия между элементом и его ионом (по выражению Аррениуса, *атомом, несущим определенный электрический заряд*).

В 1888 г. В. Оствальд вывел количественную зависимость электрической проводимости разбавленных растворов бинарных электролитов от концентрации (*закон разбавления Оствальда*), которую использовал для подтверждения концепции электролитической диссоциации. Отметим, что в 1889 г. В. Нернст на основе теории растворов Вант-Гоффа – Аррениуса развил концепцию гальванического элемента, которая инициировала экспериментальное изучение гальванических цепей.

Впоследствии под влиянием взглядов В. Оствальда было сформировано основанное на теории электролитической диссоциации важное представление о кислотах и основаниях. Носителями кислотных свойств стали считать ионы водорода, концентрация которых определяла силу кислот (сила оснований определялась концентрацией гидроксид-ионов)¹. Отметим, что в 1920-х годах (после установления сложного строения атома) эта теория была развита в работах других ученых, главным образом, И. Бренстеда (который предложил считать кислотами любые доноры протонов, например ион аммония NH_4^+) и Дж. Льюиса (который расширил понятия кислоты и основания как, соответственно, акцептора и донора электронной пары).

Развитие теории растворов

В начале XX столетия теория растворов и теория электролитической диссоциации получили свое развитие, главным образом, в плане учета возможности взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Так, показанная в работах Г.Н. Морзе, Д.К. Фрезера, Р.Т. Беркли и других справедливость закона

¹ В 1909 г. датский химик С.П.Л. Серенсен предложил выражать кислотность водородным показателем рН (обратным десятичным логарифмом концентрации водородных ионов).

Вант-Гоффа для осмотического давления только для разбавленных растворов вызвала дискуссию о причинах отклонений от этого закона при высоких концентрациях растворенных веществ. С одной стороны, высказывались точки зрения об аналогии между указанным явлением и отклонениями газовых законов при высоких давлениях, а с другой, утверждались принципиальные отличия динамического состояния молекул в растворе от такового в газах. В конечном итоге для получения соответствующих экспериментальным результатам закономерностей поведения растворов была принята развитая в трудах Г. Джонса, М. Борна и др. концепция о сольватации (гидратации в случае воды) молекул растворенного вещества молекулами растворителя¹.

Аналогичная ситуация сложилась и с установленными С. Аррениусом и В. Оствальдом закономерностями, которые выполнялись (как было показано А. Нойесом и др.) только для разбавленных и слабоионизированных растворов. Отклонения в поведении сильных электролитов получили объяснение после возникновения представлений об электронном строении атома. Эти объяснения (например, в теории С. Милнера) базировались на учете электростатического взаимодействия между ионами, распределенными в растворе не беспорядочно (как в смеси газов), а с некоторой упорядоченностью, возникающей благодаря взаимному притяжению ионов (особенно в растворах полностью ионизированных электролитов). Интересно, что в концепции индийского ученого Д. Гоша степень этой упорядоченности уподоблялась таковой в кристалле. В 1918 – 1923 гг. П. Дебай и Э. Хюккель разработали теорию сильных электролитов, приняв в качестве модели такой упорядоченности возникновение вокруг отдельных ионов облаков из противоположно заряженных ионов, деформирующихся и распадающихся при движении иона под действием электрического поля (учитывалось и тормозящее действие противоионов). П. Дебай и Е. Хюккель на основании этих идей вывели уравнение зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации раствора. В 1926 – 27 гг. норвежский физик Л. Онзагер внес в уравнение Дебая-Хюккеля поправку, учитывающую броуновское движение ионов. Получившееся комбинированное уравнение широко использовалось (и используется в настоящее время) для расчетов электропроводности и некоторых других свойств сильных электролитов. Впоследствии в это уравнение для разных конкретных химических систем вводились различные условия и поправки, в том числе и поправки на сольватацию ионов.

В некоторых историко-химических работах период конца XIX в., сменивший период учения о структуре веществ, называется периодом *учения о реакциях*. Наиболее существенный вклад в это учение привнесла именно

¹ Идеи о сольватации высказывались в 1890-х – 1900-х гг. И.А. Каблуковым, В.А. Кистяковским, Ф. Кольраушем и другими учеными.

физическая химия. Изучая влияние на химические реакции температуры, давления, концентрации и катализаторов, она дала возможность исследовать механизм всякого химического изменения и позволила заранее установить наиболее благоприятные для его проведения условия (что было невозможно до возникновения соответствующего теоретического аппарата). Использование физических и математических моделей химических явлений и процессов придало химическому мышлению большую способность к абстрагированию и развило методологию мысленного эксперимента. Значительная польза была принесена промышленности, так как физико-химические теории позволили во многих случаях заранее рассчитать наиболее экономичные пути осуществления промышленных процессов (контактного способа получения серной кислоты, синтеза аммиака и многих других).

Глубокое проникновение физики в химию привело к возникновению в начале XX в. точки зрения о полном сведении химии к физике. Вряд ли, однако, даже в настоящее время можно говорить о том, что химия лишена своей специфики по отношению к физике, поскольку первая обладает явным преимуществом в области исследования сложных веществ. И на настоящем этапе химия, в основном, не поддается строгому количественному описанию, а изучение специфического строения и поведения сложных химических систем требует, помимо физико-математического аппарата, использования качественных эмпирических методов, в чем и заключается одна из самых притягательных особенностей химической науки.

Глава 10. Особенности и тенденции развития химии в XX в.

10.1. Основные черты химии XX в.

Особенности химии, связанные с ее физикализацией

Химия XX в. характеризуется наличием особого теоретического фундамента – атомно-молекулярных представлений, основанных на квантовомеханической модели атома. Наличие такой базы существенно повысило роль теоретической химии в XX столетии по сравнению с предыдущим этапом развития этой науки. Создание принципиально новых (квантовохимических и физико-химических) концепций сделало возможной количественную оценку реакционной способности веществ и количественную характеристику особенностей протекания их химических превращений, что привело к значительной интенсификации взаимодействия теории и эксперимента.

Широкое применение физико-математического аппарата в химии XX в. привело к возрастанию роли моделирования в этой науке. Использование моделей, воспроизводящих в той или иной степени точности некую реальную систему¹, сделало возможным получение информации о процессах, происходящих в сложных объектах, на объектах более простых. Во второй половине XX в. широкое распространение получило компьютерное моделирование, т. е. компьютерное воспроизведение химического процесса.

Метод моделирования (и качественный и, особенно, количественный) оказался чрезвычайно плодотворным благодаря его способности обеспечить прогнозирование эксперимента, т. е. предсказать оптимальные условия и способы проведения реакции, а также свойства получаемого вещества. Усиление предсказательной способности химии XX в. привело к важной особенности – смещению акцента в химических исследованиях с синтеза просто вещества на синтез вещества с заранее заданным комплексом свойств. Отметим, что определенную роль в этом сыграл и внешний фактор – недоста-

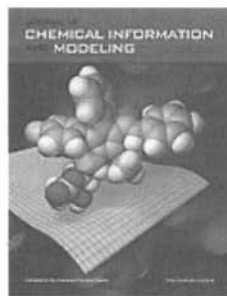


Рис. 48. Один из специальных журналов по моделированию в химии

¹ Очевидно, что для одного и того же явления может быть предложено множество моделей различной степени точности. Например, современная модель атома лучше отражает реальность, чем модель Бора, но последняя была ближе к реальности, чем модель Дальтона, а та, в свою очередь, была точнее модели Бойля.

точность природных веществ для целей практического использования и потребность в синтетических материалах с определенными свойствами (синтетических волокнах, искусственных красителях, специфических удобрениях, лекарствах и пр.).

Прогресс химии XX в. во многом определили физико-химические и физические методы исследования вещества, что особенно характерно для второй половины XX столетия. Появление и развитие таких методов, как рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, методы электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса, ИК спектроскопии и других привнесло не просто экспериментальное усовершенствование, а качественно новый аспект в химическое исследование – возможность определить пространственную структуру молекулы. Эта возможность оказалась определяющей для развития химии, поскольку свойства вещества зависят от строения его молекул. Появление физических методов исследования вещества способствовало тому, что микросистемы стали объектом особого внимания в химической науке XX в.

Интеграция и дифференциация. Новая глобальная тенденция в химии XX в.

Ряд важных особенностей химии XX столетия является следствием процессов, характерных для всех областей естествознания этого периода. Наиболее заметным из них является значительное расширение областей научных исследований, которое проявилось в процессах интеграции и дифференциации наук.

Интеграция и дифференциация наук.

Взаимодействие химии с другими естественными науками привело к возникновению целого ряда пограничных областей. Так, физическая химия фактически представляет собой результат интеграции физики и химии. Самостоятельными науками стали биохимия, геохимия и др.

Дифференциация химической науки XX столетия проявилась в возникновении отдельных ветвей химии – *неорганической, физической, органической* и др., каждая из которых приобрела признаки независимой науки. Разделение различных направлений химии было основано как на методах (например, лазерная химия, химия высоких давлений, комбинаторная химия), так и на объектах исследования (нефтехимия, химия полимеров и др.). В XX в. возникло довольно много новых направлений в химии, потребовавших специфического теоретического аппарата (радиохимия, медицинская химия и др.). В рамках процесса разделения химической науки на отдельные дисциплины следует отметить размывание границ между ними и условность отнесения ряда исследований (например, исследований элементоорганических веществ или координационных соединений с органическими лигандами) к тому или иному разделу.

Одним из важнейших результатов интеграции химии с другими дисциплинами стало появление во второй половине XX в. новой тенденции в ее

развитии. Эта тенденция проявилась в определяющем значении биологических и экологических проблем в химических исследованиях и явилась следствием быстрого прогресса биологических дисциплин. Если на протяжении более полувека наблюдалось заметное преобладание физико-химического аспекта в научной проблематике химии, то во второй половине XX в. доминирующую роль стали играть исследования, связанные с биологией, медициной и экологическими проблемами. Эта тенденция проявилась в очень многих разделах химической науки (в плане изучения соответствующих процессов и объектов).

Для развития науки в XX столетии вообще, и, в частности, химии характерны некоторые так называемые внешние особенности. Они проявились в том, что исследования в этот период стали проводиться в рамках институтов, как правило, не единичными исследователями, а (особенно во второй половине XX в.) большими группами исследователей. Существенно возросла роль информационного фактора – увеличилось количество периодических изданий, конференций и пр., способствующих быстрому обмену информацией и прогрессу химической науки. К концу XX столетия химия стала представлять собой громадный конгломерат научно-исследовательских разработок и мощной химической индустрии.

10.2. Достижения различных областей химии в XX в. Новые направления

Вследствие очень большого объема и широкого разнообразия химических исследований XX в., в данном разделе отмечены только некоторые интересные с точки зрения истории и методологии химии теоретические и практические результаты этого этапа.

Физическая химия и «производные» дисциплины

В XX в. различные разделы физической химии получили дальнейшее развитие, и некоторые из них (химическая кинетика, коллоидная химия, электрохимия, и др.) стали обширными научными дисциплинами, выходящими за рамки классической физической химии.

Химическая кинетика стала представлять собой учение не только о скоростях, но и о механизме химических реакций. Так, еще в 1913 – 1920-х гг. в работах М. Боденштейна, В. Нернста, Х.А. Крамерса, И. Христиансена изучение некоторых фотохимических реакций положило начало представлениям о цепных процессах. Были высказаны идеи о том, что в этих реакциях происходит активация молекул реагирующих веществ при их взаимодействии с *активными частицами* (свободными атомами или радикалами¹). В 1930-х гг. в работах русского физика и химика Н.Н. Семенова и

¹ Свободные радикалы были открыты в 1900 г. американским ученым М. Гомбергом.

американского химика С. Хиншелвуда были созданы (и подтверждены экспериментально) основы теории разветвленных цепных реакций, включающие в себя представления о реакционной способности радикалов, об обрыве цепи, о взаимодействии цепей и др. Впоследствии были изучены процессы, для которых возможна конкуренция цепных и молекулярных механизмов. Теория цепных реакций позволила разработать многие технологические процессы, такие как, например, окисление или галогенирование углеводов.

В середине 1930-х гг. в работах в области химической кинетики, выполненных М. Поляни, М.Г. Эвансом и Г. Эйрингом, была создана теория абсолютных скоростей реакций, включающая в себя понятие об *активированном комплексе* (переходном состоянии). Эта теория получила очень широкое распространение, но в 1960-х гг. Д.Ч. Поляни разработал новые представления, ограничивающие положение об образовании активированных комплексов. Работы Д.Ч. Поляни, Д.Р. Хершбаха и др. способствовали развитию нового направления в области химической кинетики – изучению динамики элементарных химических процессов.

Из важных разделов химической термодинамики, оформившихся в XX столетии, следует отметить *статистическую термодинамику*, в рамках



Рис. 50. И. Пригожин

которой при описании свойств химических систем используются законы взаимодействия множества составляющих систему частиц определенного строения, а также *неравновесную термодинамику*. Создание основ последней в 1930-х – 60-х гг. в работах Л. Онсагера и И. Пригожина было особенно важно в методологическом отношении, так как означало выход за рамки классической термодинамики и определило подходы к изучению принципиально новых систем. Так, созданный в 1960-х–1970-х гг. И. Пригожиным математический аппарат для описания так называемых *диссипативных структур* (возникающих в неравновесных системах, существующих только благодаря обмену с окружающей средой), позволил применять его для изучения некоторых биологических явлений.

В XX в. отдельным физико-химическим направлением стала электрохимия. В начале 1930-х гг. в этой области сформировался обширный раздел, изучающий кинетику и механизм электродных процессов (имеющих, очевидно, свою специфику, так



Рис. 49. М. Поляни



Рис. 51. Л. Онсагер

как в электрохимической системе молекулы реагентов контактируют не друг с другом, а с электродами, и первичными продуктами реакции являются не молекулы, а ионы). Важные базовые исследования в этом направлении были сделаны И. Хориути и М. Поляни (разработка молекулярной модели элементарного акта электрохимической реакции), а также А.Н. Фрумкиным (учение о кинетике элементарного акта переноса электрона, включающее в себя, в частности, установление связи скорости электродного процесса со структурой границы раздела между электродом и раствором).

Из теоретических исследований в области катализа (помимо упомянутых в гл. 9) важное значение имели работы датского физикохимика Й.Н. Бренстеда (в 1929 – 1930-х гг. развил теорию кислотно-основного катализа), российского ученого А.А. Баландина (в 1929 – 1930-х гг. создал основы мультиплетной теории катализа), японского химика К. Фукуи (в конце 1970-х гг. применил теорию граничных молекулярных орбиталей к различным каталитическим процессам), французского ученого И. Шовена (в 1970-х гг. разработал принципы создания катализатора реакции метатезиса, на основе которых в 1990-х гг. американские химики Р. Шрок и Р. Граббс предложили ряд промышленно важных катализаторов этой реакции).

Важным научным направлением, сформировавшимся в XX в. и оказавшим существенное влияние на самые разные области химической науки, стала *структурная химия* (или, более узко, кристаллохимия). В 1913 – 1915 гг. английские физики У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг выполнили первые исследования структур кристаллов рентгенографическим методом, что позволило получить точные представления о расположении атомов в кристаллах некоторых неорганических солей (хлоридов калия и натрия, сульфидов цинка и железа и др.). Установление строения ионных кристаллов оказалось интересным с методологической точки зрения, поскольку это строение не соответствовало классическим представлениям о валентности (например, в кристалле хлорида натрия каждый атом хлора окружен шестью атомами натрия) и о молекуле вообще (*молекул* в обычном смысле этого слова в кристалле хлористого натрия нет). Высказывалась точка зрения, что для кристаллов понятие о химической молекуле теряет силу. Впоследствии, однако, было показано, что, помимо ионных, существуют и молекулярные кристаллы (их образует большинство органических веществ).

В 1920 – 1921 гг. был сделан рентгеноструктурный анализ первой органической молекулы – целлюлозы (М. Поляни и др.), а в 1930-х – 1950-х гг. английский химик Д. Кроуфут-Ходжкин методом рентгеноструктурного

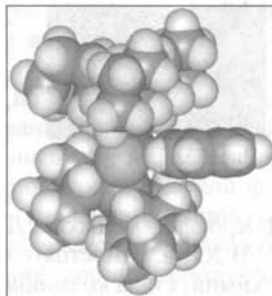


Рис. 52. Катализатор Граббса для реакции метатезиса

анализа определила структуру ряда сложных биологически активных органических молекул (инсулина, холестерина, пенициллина, витамина В₁₂). Пространственное расположение атомов, которое большинством химиков XIX в. считалось непознаваемым химическими методами, в XX в. стало возможным определять с помощью методов физических. В перспективе эта возможность «увидеть» и «измерить» молекулу привела к попыткам установления зависимостей ее физико-химических и биологических свойств от стереохимических особенностей ее структуры. В середине XX столетия были разработаны основы рентгеноструктурного анализа очень сложных молекул, например, белков (в работах



Рис. 53. Д. Кроуфут-Ходжкин

Д. Кроуфут-Ходжкин, Д.Д. Бернала, У.Л. Брэгга и Л. Полинга).

В XX в. самостоятельной дисциплиной, возникшей на границе физики и химии, стала *коллоидная химия* – наука о дисперсном состоянии веществ с определяющим влиянием поверхностных явлений.

Возникнув в середине XIX в. (в работах английского химика Т. Грэма и других ученых), к 1910-м гг. теоретические представления этой области исследований эволюционировали от идей, противопоставляющих *коллоиды* и *кристаллоиды* до концепции об универсальности коллоидного, то есть дисперсного состояния вещества. Эта концепция стимулировала изучение тех специфических свойств, которые характеризуют дисперсное состояние. В 1910-х – 1930-х гг. важный вклад в развитие коллоидной химии внесли австрийский физикохимик Р.А. Зигмонди (установ-



Рис. 54. П.А. Ребиндер

ление микрогетерогенной природы коллоидных растворов), французский физик Ж.Б. Перрен (открытие седиментационного равновесия), шведский физикохимик Т. Сведберг (использование ультрацентрифуги для дисперсионного анализа), российский ученый П.А. Ребиндер (открытие эффекта адсорбционного понижения механической прочности твердых тел – эффекта Ребиндера), а также И. Лэнгмюр (разработка теоретических вопросов устойчивости коллоидных систем, развитие представлений о строении мономолекулярных адсорбционных слоев на поверхности жидкостей, уравнение изотермы адсорбции) и др.



Рис. 55. И. Лэнгмюр

Обнаружение специфики коллоидной частицы позволило многим философам и историкам химии рассматривать ее как пример изученного в

XX столетии «усложнения уровней внутренней организации» вещества по сравнению с различаемыми во второй половине XIX в. атомом и молекулой. К таким более сложным видам организации вещества (которые часто трудно однозначно отнести к физическим или химическим) относят не только коллоидные частицы, но и полученные в 1950-х – 1990-х гг. «топологические» молекулы (катенаны, ротаксаны¹), супрамолекулы, а также наносистемы и т.п. Отметим, что наносистемы (а наноразмер – это размер коллоидной частицы) стали выделять в отдельную группу химических объектов примерно в 1980 – 1990-х гг.; тогда же возникло специальное направление исследований – *нанохимия*.



Рис. 56. Радиохимическая лаборатория

В XX в. появились новые пограничные с физикой и химией области исследований. Например, свои специфические задачи появились у *радиохимии* (которая изначально была тесно связана с ядерной физикой). В числе этих задач – изучение реакций, характерных для радиоактивных элементов и продуктов их распада; исследование состава продуктов ядерных превращений; разделение радиоактивных изотопов, получение меченых соединений и пр. В 1920-х–1930-х гг. радиоактивные индикаторы были впервые применены венгерским радиохимиком Г. Хевеши для изучения различных биохимических процессов. Интересной разработкой в области радиохимии стало создание в 1947 г. американским радиохимиком У.Ф. Либби метода датирования (археологических, геологических и др. объектов) с помощью изотопа углерода-14.

Некоторые новые области физико-химического исследования в XX в. появились в результате расширения круга физических методов воздействия на вещество. Так, использование специальных лазеров (в конце 1960-х гг.) для инициирования или модификации химических реакций, привело к возникновению *лазерной химии* и *фемтохимии* (использующей воздействие на молекулы лазерных импульсов длительности 10^{-15} с). Подобные методы исследования (технология фемтосекундной спектроскопии) была разработана в конце 1980-х гг. в работах А. Зевейла) позволили детектировать единичные атомы и молекулы, а также наблюдать спектры переходного состояния (активных комплексов) химических реакций.

¹ В молекулах катенанов несколько циклических фрагментов сцеплены как звенья цепи, а в ротаксанах циклические фрагменты «надеты» на линейный остов, содержащий объемные группировки на концах (хотя в этих молекулах имеет место механическое сцепление фрагментов, а не «чисто» химическая связь, в целом, их совокупность ведет себя как индивидуальная частица).

Теоретические физико-химические и квантовохимические разработки XX столетия, развитию которых в 1960-х–1970-х годах способствовало совершенствование вычислительной техники, проникли практически во все области химической науки¹ и оказали существенное влияние на тенденции развития химической технологии (компьютеризацию технологических процессов, создание технологических систем с учетом глобальных энергетических и экологических проблем и т.п.). Например, разработка в 1970-х гг. американскими физикохимиками Ф.Ш. Роуландом и М. Молина теории уменьшения озонового слоя атмосферы в присутствии фреонов (вследствие фотоллиза фторхлоруглеродов с образованием атомов хлора, разрушающих молекулы озона) привела к важным технологическим изменениям – необходимости ограничения производства фреонов и поиска их заменителей.

Аналитическая химия

Из основных особенностей развития аналитической химии в XX в. следует отметить существенное расширение методов и объектов анализа. В этот период были созданы новые – химические, физические и биологические – методы (например, в 1920-х гг. чешский химик Я. Гейровский разработал полярографический метод исследования веществ), а также усовершенствованы некоторые старые методы качественного и количественного анализа. Так, австрийский химик Ф. Прегль в 1920-х гг. усовершенствовал способы элементного анализа органических веществ, существенно повысив его чувствительность и быстроту выполнения.

Во второй половине XX в. характерной чертой аналитического исследования стало его проведение без разрушения анализируемого образца, а также использование комбинированных методов анализа. Появились новые объекты исследований – вещества окружающей среды, объекты медицинской диагностики. Получила распространение новая тенденция в аналитических исследованиях – разработка подходов к созданию простых и доступных методов внелабораторного анализа, стали широко использоваться химические сенсоры – чувствительные миниатюрные устройства, реагирующие на изменение содержания химического компонента в смеси.

Неорганическая химия

Во многих историко-химических работах отмечается факт смещения акцентов в научной химической проблематике первой половины XX в. в сторону физической и органической химии. Тем не менее, неорганическая химия продолжала развиваться и в этот период. Возникли и получили развитие такие области исследований, как химия

¹ Конкретным примером такой разработки может быть количественная концепция электроотрицательности, развитая в 1932 г. Л. Полингом и широко используемая в органической и неорганической химии. О формировании квантовой химии см. гл. 9.

бороводородов (синтезированы в 1912 г. А. Штоком), химия координационных соединений, химия фтора (в 1927 г. П. Лебо и А. Дамьен синтезировали уникальное соединение – фторид кислорода OF_2) и другие. Позже (в 1962 г.), американским ученым Н. Бартлетом было сделано важное открытие – получено первое химическое соединение инертного газа – $XePtF_6$.

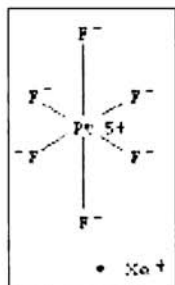


Рис. 57. Первое соединение инертного газа (гексафторплатинат ксенона)

Характерной чертой развития теоретических представлений в неорганической химии XX столетия явилось очень глубокое проникновение в нее физико-химических концепций. Примером такой комбинированной разработки может быть проведенное американским ученым Г. Таубе в 1950-х – 1960-х гг. исследование в области координационных соединений, в результате которого был установлен механизм реакций электронного переноса в комплексах пере-

ходных металлов.

В середине XX в. к работам в области неорганической химии вновь появился особый интерес. Он был связан с возникшей в то время потребностью в создании новых неорганических материалов со специфическими свойствами (например, полупроводников для микроэлектроники). Соответственно основным научным направлением в рассматриваемой области химии стало получение, изучение структуры и свойств неорганических соединений и создание материалов на их основе. В результате проведенных исследований были созданы физико-химические основы синтеза соединений с ценными для практики электрическими, магнитными, оптическими и т.п. свойствами. Развилась химия высокотемпературных сверхпроводников, получили распространение исследования диаграмм состояний жаропрочных сплавов на основе переходных металлов.

Интересным в методологическом плане открытием в области неорганической химии стало обнаружение в самом начале XX в. интерметаллических фаз (соединений) переменного состава. Эти фазы (соединения) в 1912 – 1914 гг. русский химик Н.С. Курнаков предложил назвать *бертоллидами* в отличие от *дальтони́дов* – соединений, подчиняющихся закону постоянства состава. Открытие бертоллидов (соединений, не подчиняющихся стехиометрическим закономерностям) вызвало впоследствии дискуссии о применимости к ним некоторых «классических» химических понятий. Например, концепция о *валентности* элементов, по которой воз-

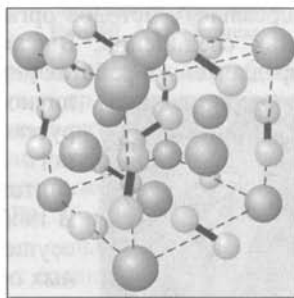


Рис. 58. Структура нитрида платины, обладающего полупроводниковым эффектом

можно предсказание характера межатомных связей и строения дальтони-дов, оказывается фактически неприменимой к соединениям переменного состава (в которых возможны необычные – более чем двухэлектронные и менее чем одноэлектронные – связи).

Открытие бертоллидов (к которым позже многие ученые стали относить ионные кристаллы, а также поверхностные соединения¹, промежуточные комплексы в химических реакциях и т.п.) сделало дискуссионным и вопрос о том, что вообще следует понимать под химическим соединением. С точки зрения квантовой теории любое соединение характеризуется межатомным взаимодействием, появляющимся за счет перекрывания волновых функций валентных электронов при определенных расстояниях между взаимодействующими атомами. Соответственно, в работе [4] было предложено определять химическое соединение как «качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет обменного взаимодействия (химической связи) объединены в частицы (молекулы, комплексы, первичные кристаллы или иные агрегаты)».

Органическая химия и «производные» дисциплины

В органической химии XX в. наиболее ярко проявилась свойственная химии способность создавать вещества, не существующие в природе. Еще в 1901 г. французский химик В. Гриньяр разработал один из первых универсальных методов органического синтеза с помощью магниорганических соединений. Впоследствии важные препаративные методы были предложены в работах немецких химиков О. Дильса и К. Альдера (1928 г., диеновый синтез), английского ученого Р. Робинсона, русского химика А.Е. Чичибабина, американского ученого Р. Меррифилда (1962 г., метод твердофазного синтеза полипептидов) и многих других ученых. В 1940-х–1960-х гг. американский химик Р. Вудворд осуществил синтез сложнейших биологически активных органических соединений – *хинина*, *витамина В₁₂*, *стрихнина*, *холестерина*, *хлорофилла* и др. В конце 1960-х гг. американский ученый Э. Кори сформулировал общую методологическую концепцию органического синтеза, получившую название ретросинтетического подхода.



Рис. 59. Р. Вудворд

Из теоретических разработок органической химии XX в. следует отметить развитие в трудах английского химика К. Ингольда теории электронных смещений (теории мезомерии) и введение им представлений об элек-

¹ В 1932 г. Э. Леннард-Джонс теоретически обосновал возможность образования ковалентной связи между атомом адсорбируемого вещества и поверхностью адсорбента.

трофильных и нуклеофильных реагентах и реакциях; разработку немецким физикохимиком Э. Хюккелем (в начале 1930-х гг.) фундаментального правила «ароматической стабильности»; создание (1930-е гг., О. Хассель) и развитие (1950-е гг., Д. Бартон) основных положений конформационного анализа; введение понятия «хиральности» (1966 г., В. Прелог и К. Ингольд); разработку химии карбкатионов (1960-е гг. Дж. Ола).

На границах органической химии с другими дисциплинами в разные периоды XX в. появились и получили свое развитие многие научные направления, которые выделились в самостоятельные научные дисциплины. К их числу относятся: элементоорганическая химия, химия нефти, супрамолекулярная химия, биохимия, молекулярная биология, медицинская химия (*drug design*), химия высокомолекулярных соединений и другие.

Важную роль в становлении и развитии химии элементоорганических соединений сыграли работы русского химика

А.Н. Несмеянова, который в 1929 г. предложил универсальный метод синтеза металлоорганических веществ (диазометод Несмеянова), а впоследствии (1940-е гг.) определил закономерности между положением металлов в периодической системе и их способностью образовывать металлоорганические соединения. В XX в. были заложены основы и развита химия соединений, содержащих связь элемент-неметалл – углерод, например, борорганических веществ (в работах



Рис. 60. А.Н. Несмеянов

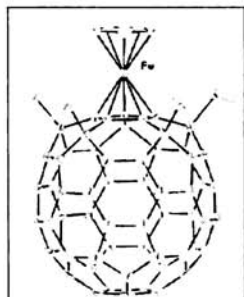


Рис. 61. Сэндвичевое соединение «фуллереновый ферроцен»

Г. Брауна и др.), фосфорорганических (в работах А.Е. Арбузова, Г. Виттига и др.) и других соединений. Существенную роль в развитии металлоорганической химии сыграло установление строения и синтез дициклопентадиенил железа – *ферроцена* (1950-е гг., Р. Вудворд, Дж. Уилкинсон, Э.О. Фишер), что стимулировало в дальнейшем интенсивное изучение *сэндвичевых* соединений. Появление подобных направлений исследований является ярким примером некоторого «размыwania границ» между органической и неорганической химией в XX в., изначально резко различавшихся объектами своего исследования.

Во второй половине XX столетия оформилась отдельная дисциплина – *супрамолекулярная химия* (химия «за пределами молекулы»). Начало этому направлению исследований положило проведенное в 1962 – 1967 гг. американским химиком Ч. Педерсеном изучение открытого им особого класса органических веществ – краун-эфиров, способных к комплексообразованию ионов металлов. В работах Ч. Педерсена,

а позже и Д. Крама и Ж.М. Лена были синтезированы новые виды супрамолекул – азот- и серосодержащие краун-эфиры, криптанды и т.п.

Успехи органического синтеза и усиление предсказательной способности химических концепций привели к развитию в органической химии второй половины XX в. работ, направленных на создание структур соединений, обладающих заранее заданными свойствами. Например, в 1955 – 1975 гг. английский химик Дж. Грей, выявив закономерности в изменении температур фазовых переходов ряда жидкокристаллических органических соединений, синтезировал промышленно важные жидкие кристаллы. Особенно масштабными стали те исследования по выявлению закономерностей «структура – свойство», где в качестве последнего фигурировала физиологическая активность.

В 1960-х гг. был создан математический аппарат для установления корреляций «структура – активность» (QSAR, К. Ганч) и сформировалась целая область органической химии – медицинская химия (drug design) – имеющая целью «молекулярное конструирование» и синтез органических веществ с заданной физиологической активностью¹.

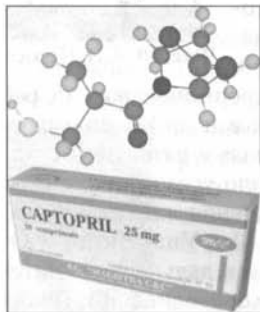


Рис. 63. Каптоприл – первое «рационально» созданное соединение с антигипертензивной активностью

В начале XX столетия на стыке органической химии, коллоидной химии и физики зародилась химия высокомолекулярных соединений. В начале века во взглядах на строение веществ, подобных натуральному каучуку, преобладала мицеллярная теория (К.Д. Гарриес). В этой теории они представлялись составленными из совокупностей (мицелл) небольших циклических молекул, удерживаемых слабыми связями. В 1917 г. немецкий химик Г. Штаудингер пришел к выводу о макромолекулярном строении натурального каучука, представляющего собой цепь изопреновых звеньев, соединенных ковалентными связями. В 1920-х гг. Г. Штаудингер сформулировал обобщенную теорию цепного строения макромолекул, которая в

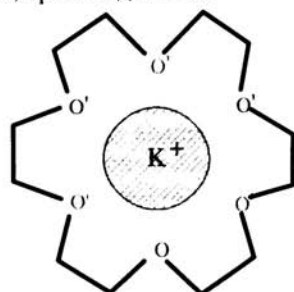


Рис. 62. Молекула краун-эфира с ионом калия

¹ Отметим, что в конце XX в. поиск физиологически активных соединений вызвал к жизни новое синтетическое направление – комбинаторную химию, основной задачей которой является синтез очень больших наборов органических веществ (обычно из однотипных структурных фрагментов).

середине 1930-х гг. была принята большинством химиков. В 1940-х – 1950-х гг. в работах американского ученого П. Флори были созданы основы физико-химической теории полимеров, объясняющей некоторые их свойства.

Осознание факта качественной специфики макромолекул по сравнению с низкомолекулярными соединениями привело в 1950-е – 1960-е гг. к формированию науки о полимерах в самостоятельную область химии. Цепочечное строение макромолекул, как было показано во многих исследованиях, существенно влияет на закономерности, проявляющиеся при их синтезе и некоторых химических превращениях их функциональных групп. В применении к макромолекулам претерпевают качественное изменение некоторые химические понятия, например, понятие «конформации»: в макромолекулах учитывается не вращение вокруг отдельных связей, а ориентация в пространстве крупных фрагментов (удерживаемых благодаря специфическим взаимодействиям, обычно не характерным для низкомолекулярных веществ, например, π - π стэкингу).

Другой причиной повышения интереса к полимерным веществам в середине XX столетия стало осознание их широких возможностей в плане практического применения, поскольку макромолекулярное строение придает эти веществам уникальные свойства (например, высокую эластичность, пластичность и др.). В 1954 – 55 гг. итальянский химик Дж. Натта разработал способ получения стереорегулярных полимеров (макромолекул с регулярной пространственной структурой), используя предложенные немецким ученым К. Циглером смешанные металлоорганические катализаторы. Эти работы явились началом широкомасштабного производства полипропилена, полиэтилена и других пластических материалов, на основе которых были созданы разнообразные волокна, пленки и т.п. В 1970-х – 80-х гг. были синтезированы полимерные материалы, обладающие уникальными электропроводящими свойствами (Х. Ширакава, А. Дж. Мак-Диармид, А. Дж. Хигер).

Дисциплины, пограничные с органической химией и биологией

науки как биохимия, биоорганическая химия, молекулярная биология и т.п.

Изначально наибольший прогресс был достигнут в области изучения низкомолекулярных биологически активных веществ, которое обычно включало в себя выделение этих веществ из природных объектов, установление их структуры и свойств. Так возникли химия витаминов (конец 1920-х – 1930-е гг., А. Сент-Дьерди, У.Н. Хоуорс, П. Каррер, Р. Кун); хи-



Рис. 64. Г. Штаудингер

мия стероидов и стероидных гормонов (1920-е – 1940-е гг., Г.О. Виланд, А.О. Виндаус, А. Бутенандт, Л.С. Ружичка); химия алкалоидов и природных пигментов (начало XX в, Р. Вильштеттер, Р. Робинсон, Л.С. Ружичка, Р. Кун) и другие области исследований.

К началу XX в. методы органической химии широко использовались и при изучении белковых веществ; однако природа белков, несмотря на



Рис. 65. Э.Г. Фишер

данные о продуктах их гидролиза, оставалась неизвестной. Предположение о том, что белки построены из однотипных соединений было впервые сделано немецким ученым А. Косселем. В 1901 – 1902 гг. в фундаментальных работах немецкого химика Э. Фишера было постулировано, что белки построены из аминокислот, соединенных пептидной связью. В последующее десятилетие Э. Фишер, Т. Курциус), Э. Абдергальден и др. ученые синтезировали несколько десятков полипептидов различного состава и молекулярного веса.

Следует отметить, что, помимо пептидной теории, в начале XX в. предлагалось и иное решение вопроса о строении белка. Э. Абдергальден, Н.Д. Зелинский и некоторые другие ученые придерживались *дикетопиперазиновой теории*, которая постулировала наличие в белках замкнутых циклических группировок, поскольку с точки зрения органической химии того времени так легче всего было объяснить обнаруженную «компактность» белковых молекул в растворах. Правомерность пептидной теории Э. Фишера была доказана только в середине столетия английским биохимиком Ф. Сенгером, установившим (в 1949 – 1954 гг.) первичную структуру молекулы белкового гормона – инсулина. Исследования Ф. Сенгера открыли новый этап в развитии химии белков и ферментов (факт о белковой природе ферментов к этому времени был уже экспериментально доказан в работах Дж.Б. Самнера, Дж.Х. Нортропа и др.).



Рис. 66. Ф. Сенгер

В начале 1950-х гг. Л. Полинг разработал представления о вторичной структуре белка, высказав идею о спиральном строении полипептидной цепи (он впервые дал описание α -спирали). Позже появились работы по установлению третичной структуры белков методами рентгеноструктурного анализа: в конце 1950-х– начале 60 гг. английские биохимики М. Перутц и Дж. Кендрю расшифровали пространственное строение молекул гемоглобина и миоглобина.

Примерно в те же годы в работах американских биохимиков К.Б. Анфинсена, С. Мура и У.Х. Стайна впервые было проведено изучение аминокислотной последовательности фермента (рибонуклеазы) и установлено

строение его активного центра. Эти исследования позволили сделать фундаментальное заключение о том, что специфическая конформация каждого белка (третичная структура), а также его функциональная активность определяется последовательностью аминокислот полипептидной цепи. Данное положение стало базовым при изучении механизма пространственной укладки белков и изучении строения активных центров ферментов и их каталитических свойств¹.

В середине XX в. началось интенсивное развитие химии нуклеиновых кислот. Эти соединения были выделены из природных источников еще во второй половине XIX в., однако, долгое время они не привлекали особого



Рис. 67. А. Тодд

внимания исследователей. Физиологическую роль нуклеиновых кислот сводили к участию в накоплении фосфора в организме, а строение этих веществ считали существенно менее разнообразным по сравнению с белками. Некоторые основы этого строения (как соединенной неизвестным образом последовательности нуклеотидов, состоящих из остатков фосфорной кислоты, углеводной части и пуринового или пиримидинового основания) были установлены к 1910-му г. в работах Ф.А. Левина и др. Интерес к нуклеиновым кислотам возрос только в начале 1940-х гг., когда в работах некоторых биологов появи-

лись данные об участии рибонуклеиновых кислот (РНК) в синтезе белка и о возможной связи дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) с процессом передачи наследственных признаков.

В начале 1950-х гг. было сделано два основополагающих открытия в химии нуклеиновых кислот. Английские химики А. Тодд и Д.М. Браун обосновали базовый принцип строения РНК, согласно которому нуклеозидные единицы соединены повторяющимися фосфодиэфирными связями между 3' и 5'-гидроксильными группами соседних нуклеозидов. В 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик с помощью рентгенограмм ДНК, полученных Р. Франклин и М. Уилкинсом, установили вторичную структуру дезоксирибонуклеиновой кислоты. Важной особенностью этого строения была комплементарность цепей двойной спирали ДНК, что позволило объяснить процесс удвоения молекул ДНК при делении клеток.

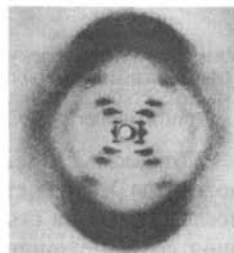


Рис. 68. Рентгенограмма В-формы ДНК, полученная Р. Франклин в 1953 г.

¹ Отметим, что к 1970-м гг. интерес к пониманию основ биологического катализа существенно возрос и вследствие осознанной возможности технологического использования ферментов (примерно в это время началось зарождение биотехнологии).

После открытий А. Тодда, Д. Брауна, Дж. Уотсона и Ф. Крика произошло лавинообразное увеличение количества работ в области химии и биологии нуклеиновых кислот и подобных соединений. Возникло новое самостоятельное направление исследований – *молекулярная биология* – изучающая биологические явления на молекулярном уровне. Она добилась удивительных успехов в изучении химизма передачи наследственных признаков. Так, в 1950-х – 1970-х гг. были синтезированы первые полинуклеотиды (А. Тодд, С. Очоа, Х.Г. Корана), расшифрован генетический код (Р.У. Холли, Х.Г. Корана, М.У. Ниренберг), расшифрована первичная структура ряда молекул ДНК и РНК (Ф. Сенгер, У. Гилберт), синтезированы биологически активные ДНК (А. Корнберг, Х. Корана) и т.д. Все эти исследования открыли путь для развития *генной инженерии*.



Рис. 69. Модель молекулы ДНК – своеобразный символ прогресса наук на стыке органической химии и биологии в XX веке

Во второй половине XX столетия в области молекулярной биологии были сделаны важнейшие открытия, касающиеся химических основ процессов синтеза белка в клетке, передачи нервного импульса и многих других биологических процессов. В 1970-х – 1980-х гг. американские биохимики С. Олтмен и Т.Р. Чек открыли важный факт, заключающийся в том, что не только ферменты, но и рибонуклеиновые кислоты могут обладать каталитической активностью, что привело к появлению новых идей о происхождении жизни на Земле.

Хотя осмысление и тщательный анализ научных достижений второй половины XX в. историкам химии еще предстоит, тот факт, что области исследований на стыке органической химии с биологией стали в этот период доминирующими в научной химической проблематике, представляется несомненным уже сейчас. Более того, интерес к изучению биологических объектов и процессов проявился практически во всех областях химической науки.

Итак, долгий путь развития химических теорий привел к небывалому прогрессу химии XX в., результаты которого стали неотъемлемой частью общего прогресса естествознания и повседневной жизни каждого человека. На этом пути проникновения человеческого разума в тайны устройства вещества и сущности его превращений возникало множество трудностей и происходила не одна смена теорий. Однако, несмотря на все трудности, захватывающая, интеллектуально емкая и поразительно красивая химическая наука – «наука сродни искусству» – всегда привлекала и, несомненно, будет привлекать внимание многих и многих поколений исследователей.

Приложения

Предметный указатель

- Атомизм – 12, 14, 25,28
Бертоллиды – 101 – 102
Валентность – 67 – 72, 74, 77, 80, 101
Витализм – 61
Гипотеза
- Авогадро – 54
 - Праута – 73, 79
- Дальтонида – 101 – 102
Дифференциация наук – 94
Закон
- второй закон Гей-Люссака – 52 – 53
 - действующих масс – 86
 - изоморфизма – 53
 - кратных отношений – 46, 48, 51, 53
 - октав – 74
 - парциальных давлений – 44
 - периодический закон Менделеева – 73 – 74
 - постоянства состава – 49, 52 – 53, 101
 - постоянства сумм теплот – 85
 - разбавления Оствальда – 90
 - сохранения энергии – 76, 85
 - удельных теплоемкостей – 53
 - электролиза Фарадея – 76,88
- Интеграция наук – 94
Катализ – 85 – 87, 97
Кинетика – 86, 95 – 97
Метод
- валентных связей – 83 – 84
 - молекулярных орбиталей – 83 – 84
 - познания дедуктивный – 10, 22
 - познания индуктивный – 10, 22
- Миксис – 13,14
Моделирование – 93
Молекулярная биология – 105,108
Оптическая изомерия – 71
Радикальный состав – 62
Редукционизм - 83
Резонанс структур – 83

Связь

- ковалентная – 80, 82 – 83, 104
- ионная – 80

Стехиометрия – 42 – 43, 46

Теория

- дикетопиперазиновая – 106
- кислородная теория горения – 35 – 37
- координационная теория строения комплексных соединений – 72, 101
- корпускулярная теория Бойля – 25
- корпускулярная теория Ньютона – 27
- мицеллярная – 104
- теплорода – 39 – 40, 44, 54
- типов Дюма – 63
- цепного строения полимеров – 104 – 105
- цепных реакций – 96
- электролитической диссоциации – 88 – 90
- электрохимическая теория сродства – 60 – 62, 64
- ядер Лорана – 64

Тепловая теорема Нернста – 88

Термодинамика неравновесная – 96

Типы

- Жерара – 66
- кратные – 68
- смешанные – 68

Трансмутация – 15, 17 – 18, 26

Ферроцен – 103

Флогистон – 29 – 39

Химическая атомистика – 42, 48, 55

«Химическое строение» – 70 – 71

Химия

- комбинаторная – 94, 104
- медицинская – 94, 103 – 104
- структурная – 97
- супрамолекулярная 103
- фемтохимия – 99
- элементоорганическая – 103

Эквивалент – 50, 55 – 57, 67

Электронный обмен – 82

Элемент-качество – 10, 13, 15 – 17, 22, 34

Элемент-принцип – 10, 22, 17

Элемент-стихия – 11

Энергия активации – 86

Расширенный именной указатель

Составлен совместно с мл. науч. сотр. хим.ф-та МГУ Лубниной И.Е.

- Абдергальден Эмиль** (1877 – 1950) – немецкий биохимик. Осуществил синтез оптически активных полипептидов – 106
- Абегг Рихард** (1869 – 1910) – немецкий химик и физик. Автор одной из первых электронных концепций о валентности – 77
- Абу-ар-Рази (Разес)** (IX – X вв.) – арабский алхимик. В «Книге тайн» описал различные химические процессы и аппараты; классифицировал вещества на землистые (минеральные), растительные и животные – 17
- Авогадро Амедео** (1776 – 1856) – итальянский физик и химик. В 1811 г. выдвинул гипотезы (одна из них впоследствии стала называться *законом Авогадро*), которые легли в основу молекулярной теории – 53–55, 57
- Агрикола Георгиус** (1494 – 1555) – немецкий металлург и минералог. В сочинении из 12 книг «О горном деле и металлургии» описал способы извлечения металлов из руд – 21
- Альберт Великий** (1193 – 1280) – доминиканский монах, епископ Регенбургский (1260), алхимик, автор сочинений: «Об алхимии», «О металлах и минералах», «О растениях» – 15–16, 19
- Альдер Курт** (1902 – 1958) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1950 г. за разработку диенового синтеза – 102
- Ампер Андре Мари** (1775 – 1836) – французский физик и математик. – 54, 57
- Анаксимен** из Милета (VI до н.э.) – древнегреческий философ. Считал воздухом первоначалом всего существующего – 11
- Анфинсен Кристиан Бемер** (1916 – 1995) – американский биохимик. Нобелевская премия по химии 1972 г. за установление связи между последовательностью аминокислот и конформацией фермента – 107
- Арбузов Александр Ерминингельдович** (1877 – 1968) – советский химик-органик. Один из основоположников химии фосфорорганических соединений – 103
- Аристотель** из Стагиры (IV в. до н.э.) – древнегреческий философ, автор сочинений «Физика», «Метеорология» и др. Развил учение об *элементах-качествах*. Ввел представление о *миксисе* – 11–17
- Арнольдо (Арнольдо)** из Виллановы (1250 – 1313) – ученый и алхимик, происхождение которого не выяснено. Ему приписываются сочинения «О винах», «О ядах», «О дозах териака», «Розарий философов» – 16
- Аррениус Сванте Август** (1859–1927) – шведский химик, один из основоположников физической химии. В 1884–1887 гг. создал теорию электролитической диссоциации. В 1889 г. ввел понятие *энергии активации*. (Нобелевская премия по химии 1903 г.) – 86, 88, 90–91
- Астон Френсис Уильям**. (1877 – 1945) – английский физик и химик. В 1919 г. сконструировал масс-спектрограф. (Нобелевская премия по химии 1922 г.) – 78 – 79
- Байен Пьер** (1725 – 1798) – французский химик-фармацевт – 36
- Баландин Алексей Александрович** (1898 – 1967) – российский химик. В 1929–1935 гг. создал мультиплетную теорию катализа – 97

Бартлет Нил (р. 1932) – американский химик-неорганик. Впервые синтезировал химическое соединение инертного газа – 101

Бартон Дерек Гаролд Ричард (1918 – 1998) – английский химик. Нобелевская премия по химии 1969 г. за разработку концепции конформации и ее применение в химии – 103

Беккерель Антуан Анри (1852 – 1908) – французский физик. В 1896 г. открыл явление радиоактивности (Нобелевская премия по физике 1903 г.) – 76

Бергман Торнберн Улаф (1735 – 1784) – шведский химик и минералог. Разработал ряд методов качественного анализа. Развил свою теорию химического сродства и составил таблицы сродства, которые пользовались популярностью до начала XIX в. – 51, 42, 59

Беркли Рэндал Томас Моубрей Родон (граф Беркли) (1865 – 1942) – английский ученый, совм. с Э.Д.Дж. Гартли показал справедливость закона Вант-Гоффа для осмотического давления только для разбавленных растворов – 90

Бернал Джон Десмонд (1901 – 1971) – английский физик. Один из основателей рентгеноструктурного анализа белков – 98

Бертло Марселен (1827 – 1907) – французский химик. Своими работами по синтезу органических соединений способствовал окончательному опровержению теории витализма в органической химии. Одним из первых проводил термохимические исследования, ввел представления об экзотермических и эндотермических реакциях – 61, 85, 87

Бертолле Клод Луи (1748 – 1822) – французский химик. Установил состав ряда неорганических и органических веществ (аммиака, сероводорода, метана, синильной кислоты и др.), открыл хлорноватокислый калий (*бертоллегова соль*). В 1786 – 1787 участвовал в разработке химической номенклатуры. В начале XIX в. вел полемику с Ж.Л. Прустом, предполагая непостоянство состава химических соединений – 40, 49, 59

Берцелиус Йенс Якоб (1799 – 1848) – шведский химик. Внес важный вклад в развитие *химической атомистики* Дальтона, доказав справедливость законов постоянства состава и кратных отношений для многих неорганических и органических соединений. Определил атомный вес 45 элементов. В 1812 – 1819 гг. развил электрохимическую теорию сродства. Ввел современные символы химических элементов – 50–53, 55–57, 60–63, 86

Бехер Иоганн Иохим (1635 – 1682) – немецкий ятрохимик, автор сочинений «Подземная физика» (1669), «Химические рассуждения» (1682). Принимал существование в телах трех земель, в том числе жирной (горючей) земли (идея, развитая впоследствии в теории флогистона) – 29–30

Бирингуччо Ванноччо (1480 – 1539) – итальянский химик и металлург, автор сочинения «Пиротехния» (в 10 книгах), в котором описал способы добычи металлов, изготовления пиротехнических составов, получения кислот и др. – 21

Блэк Джозеф (1728 – 1799) – шотландский химик и физик. Выделил углекислый газ при обжиге известняка и белой магнезии (карбоната магния) и изучил его свойства (например, показал, что газ легко поглощается едкими щелочами). Впервые измерил теплоты плавления многих веществ – 31, 33

Боденштейн Макс (1871 – 1942) – немецкий физикохимик. В 1913 г. открыл фотохимические реакции с большим квантовым выходом, что положило начало представлениям о цепных процессах – 95

Бойль Роберт (1627 – 1691) – английский химик и физик. Установил обратную зависимость изменения объема воздуха от давления (*закон Бойля - Мариотта*). Одним из первых применил корпускулярную теорию для объяснения химических процессов. Одним из первых использовал индикаторы в аналитических исследованиях – 24–27, 29, 32, 38, 48, 82, 93

Бор Нильс Хендрик Давид (1885 – 1962) – датский физик, один из основоположников квантовой теории (Нобелевская премия по физике 1922 г.) – 78–81, 93

Борн Макс (1882 – 1970) – немецкий физик. В 1920 вывел уравнение энергии гидратации ионов в сильных растворителях – 91

Браун Даниэль – английский химик; совм. с А. Тоддом установил основные принципы строения РНК – 103, 107–108

Брестед Йоханнес Николаус (1879 – 1947) – датский физикохимик. В 1929 г. сформулировал общую теорию кислот и оснований и развил теорию кислотно-основного катализа. 90, 97

Броуль Луи де (1892 – 1987) – французский физик, один из основателей квантовой механики – 81

Брук Антониус Ван ден (1870 – 1926) – голландский физик; одним из первых высказал идею о равенстве ядерного заряда атома и порядкового номера элемента – 78

Брэгг Уильям Генри (1862 – 1942) – английский физик. Основатель метода рентгеноструктурного анализа. (Нобелевская премия по физике 1915 г.) – 97

Брэгг Уильям Лоуренс (1890 – 1971) – английский физик. Провел (совместно с У.Г. Брэггом) первые исследования кристаллов методом рентгеноструктурного анализа. Нобелевская премия по физике 1915 г. – 97–98

Брэдиг Георг (1868 – 1944) – немецкий физикохимик (род. в Польше). В 1907 г. ввел представление об асимметрическом катализе – 86

Бураве Герман (1668 – 1738) – голландский химик, ботаник и врач. В области химии придерживался оригинальных взглядов: не принимал теорию флогистона, в отличие от ятрохимиков считал химию самостоятельной наукой. Автор учебника «Элементы химии» (т. 1,2, 1732) – 31, 37

Бутенандт Адольф Фридрих (1903 – 1995) – немецкий химик-органик и биохимик. Нобелевская премия по химии 1939 г. за исследования половых гормонов – 106

Бутлеров Александр Михайлович (1828–1886) – русский химик, ученик открывателя синтеза анилина ученик открывателя синтеза анилина Н.Н. Зеленина, один из создателей теории химического строения органических соединений. Высказал идею об определяющей роли порядка связи атомов в органической молекуле в обеспечении ее свойств. С помощью структурных формул предсказал и объяснил изомерию многих органических соединений – 70–71, 83

Бэкон Роджер (1214 – 1294) – английский философ и естествоиспытатель, монах францисканского ордена. Автор сочинений: «Великий труд», «Третий труд», «Зеркало алхимии» – 16, 19

Бэкон Френсис (1561 – 1626) – английский философ – 22

Вааге Петер (1833–1900) – норвежский физикохимик. Совместно с К. Гульдбергом сформулировал закон действующих масс – 85–86

Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852–1911) – голландский химик. В 1874 г. разработал теорию асимметрического атома углерода. Один из основоположников

физической химии: вывел уравнение, связывающее константу равновесия и тепловой эффект реакции; установил закон осмотического давления (*закон Вант-Гоффа*). (Нобелевская премия 1901 г.) – 71–72, 86–87, 89–91

Василий Валентин (XV или XVI вв.) – немецкий монах, алхимик, (по некоторым данным, несколько алхимиков), автор трактата «Триумфальная колесница антимония». Нагреванием поваренной соли с серной кислотой получил соляную кислоту и изучил ее действие на металлы и оксиды; описал сурьму и ее соединения – 17, 19

Вёлер Фридрих (1800 – 1882) – немецкий химик. Установил (с Ю. Либихом) наличие *изомерии* солей гремучей ртути. Получил мочевину из цианата аммония, что способствовало опровержению теории витализма в органической химии – 61, 63

Венцель Карл Фридрих (1740 – 1793) – нем. химик. Установил закон сохранения нейтральности (*при смешении растворов нейтральных солей в результате реакции обменного разложения образуются две новые нейтральные соли*) – 42

Вернер Альфред (1866 – 1919) – швейцарский химик, создатель координационной теории строения комплексных соединений. (Нобелевская премия по химии 1913 г.) – 72

Виланд Генрих Отто (1877 – 1957) – немецкий химик-органик и биохимик. Нобелевская премия по химии 1927 г. за работы в области химии стероидов. – 106

Вильгельми Людвиг Фердинанд (1812–1864) – немецкий физикохимик. Один из основателей учения о скоростях химических реакций и о равновесии – 85

Вильштеттер Рихард Мартин (1872 – 1942) – немецкий химик-органик. Нобелевская премия по химии 1915 г. за исследования растительных пигментов (в том числе хлорофилла) – 106

Вильямсон (Уильямсон) Александр Уильям (1824 – 1904) – английский химик-органик. Ввел в органическую химию представление о *кратных типах* – 68

Виндаус Адольф Отто Рейнгольд (1876 – 1959) – немецкий химик-органик и биохимик. Нобелевская премия по химии 1928 г. за работы в области химии стероидов (главным образом холестерина) – 106

Вислиценус Йоханнес (1835 – 1902) – немецкий химик-органик. В 1873 г. показал, что молочные кислоты, выделенные из кислого молока и мышечной ткани, являются пространственными изомерами – 71

Виттиг Георг (1897 – 1987) – немецкий химик-органик. Нобелевская премия по химии 1979 г. за разработку методов синтеза сложных фосфорорганических соединений – 103

Волластон Уильям Гайд (1766 – 1828) – английский химик. В 1814 г. опубликовал одну из первых таблиц эквивалентных весов по кислороду. – 50 – 51

Вудворд Роберт Бернс (1917 – 1979) – американский химик-органик. Нобелевская премия 1965 г. за выдающийся вклад в искусство органического синтеза – 102–103

Вюрц Шарль Адольф (1817 – 1884) – французский химик. Разработал универсальный метод синтеза парафиновых углеводородов действием металлического натрия на алкилгалогениды (*реакция Вюрца*). В 1872 г. открыл альдольную конденсацию – 67 – 68

Габер Фриц (1868 – 1934) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1918 г. за разработку синтеза аммиака из составляющих его элементов – 88

Гайтлер Вальтер Генрих (1904–1981) – немецкий физикохимик (раб. в Англии и Швейцарии), один из основателей квантовой химии – 82

Ганч (Хэнш) Корвин Герман (р. 1918) – американский химик. Один из основоположников методологии QSAR (*количественное соотношение структура – активность*) – 104

Гарриес Карл Дитрих (1866 – 1923) – немецкий химик. Один из первых исследователей полимеров (в частности, каучука) – 104

Гассенди Пьер (1592 – 1655) – французский философ, изложивший в труде «О жизни, нравах и учении Эпикура» (1647) свои атомистические представления об устройстве материи – 25

Гейзенберг Вернер Карл (1901 – 1976) – немецкий физик, один из создателей квантовой механики. (Нобелевская премия по физике 1932 г.) – 79, 81

Гей-Люссак Жозеф Луи (1778 – 1850) – французский химик и физик. В 1802 г. установил зависимость расширения газов при постоянном давлении от температуры, а в 1808 г. открыл закон объемных отношений (*объемы газов, вступающих в реакцию, относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как целые числа*) (законы Гей-Люссака) – 52– 53, 61–62, 64

Гейровский Ярослав (1890 – 1967) – чешский химик. Нобелевская премия по химии 1959 г. за открытие и развитие полярографических методов анализа. – 100

Гельмгольц Герман Людвиг Фердинанд (1821 – 1894) – немецкий физик и биофизик, один из основоположников термодинамической теории химических процессов. Ввел понятие свободной энергии – 76

Гельмонт ван Ян Баптист (1570 – 1644) – голландский ятрохимик. Одним из первых осуществил количественные химические опыты. Наблюдал выделение «лесного духа» (углекислого газа) при сжигании древесного угля, брожении, действии кислот на известняк (1620). Ввел термин *газ* – 23,32

Гераклит из Эфеса (V – IV вв. до н.э.) – древнегреческий философ. Считал *огонь* первоначалом всего существующего – 11

Герберт Чарлз (1912 – 2004) – амер. химик. Нобелевская премия по химии 1979 г. за разработку методов синтеза сложных борорганических соединений.

Гесс Герман Иванович (1802–1850) – русский химик. Сформулировал закон постоянства количества теплоты (*тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ, а не от числа стадий процесса*) – 85

Гиббс Джозайя Уиллард (1839–1903) – американский физикохимик. Один из основоположников химической термодинамики – 87

Гилберт Уолтер (р. 1932) – американский биохимик. Нобелевская премия 1980 г. за вклад в определение последовательности оснований в нуклеиновых кислотах – 108

Гитон де Морво Луи Бернар (1737 – 1816) – французский химик. В 1872 г. инициировал разработку химической номенклатуры, которую создал в 1786 – 1787 совместно с А. Лавуазье, К. Бертолле и А. Фуркруа. Впервые использовал понятие *радикал* – 40

Гитторф Иоганн Вильгельм (1824–1914) – нем. физикохимик. Установил важные закономерности движения ионов в растворах при электролизе – 88 – 89

Глазер Кристоф (1628 – 1673(78)) – французский ятрохимик (род. в Швейцарии), автор учебника «Трактат о химии» (1663) – 24

Глаубер Иоганн Рудольф (1604 – 1670) – немецкий химик. Разработал способы получения чистых неорганических кислот и уксусной кислоты. Получил ряд солей для использования в медицинской практике, например, десятиводный кристаллогидрат сульфата натрия (*глауберова соль*) нагреванием смеси поваренной соли с серной кислотой – 21

Гмелин Леопольд (1788 – 1853) – немецкий химик, автор «Руководства по теоретической химии» (1817–1855) – 55 – 56

Гоббс Томас (1588 – 1679) – английский философ – 25

Годэн Марк Антуан (1804 – 1880) – французский химик, один из разработчиков атомно-молекулярной теории. В книге «Архитектура мира атомов» (1873) писал о необходимости различать *атом* и *молекулу* – 55, 57

Гомберг Мозес (1866 – 1947) – американский химик и физик. Открыл существование свободных радикалов – 95

Горстман Август Фридрих (1842 – 1929) – немецкий физикохимик. Одним из первых применил законы термодинамики к трактовке химических процессов – 87

Гош Джаяпендра Чандра – индийский физик, предложил теорию сильных электролитов, в которой уподобил их строение строению кристаллов – 91

Габбз Роберт Говард (род 1942.) – американский химик. Нобелевская премия по химии в 2005 г. за разработку катализаторов реакции метатезиса

Грей Джордж Уильям (р. 1926) – английский химик. Провел фундаментальные исследования жидкокристаллических органических соединений. – 104

Грин В. – высказал одну из первых гипотез о природе катализа – 86

Гриньяр Франсуа Огюст Виктор (1871 – 1935) – французский химик. Нобелевская премия по химии 1912 г. за разработку универсального метода магнийорганического синтеза – 102

Гротгус Теодор (Кристиан Иоганн Дитрих) (1785–1822) – прибалтийский физик и химик. Одним из первых проводил работы в области электрохимии – 88

Грэм Томас (1805 – 1869) – английский химик. Один из основателей коллоидной химии, предложивший деление веществ на *коллоиды* и *кристаллоиды*. В начале 1830-х гг. ввел в химию понятие о многоосновных кислотах – 98

Гук Роберт (1635 – 1703) – английский естествоиспытатель – 29

Гульдберг Като Максимилиан (1836 – 1902) – норвежский математик и физикохимик. Совместно с П. Вааге сформулировал закон действующих масс – 85 – 87

Гумбольдт Александр фон (1769 – 1859) – немецкий ученый. В 1805 г. совместно с Ж.Л. Гей-Люссаком показал, что кислород и водород соединяются в объемном отношении 1: 2 – 52

Дальтон Джон (1766 – 1844) – английский химик и физик. Создатель основ химической атомистики. Ввел понятие *атомного веса* и составил первую таблицу относительных атомных весов (азота, углерода, серы, фосфора и др.), приняв за единицу атомный вес водорода. Открыл закон кратных отношений – 42 – 55, 73, 79, 82

Дамьен Августин Амедей Джозеф – французский химик; впервые получил (совм. с П. Лебо) фторид кислорода OF_2 – 100

Дебай Петер Йозеф Вильгельм (1884 – 1966) – голландский физикохимик. Совместно с Э. Хюккелем разработал теорию сильных электролитов – 91

Деберейнер Иоганн Вольфганг (1780 – 1849) – немецкий химик. Сформулировал *правило триад* – 73

Декарт Рене (латиниз. имя *Картезий*) (1596 – 1640) – французский философ и математик – 25

Демокрит из Абдеры (V-IV вв. до н.э.) – древнегреческий философ. Считается основоположником атомизма – 12, 14, 25

Джабир (Гебер) (721 – 815) – арабский медик и алхимик, автор сочинений: «Об изучении вещей» и др. Ему приписывают введение понятия об элементах-принципах – ртути и сере – 16

Джонс Гарри (1865 – 1916) – американский химик, развил (1909) сольватную теорию растворов – 91

Дильс Отто (1876 – 1954) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1950 г. за разработку диенового синтеза – 102

Дэви Гемфри (1778 – 1829) – английский химик и физик. В 1807 г. предложил электрохимическую концепцию химического сродства. Путем электролиза расплавленных солей и щелочей получил *калий* и *натрий*. Подтвердил элементарную природу хлора. В 1815 г. предложил водородную теорию кислот (одновр. с П.Л. Дюлонгом) – 39, 60

Дюлонг Пьер Луи (1785 – 1838) – французский физик и химик. Установил (совм. с А. Пти) закон теплоемкости твердых тел. В 1815 г. предложил водородную теорию кислот (одновр. с Г. Дэви) – 53

Дюма Жан Батист (1800 – 1884) – французский химик. В 1826 г. разработал метод определения плотности паров веществ, с помощью которого установил атомные массы ряда элементов. Автор одной из *радикальных* теорий строения органических веществ (*теория этерина*, 1827). В начале 1830-х гг. изучил реакции замещения и ввел представление о *типах* органических соединений (*старая теория типов*) – 55 – 57, 62 – 64, 73

Дюшен Ж. – французский ятрохимик XVI в. – 21

Жерар Шарль Фредерик (1816 – 1856) – французский химик. В 1840-х гг. инициировал проведение реформы атомных весов химических элементов. В конце 1840-х гг. создал новое учение о молекуле (*унитарную систему*) и развил *новую теорию типов*, на основе которой классифицировал органические соединения – 56–57, 65–68, 70, 83

Жолио-Кюри Ирен (1879 – 1956) – французский физик. Совм. с Ф. Жолио-Кюри обнаружила *бериллиевое* излучение (поток нейтронов), а в 1934 г. – явление искусственной радиоактивности – 78

Жолио-Кюри Фредерик (1900 – 1958) – французский физик. Совм. с И. Жолио-Кюри обнаружил *бериллиевое* излучение (поток нейтронов), а в 1934 г. – явление искусственной радиоактивности – 78

Жоффруа Этьенн Франсуа (1672 – 1731) – французский химик. Одним из первых предложил количественную оценку химического сродства веществ и составил таблицы сродства кислот и оснований (1718) – 31

Зевейл Ахмед (р. 1946) – американский физикохимик (род. в Египте). Нобелевская премия по химии 1999 г. за исследование переходных состояний химических реакций с помощью фемтосекундной спектроскопии – 99

Зелинский Николай Дмитриевич (1861 – 1953) – советский химик-органик, один из основоположников учения об органическом катализе. В 1910 г. открыл явление дегидрогенизационного катализа, что стимулировало изучение взаимных превращений углеводов – 87, 106

Зигмонди Рихард Адольф (1865 – 1929) – австрийский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1925 г. за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и разработку ряда фундаментальных методов коллоидной химии – 98

Зоммерфельд Арнольд (1868 – 1951) – немецкий физик и математик. Усовершенствовал квантовую модель атома Бора – 79

Ингольд Кристофер (1893 – 1970) – английский химик. Ввел в органическую химию представления об электрофильных и нуклеофильных реакциях, а также понятие *хиральности* – 102–103

Ипатьев Владимир Николаевич (1867 – 1952) – русский химик-органик (с 1930-х гг. раб. в США). Разработал основы катализа при высоких температурах и давлениях – 86

Каблуков Иван Алексеевич (1858–1942) – русский физикохимик. Одним из первых высказал идеи о сольватации ионов – 91

Кавендиш Вильям (1593 – 1676) – герцог Ньюкасла (Англия) – 25

Кавендиш Генри (1731 – 1810) – английский физик и химик, последователь теории флогистона. Наблюдал выделение в химических реакциях водорода, который принимал за флогистон. В начале 1780-х гг. показал, что продуктом сгорания водорода является вода – 31, 33, 37

Кавендиш Маргарет (1623 – 1673) – герцогиня Ньюкасл (Англия). – 25

Канницаро Станислао (1826 – 1910) – итальянский химик. Работал в области органической химии (в 1853 г. открыл *реакцию Канницаро*). Сыграл важную роль в распространении атомно-молекулярного учения – 57–58

Каррер Пауль (1889 – 1971) – швейцарский химик-органик и биохимик. Нобелевская премия по химии 1937 г. за исследования витаминов и подобных соединений – 106

Кекуле Фридрих Август (1829 – 1896) – немецкий химик-органик, один из создателей теории валентности и теории строения органических соединений. Высказал идею о четырехвалентности атома углерода и его способности соединяться друг с другом, образуя цепи. Предложил циклическую формулу строения бензола с чередующимися простыми и двойными связями – 67–69, 72, 83, 86

Кендрю Джон Коудери (1917 – 1997) – английский химик. Нобелевская премия по химии 1962 г. за исследование структуры белков методом рентгеноструктурного анализа – 106

Кирван Ричард (1733 – 1812) – английский химик. Определял веса кислот в реакциях нейтрализации, разрабатывал методы для исследования газов – 31, 42

Кистяковский Владимир Александрович (1865–1952) – советский физикохимик. Одним из первых высказал идеи о сольватации ионов – 91

Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822 – 1888) – немецкий физик, один из основателей химической термодинамики и молекулярно-кинетической теории теплоты. В 1865 году ввел понятие *энтропии* – 86–87, 89

Кольбе Адольф Вильгельм Герман (1818 – 1884) – немецкий химик-органик. В 1845 г. синтезировал уксусную кислоту из неорганических веществ, что способствовало опровержению теории витализма в органической химии. Высказал важное для теории строения органических соединений положение о четырехвалентности углерода – 61, 69–70

Кольрауш Фридрих Вильгельм Георг (1840 – 1910) – немецкий физикохимик. Одним из первых разработывал концепцию о сольватации ионов в растворах электролитов – 89, 91

Корана Хар Гобинд (р. 1922) – американский биохимик (род. в Индии). Нобелевская премия по физиологии и медицине 1968 г. за разработку подходов к расшифровке генетического кода – 108

Кори Элиас Джеймс (р. 1928) – американский химик. Нобелевская премия по химии 1990 г. за развитие методологии органического синтеза. – 102

Корнберг Артур (р. 1918) – американский биохимик. Нобелевская премия по физиологии и медицине 1959 г. В 1967 г. впервые синтезировал биологически активную ДНК – 108

Коссель Альбрехт (1853 – 1927) – немецкий биохимик. Нобелевская премия по физиологии и медицине 1910 г. Автор первых работ в области химии белков и нуклеопротеидов – 106

Коссель Вальтер (1888 – 1956) – немецкий физик. В 1916 г. предложил статическую электронную теорию строения атомов и молекул, которая легла в основу концепции ионной связи – 80

Крам Доналд Джеймс (1919 – 2001) – американский химик-органик. Нобелевская премия по химии 1987 г. за изучение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью – 104

Крамерс Хендрик Антони (1894 – 1952) – голландский физик; одним из первых изучил разветвленную цепную реакцию – 95

Крик Френсис Харри Комpton (1916 – 2004) – английский биохимик. В 1953 г. создал (совм. с Д. Уотсоном) модель ДНК – двойную спираль. (Нобелевская премия по физиологии и медицине 1962 г.) – 107 – 108

Кроуфут-Ходжкин Дороти Мэри (1910 – 1994) – английский химик. Нобелевская премия 1964 г. за определение структур биологически активных веществ методом рентгеноструктурного анализа – 97 – 98

Кун Рихард (1900 – 1967) – немецкий химик-органик и биохимик. Внес важный вклад в химию растительных пигментов и витаминов А, В₂, В₆ (Нобелевская премия по химии 1938 г.) – 106

Кункель Иоганн (1613 – 1703) – немецкий химик и алхимик, автор руководства «Экспериментальный физико-химический курс или химическая лаборатория» – 24

Купер Арчибалд Скотт (1831 – 1892) – шотландский химик, один из создателей теории строения органических соединений. Высказал положение о четырехвалентности углерода и его способности образовывать связи углерод-углерод. Впервые применил штрихи для изображения валентности элементов в формулах органических соединений – 69

Куриков Николай Семенович (1860 – 1941) – российский химик. Один из основателей физико-химического анализа, получившего распространение при изучении многокомпонентных систем (главным образом, сплавов) – 101

Курицус Теодор (1857 – 1928) – немецкий химик. Разработал первые методы синтеза полипептидов – 106

Кюри Пьер (1859 – 1906) – французский физик и химик. Совм. с М. Склодовской-Кюри открыл радиоактивные элементы полоний и радий (Нобелевская премия по физике 1903 г.) – 76

Лавуазье Антуан Лоран (1743 – 1794) – французский химик, один из основоположников классической химии. Ввел в химию систематическое использование количественных методов и экспериментально подтвердил закон сохранения массы веществ в химических реакциях. В 1770-х гг. создал основы *кислородной теории* горения и окисления. В 1786 – 1787 гг. совместно с Л. Гитоном де Морво, К. Бертолле и А. Фуркруа создал химическую номенклатуру. В 1879 г. предложил первую «Таблицу простых тел» – 35 – 41, 48, 61, 68, 79

Ле Бель Жозеф Ашиль (1847 – 1930) – французский химик, один из первых авторов работ по стереохимии органических веществ – 71

Ле Шателье Анри Луи (1850–1936) – французский физикохимик. Сформулировал правило смещения химического равновесия (*принцип Ле Шателье*) – 88

Лебо Поль Мари Альфред – французский химик; впервые получил (совм. с А. Дамьеном) фторид кислорода OF_2 – 110, 117

Левин Фебус Аарон (1869 – 1940) – американский химик (р. в России); одним из первых провел работы по установлению строения нуклеиновых кислот – 107

Левкипп (V в. до н.э.) – древнегреческий философ, учитель Демокрита из Абдеры – 12

Лейбниц Готфрид Вильгельм (1646 – 1716) – немецкий философ, математик и физик – 25

Лемери Никола (1645 – 1715) – французский химик, автор «Курса химии» (1675), выдержавшего 12 изданий. Определял химию как «искусство разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах» – 24, 27

Лен Жан Мари (р. 1939) – французский химик. Нобелевская премия по химии 1987 г. за изучение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью – 104

Ленгмюр Ирвинг (1881 – 1957) – американский физикохимик. В 1919 г. развил статическую теорию строения электронных оболочек атомов. Нобелевская премия по химии 1932 г. за важный вклад в изучение химии поверхностных явлений – 80

Леннард-Джонс Джон Эдвард (1894 – 1954) – англ. химик и физик, один из создателей метода молекулярных орбиталей в квантовой химии – 83–84, 102

Лефевр Никола (1616 – 1669) – французский ученый, автор учебника «Трактат о химии» (1660) – 24, 28–29

Либавий Андреас (1550 – 1616) – немецкий ятрохимик. В трудах «Алхимия» (1597) и «Полное собрание медико-химических сочинений» (1597) систематизировал известные к тому времени практические сведения по химии, а также предложил способы рациональной организации химической лаборатории – 20–21

Либби Уиллард Франк (1908 – 1980) – американский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1960 г. за разработку метода радиоуглеродного датирования (по изотопу углерода-14) – 99

Либих Юстус (1803 – 1873) – немецкий химик. Установил (с Ф. Велером) наличие изомерии солей гремучей ртути. Открыл радикал «бензоил» (1832, совместно с Ф. Велером) – 62–63, 68

Ломоносов Михаил Васильевич (1711 – 1765) – русский ученый и литератор. Инициировал создание первой химической лаборатории в России. Высказал интересные положения о природе теплоты, о сохранении массы веществ, о процессе горения. Разработал технологию изготовления цветных стекол – 33, 35

Лондон Фриц (1900–1954) – физик-теоретик (раб. в Германии, Англии, Франции, США), один из основателей квантовой химии – 82

Лоран Огюст (1807 – 1853) – французский химик. Способствовал развитию атомно-молекулярного учения, развил мысль о делимости молекул. Предложил теорию ядер как теорию строения органических веществ; на основе которой классифицировал органические соединения – 56–57, 63–65, 70

Лукреций Кар (I в. до н.э.) – древнеримский философ и поэт. В поэме «О природе вещей» изложил взгляды греческих философов-атомистов – 14

Луллий Раймонд (1236 – 1315) – испанский теолог и алхимик. Автор сочинений «Завещание, излагающее в двух книгах всеобщее химическое искусство», «Опыты», «Сокращенное послание о камне» и др. – 16, 19

Льюис Джилберт (Гилберт) Ньютон (1875 – 1946) – американский физико-химик. Сформулировал фундаментальную концепцию общей электронной пары при образовании ковалентной химической связи. В 1926 г. предложил обобщенную теорию кислот – 80–83, 90

Мак-Диармид Алан Дж. (р. 1927) – американский химик (р. в Новой Зеландии). Нобелевская премия по химии 2000 г. за открытие и разработку полимерных проводников – 105

Макер Пьер Жозеф (1718 – 1784) – французский химик, последователь теории флогистона. В трудах «Элементы химии» (1749–1751) и «Химический словарь» (т. 1, 2, 1766) систематизировал знания в области химии середины XVIII в. – 31

Максвелл Джеймс Клерк (1831 – 1879) – англ. физик, автор фундаментальных работ в области электромагнетизма, кинетической теории газов и др. – 86

Малликен Роберт Сандерсон (1896 – 1986) – американский физикохимик. Один из создателей метода молекулярных орбиталей – 83

Маргграф Андреас Сигизмунд (1709 – 1782) – немецкий химик и металлург. Одним из первых применил микроскоп в химических исследованиях (обнаружил кристаллы сахара в срезах корней сахарной свеклы) – 31

Мариотт Эдм. (1620 – 1684) – французский физик, установил обратную зависимость изменения объема воздуха от давления (*закон Бойля - Мариотта*) – 35

Марковников Владимир Васильевич (1837 – 1904) – русский химик-органик. Сформулировал правила о направлении реакций замещения и присоединения по двойной связи в зависимости от химического строения (1869, *правила Марковникова*). Провел фундаментальные исследования в области химии нефти – 71

Мейер Лотар Юлиус (1830 – 1895) – немецкий химик. Провел важные работы по систематизации химических элементов – 74

Мейов (Мэйю) Джон (1645 – 1679) – английский врач. Высказал интересные идеи о необходимости для процессов горения и дыхания находящегося в воздухе вещества – 29, 37

Менделеев Дмитрий Иванович (1834 – 1907) – русский ученый-энциклопедист. Открыл периодический закон и создал периодическую систему элементов. Разработал (в 1860-х–1880-х гг.) гидратную теорию растворов. Автор неоднократно переиздававшегося фундаментального труда «Основы химии» – 57,74–75, 78

Меррифилд Роберт Брюс (1921 – 2006) – американский химик. Нобелевская премия по химии 1984 г. за развитие методологии твердофазного химического синтеза – 102

- Мерсер Д.** – высказал одну из первых гипотез о природе катализа – 86
- Милликен Роберт Эндрюс** (1868 – 1953) – американский физик. В 1909 г. определил заряд и массу электрона. (Нобелевская премия по физике 1923 г.) – 76
- Милнер (Мильнер) Сэмюэл Рослингтон** (1875 – 1958) – английский химик, предложил один из первых вариантов теории сильных электролитов – 91
- Митуар П.Ф.** – французский фармацевт-химик, провел серию экспериментов по обжигу фосфора – 36
- Митчерлих Эйльгард** (1794 – 1863) – немецкий химик. В 1819 г. сформулировал закон изоморфизма – 53, 63
- Михаэлис Леонор** (1875 – 1949) – немецкий биохимик, автор фундаментальных работ по кинетике ферментативных реакций – 86
- Мозли Генри** (1887 – 1915) – английский физик. Доказал равенство порядковых номеров элементов зарядам их атомного ядра – 78
- Молина Марио Хозе** (р. 1943) – американский физикохимик (род. в Мексике). Нобелевская премия по химии 1995 г. за изучение роли фторхлоруглеродов в разрушении озонового слоя – 100
- Монж Гаспар** (1746 – 1818) – франц. математик и естествоиспытатель – 37
- Морзе Г.Н.** – показал справедливость закона Вант-Гоффа для осмотического давления только для разбавленных растворов – 90
- Мур Станфорд** (1913 – 1982) – американский биохимик. Нобелевская премия по химии 1972 г. за разработку представлений о связи между последовательностью аминокислот и каталитической деятельностью активного центра молекулы фермента рибонуклеазы – 107
- Натта Джулио** (1903 – 1979) – итальянский химик. Нобелевская премия по химии 1963 г. за работы по стереорегулярной полимеризации алкенов на комплексах катализаторах – 105
- Нерст Вальтер Фридрих Герман** (1864 – 1941) – немецкий физикохимик. Разработал теорию гальванического элемента. Открыл третий закон термодинамики (*тепловая теорема Нерста*). Разработал методы исследования в области низких температур. Нобелевская премия по химии 1920 г. – 88, 90, 95
- Несмеянов Александр Николаевич** (1899 – 1980) – российский химик. Выполнил фундаментальные исследования в области химии элементоорганических (в том числе *сэндвичевых*) соединений – 103
- Ниренберг Маршалл Уоррен** (р. 1927) – американский биохимик. Нобелевская премия по физиологии и медицине 1968 г. за работы по расшифровке генетического кода – 108
- Нойес Артур Амос** (1866 – 1936) – американский физикохимик, автор фундаментальных работ в области химии электролитов – 91
- Нортроп Джон Хуард** (1860 – 1971) – американский биохимик. Доказал (совм. с Дж.Б. Самнером) белковую природу ферментов – 106
- Ньюлендс Джон Александер Рейна** (1837 – 1898) – английский химик. Предложил одну из первых классификаций химических элементов – 73, 74
- Ньютон Исаак** (1643 – 1727) – английский физик и математик, создатель теоретических основ механики и астрономии – 27–28, 35, 40, 44, 48, 59
- Одлинг Уильям** (1829 – 1921) – английский химик. Внес важный вклад в создание теории строения органических соединений. Занимался систематизацией химических элементов (в 1857 – 1868 гг. составил несколько таблиц) – 68, 73

Ола Джордж Эндрю (род. 1927) – американский химик (род. в Венгрии). Нобелевская премия по химии 1994 года за вклад в химию карбокатионов – 103

Олтмен Сидни (р. 1939) – американский химик (род. в Канаде). Нобелевская премия по химии 1989 г. за открытие каталитических свойств РНК – 108

Онсагер Ларс (1903 – 1976) – американский физикохимик (род. в Норвегии). Нобелевская премия по химии 1968 г. за открытие соотношений, имеющих важное значение для термодинамики неравновесных процессов – 96

Оствальд Вильгельм Фридрих (1853 – 1932) – немецкий химик, один из основателей физической химии. В 1888 г. открыл закон разбавления (*выражающий зависимость электропроводности разбавленных растворов бинарных электролитов и их реакционной способности от концентрации*) и развил (в конце 1880-х – начале 1890-х гг.) теорию электролитической диссоциации. Создал основы современного учения о катализе. (Нобелевская премия по химии 1909 г.) – 86, 90–91

Отрекур Николя д' – (1300 – 1350, после) – французский философ, сторонник принципов античной атомистики. Осужден римской курией в 1346 г. – 17

Очоа Северо (1905 – 1993) – американский биохимик (род. в Испании). В 1955 г. синтезировал неприродную РНК. Нобелевская премия по физиологии и медицине 1959 г. Участвовал в работах по расшифровке генетического кода – 108

Парацельс Теофраст (1493 – 1541) – немецкий врач и естествоиспытатель, основатель *ятрохимии* – 17, 20, 21

Пастер Луи (1822 – 1895) – французский химик и микробиолог. Показал, что в основе различия двух винных кислот лежит оптическая асимметрия – 71

Паули Вольфганг (1900–1958) – швейцарский физик-теоретик (род. в Австрии). Автор фундаментальных работ в области квантовой теории. (Нобелевская премия по физике 1945 г.) – 80, 82, 84

Педрсен Чарльз (1904 – 1989) – американский химик (р в Корее). Открыл краун-эфиры. Нобелевская премия по химии 1987 г. за изучение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью – 103–104

Перрен Жан Батист (1870 – 1942) – французский физик. Провел ряд основополагающих исследований в области коллоидной химии. (Нобелевская премия по физике 1926 г.) – 98

Перуци Макс Фердинанд (1914 – 2002) – английский химик (род. в Австрии). Нобелевская премия по химии 1962 г. за исследование структуры белков методом рентгеноструктурного анализа – 106

Петти Вильям (1623 – 1687) – английский экономист (в 1648 г. преподавал химию в Оксфордском университете) – 25

Планк Макс Карл Эрнест Людвиг (1858 – 1947) – немецкий физик. Один из основателей квантовой теории. (Нобелевская премия по физике 1918 г.) – 79

Платон (V – IV вв. до н.э.) – древнегреческий философ. Высказал идеи об *элементах-качествах* – 11–13, 15–16

Полинг Лайнус Карл (1901–1994) – американский химик. Нобелевская премия по химии 1954 г. за создание квантовомеханического метода описания химической связи – метода валентных связей. Изучал структуру полипептидной цепи белковых молекул, впервые описал α -спираль – 83–84, 98, 100, 106

Поляни Джон Чарлз (р. 1929) – канадский физикохимик (род. в Германии). Нобелевская премия 1986 г. за вклад в изучение динамики элементарных химических процессов – 96

Поляни Майкл (1891 – 1976) – английский физикохимик (род. в Венгрии). В 1921 г. провел рентгеноструктурный анализ целлюлозы. В 1935 г. создал (совместно с Г. Эйрингом и М. Эвансом) теорию абсолютных скоростей реакций, а также разработал (совместно с И. Хориути) молекулярную модель элементарного акта электрохимической реакции – 96–97

Праут Уильям (1785 – 1850) – английский химик. Высказал гипотезу о водороде, как составной части всех элементов – 73, 79

Прегль Фриц (1869 – 1930) – австрийский химик. Нобелевская премия по химии 1923 г. за разработку метода микроанализа органических веществ. 100

Прелог Владимир (1906 – 1998) – швейцарский химик (род. в Югославии). Нобелевская премия по химии 1975 г. за исследования в области стереохимии органических молекул и реакций – 103

Пригожин Илья Романович (1917 – 2003) – бельгийский физикохимик (род. в России). Нобелевская премия по химии 1977 г. за работы по термодинамике неравновесных процессов – 96

Пристли Джозеф (1733 – 1804) – английский химик и философ, последователь теории флогистона. В сочинении «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха» (т. 1-3, 1774 – 1777) опубликовал свои работы по химии газов. Один из первооткрывателей кислорода («дефлогистированного воздуха»), который получил в 1774 г. нагреванием оксида ртути – 31, 33

Пруст Жозеф Луи (1754 – 1826) – французский химик. В начале XIX в. вел полемику с К.Л. Бертолле, предполагая постоянство состава химических соединений. Считается открывателем закона постоянства состава – 49

Пти Алекси Терез (1791 – 1820) – французский физик. Установил (совм. с П. Дюлонгом) закон теплоемкости твердых тел – 53

Пфаундлер Леопольд (1839 – 1920) – австрийский физик и математик, один из первых авторов работ по кинетике химических процессов – 85

Рамзай Вильям (1852 – 1916) – английский химик и физик. В 1894 г. (совм. с Дж. Рэлеем), открыл аргон; в 1895 г. получил гелий; в 1898 г. (совм. с М. Траверсом) открыл криптон, ксенон и неон. (Нобелевская премия по химии 1904 г.) – 75

Рауль Франсуа Мари (1830–1901) – французский физик и химик. Установил зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от давления пара чистого растворителя и концентрации растворенного вещества (*закон Рауля*) – 89

Рбиндер Петр Александрович (1898 – 1972) – российский физикохимик. Провел ряд основополагающих исследований в области коллоидной химии – 98

Резерфорд Эрнст (1871 – 1937) – английский физик (род. в Новой Зеландии). Один из основателей учения о радиоактивности (Нобелевская премия по химии 1911 г.) и представлений о строении атома – 76–80

Рей Жан (1583 – 1645) – французский врач и ятрохимик. В сочинении «Опыты для отыскания причины, почему олово и свинец увеличиваются в весе при прокаливании» (1630) указал, что воздух является причиной увеличения веса при обжиге – 29,35

Релей (Стретт) Джон Вильям (1842 – 1919) – английский физик, автор фундаментальных работ по оптике и акустике. В 1894 г. открыл (совм. с У. Рамзаем) аргон. (Нобелевская премия по физике 1904 г.) – 75

Ридберг Йоханнес Роберт (1854 – 1919) – шведский физик, одним из первых высказал идею о равенстве ядерного заряда атома и порядкового номера элемента – 78

Рихтер Иеремия Вениамин (1762 – 1807) – немецкий химик, автор сочинения «Начала стехиометрии, или способ измерения химических элементов» (1793). Сформулировал закон эквивалентов (*если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты*) и ввел понятие *стехиометрия* – 42–43

Робинсон Роберт (1866 – 1975) – английский химик-органик. Внес важный вклад в теорию органической химии (представления о распределении электронов и мезомерии в ароматических соединениях) и синтетические методы (разработка метода синтеза карбоциклических соединений и др.). Известен работами по установлению структуры и синтезу алкалоидов, цветочных пигментов и гормонов (Нобелевская премия по химии 1947 г.) – 102, 106

Роуланд Франк Шервуд (р. 1927) – американский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1995 г. за изучение роли фторхлоруглеводородов в разрушении озонового слоя – 100

Ружичка Леопольд (Лавослав) Стефан (1887 – 1976) – швейцарский химик-органик (род. в Югославии). Нобелевская премия по химии 1939 г. за работы по химии терпенов – 106

Рутерфорд Даниэль (1749 – 1819) – английский естествоиспытатель. Одним из первых описал азот – 33

Руль Гийом Франсуа (1703 – 1770) – французский химик. Дал определение солям как соединениям кислот с основаниями, предложил деление солей на нейтральные (средние), кислые и основные – 31

Сабатье Поль (1854 – 1941) – французский химик. В 1901 г. предложил теорию гидрогенизационного катализа. Нобелевская премия по химии 1912 г. за разработку каталитических методов гидрогенизации органических соединений – 86

Сала Анджелио (1576 – 1637) – итальянский врач и ятрохимик. Разработал способы получения неорганических кислот и солей, изучал соли шавелевой и винной кислот – 23

Самнер Джеймс Бетчеллер (1887 – 1955) – американский биохимик. Доказал (совм. с Дж.Х. Нортропом) белковую природу ферментов – 106

Сведберг Теодор (1884 – 1971) – шведский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1926 г. за исследования дисперсных систем с помощью метода ультрацентрифугирования – 78, 98

Семенов Николай Николаевич (1896–1986) – русский физик и химик. Нобелевская премия по химии 1956 г. за установление механизма некоторых газофазных реакций (главным образом, разветвленных цепных реакций) – 95

Сенгер Фредерик (род. 1918) – английский биохимик. Нобелевская премия по химии 1958 г. за установление порядка расположения аминокислот в молекуле инсулина. Нобелевская премия по химии 1980 г. за разработку метода установления последовательности оснований в нуклеиновых кислотах. – 106, 108

Сен-Жиль Леон Пеанн де (1832–1863) – французский химик. Развивал учение о скоростях химических реакций и о равновесии – 85

Сент-Дьерди Альберт (1893 – 1986) – американский химик (род. в Венгрии). Нобелевская премия по физиологии и медицине 1937 г. за работы в области химии витамина С – 106

Сент-Клер Девиль (*Девиль*) **Анри Этьен** (1818 – 1881) – французский химик. С 1857 г. проводил эксперименты, доказавшие, что неорганические вещества при высоких температурах претерпевают термическую диссоциацию – 57

Сиджвик Невил Винсент (1873 – 1952) – английский химик. Объяснил координационную связь в рамках представлений электронной теории валентности; ввел понятие *хелата* – 80

Склодовская-Кюри Мария (1867 – 1934) – французский физик и химик (род. в Польше). Совместно с П. Кюри открыла радиоактивные элементы полоний и радий (Нобелевская премия по физике 1903 г. и Нобелевская премия по химии 1911 г.) – 76

Содди Фредерик (1877 – 1956) – английский физик. Провел (совм. с Э. Резерфордом) фундаментальные исследования явления радиоактивности. Ввел понятие об *изотопах*. (Нобелевская премия по химии 1921г.) – 76, 78

Стайн Уильям Хоуард (1911 – 1980) – американский биохимик. Нобелевская премия по химии 1972 г. за разработку представлений о связи между последовательностью аминокислот и каталитической деятельностью активного центра молекулы фермента рибонуклеазы – 107

Стони Джордж Джонстон (1826 – 1911) – ирландский физик. Развивал идеи о причинах возникновения электрического тока при электролизе. Ввел термин *электрон* – 76

Стремгольм Даниэль (1871 – 1961) – шведский химик. Совместно с Т. Сведбергом показал тождественность химических свойств изотопов – 78

Таубе Генри (1915 – 2005) – американский химик (род. в Канаде). Нобелевская премия по химии 1983 г. за установление механизма электронного переноса в реакциях комплексов металлов – 101

Тахений Отто – ятрохимик XVII века, одним из первых осуществил количественные химические опыты. Автор сочинения «Химический Гиппократ» (1678) – 23, 28

Тиле Фридрих Карл Иоганнес (1865 – 1918) – немецкий химик-органик. Развил теорию парциальных валентностей для объяснения свойств некоторых органических соединений (1899) – 72

Тодд Александр Робертус (1907 – 1997) – английский химик-органик. Нобелевская премия по химии 1957 г. за работы в области химии нуклеотидов – 107–108

Томсен Ханс Петер Юрген Юлиус (1826 – 1909) – датский физикохимик. Один из основоположников термохимии – 87

Томсон Вильям (*лорд Кельвин*) (1824 – 1907) – английский физик, один из основоположников термодинамики. Выдвинул одну из первых гипотез о строении атома – 77, 87

Томсон Джозеф Джон (1856 – 1940) – английский физик. Определил отношение заряда электрона к его массе, предложил первую модель строения атома. (Нобелевская премия по физике 1906 г.) – 76–77, 80

Томсон Томас (1773 – 1852) – шотландский химик, один из первых сторонников химической атомистики Дж. Дальтона. Доказал выполнение закона кратных отношений для различных солей щавелевой кислоты – 51

Уатт Джеймс (1737 – 1819) – английский изобретатель, создатель паровой машины – 37

Уилкинс Моррис Хью Фредерик (1916 – 2004) – английский биофизик. В начале 1950-х гг. методом рентгеноструктурного анализа подтвердил правильность модели ДНК как двойной спирали. (Нобелевская премия по физиологии и медицине 1962 г.) – 107

Уилкинсон Джеффри (1921 – 1996) – англ. химик-органик. Нобелевская премия по химии 1973 г. за работы в области химии *сэндвичевых* соединений – 103

Уотсон Джеймс Дьюи (р. 1928) – биохимик. В 1953 г. создал (совм. с Ф. Криком) модель ДНК – двойную спираль. (Нобелевская премия по физиологии и медицине 1962 г.) – 107–108

Фалес из Милета (VII–VI вв. до н.э.) – древнегреческий философ. Считал *воду* первоначалом всего существующего – 10–11

Фарадей Майкл (1791–1867) – английский физик и химик. Провел основополагающие количественные исследования в области электрохимии (установил законы электролиза) – 76, 88

Фишер Г.Е. (1754 – 1831) – переводчик на нем. язык трудов Бертолле, включивший в них систематизированную таблицу эквивалентных весов Рихтера. – 43

Фишер Эмиль Герман (1852 – 1919) – немецкий химик-органик. Нобелевская премия по химии 1902 г. за работы по синтезу сахаров и пуринов. Автор фундаментальных работ по химии белка (развил пептидную теорию строения белков, одним из первых синтезировал полипептиды) – 106

Фишер Эрнст Отто (р. 1918) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1973 г. за работы в области химии *сэндвичевых* соединений – 103

Флори Пол Джон (1910 – 1985) – американский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1974 г. за фундаментальные исследования в области физической химии макромолекул – 105

Франкленд Эдуард (1825 – 1899) – английский химик-органик. В 1852 г. ввел понятие о *соединительной силе* элементов. Автор первых работ по химии металлоорганических соединений – 67

Франклин Розалинда (1921 – 1958) – английский химик и физик. Провела рентгеноструктурные исследования молекулы ДНК, на основе которых Д. Уотсон и Ф. Крик создали модель ДНК как двойной спирали – 107

Фрезер Д.К. – показал справедливость закона Вант-Гоффа для осмотического давления только для разбавленных растворов – 90

Фрумкин Александр Наумович (1895 – 1976) – советский электрохимик. Одним из первых провел фундаментальные исследования в области электрохимической кинетики – 97

Фукуи Кенити (1918 – 1998) – японский химик. Нобелевская премия 1981 г. за создание концепции граничных молекулярных орбиталей – 97

Фуркруа Антуан Франсуа (1755 – 1809) – франц. химик, один из первых последователей антифлогистонной теории в химии. В 1786 – 1787 гг. участвовал в разработке новой химической номенклатуры. Автор трудов «Химическая философия» (1792) и «Система химических знаний» (т. I – II, 1801 – 1802). – 34, 40

Хартри Дуглас (1897 – 1958) – английский физик. В конце 1920-х гг. разработал метод самосогласованного поля (развитый впоследствии В.А. Фоком) – 84

Хассель Одд (1897 – 1981) – норвежский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1969 г. за разработку концепции конформации и ее применение в химии – 103

Хевеши Дьердь (Георг) (1885 – 1966) – венгерский радиохимик. Нобелевская премия по химии 1943 г. за работы по использованию радиоактивных изотопов как меченых атомов при изучении химических процессов – 99

Хершбах Дадли Роберт (р. 1932) – американский химик. Нобелевская премия 1986 г. за вклад в изучение динамики элементарных химических процессов – 96

Хиггинс Уильям (1763 – 1825) – английский химик, автор сочинения «Сравнительная точка зрения на флогистонную и антифлогистонную теории» (1789). Некоторыми учеными считался одним из основателей химической атомистики наряду с Дж. Дальтоном – 46

Хигер Алан (р. 1936) – американский химик. Нобелевская премия по химии 2000 г. за открытие и разработку полимерных проводников – 105

Хиншелвуд Сирил Норман (1897 – 1967) – английский физикохимик. Нобелевская премия по химии 1956 г. за установление механизма некоторых газофазных реакций (главным образом, гомогенного мономолекулярного разложения) – 96

Холли Роберт Уильям (1922 – 1993) – американский биохимик. Нобелевская премия по физиологии и медицине 1968 г. за фундаментальные работы по изучению транспортных РНК и их роли в синтезе белка – 108

Хориути И. – японский химик. В 1935 г. разработал (совместно с М. Поляни) молекулярную модель элементарного акта электрохимической реакции – 97

Хоуорс Уолтер Норман (1883 – 1950) – американский химик. Нобелевская премия по химии 1937 г. за исследования углеводов и витамина С – 106

Христиансен Йенс Антон (1888 – 1969) – датский физикохимик. Одним из первых изучил разветвленную цепную реакцию и высказал представления о механизме цепных процессов – 95

Хюккель Эрх Арманд Артур Йозеф (1896 – 1980) – немецкий физик и физикохимик. Совместно с П. Дебаем разработал теорию сильных электролитов. В 1930-х гг. на основе метода молекулярных орбиталей предложил объяснение устойчивости ароматических систем – 91, 103

Циглер Карл (1898 – 1973) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1963 г. за открытие комплексных катализаторов полимеризации алкенов – 105

Чедвик Джеймс (1891 – 1974) – английский физик. В 1932 г. открыл нейтрон – 78

Чек Томас Роберт (р. 1947) – американский химик. Нобелевская премия по химии 1989 года за открытие каталитических свойств РНК – 108

Чичибабин Алексей Евгеньевич (1871 – 1945) – русский химик-органик. Внес важный вклад в синтетическую органическую химию (разработка методов синтеза альдегидов; аминопроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений и др.). Автор учебника «Основные начала органической химии», выдержавшего 7 изданий – 102

Шанкуртуа Александр Эмиль Бегуйе де (1820 – 1886) – французский химик и геолог, предложил систематизацию химических элементов, называемую «земная спираль» – 73

Шееле Карл Вильгельм (1742 – 1786) – шведский химик, сторонник теории флогистона. В начале 1770-х гг. открыл кислород, опубликовав результаты исследований в работе «Химические статьи о воздухе и огне» только в 1777 г. Выделил и описал множество неорганических и органических веществ (хлор, марганец, мышьяковый водород, сероводород и др.), а также значительную долю известных в XVIII в. органических соединений (кислоты, эфиры и др.) – 31, 33

Ширакава Хидеки (р. 1936) – японский химик. Нобелевская премия по химии 2000 г. за открытие и разработку полимерных проводников – 105

Шовен Ив (р. 1930) – французский химик. Нобелевская премия по химии 2005 г. за разработку механизма катализа реакции метатезиса – 97

Шорлеммер Карл (1834 – 1892) – немецкий химик-органик. Установил равнозначность четырех валентностей углерода – 71

Шпитальский Евгений Иванович (1879 – 1931) – советский физикохимик. Внес важный вклад в теорию катализа и электрохимию – 86

Шредингер Эрвин (1887 – 1961) – австрийский физик. Один из создателей квантовой механики. (Нобелевская премия по физике 1933 г.) – 81– 83

Шрок Ричард Ройс (р. 1945) – американский химик. Нобелевская премия по химии 2005 г. за разработку катализаторов реакции метатезиса – 97

Шталь Георг Эрнст (1659 – 1734) – немецкий химик и врач. Создатель теории флогистона (1697 – 1703), автор труда «Основания химии» (1723) – 30– 32

Штаудингер Герман (1881-1965) – немецкий химик. Нобелевская премия по химии 1953 г. за разработку представлений о макромолекулярном цепном строении полимеров – 104-105

Шток Альфред (1876 – 1946) – немецкий химик-неорганик. Основатель химии борводородов – 100

Эванс Меридит Гвенн (1904 – 1952) – английский физикохимик. В 1935 г. создал (совместно с М. Поляни и Г.Эйрингом) теорию абсолютных скоростей реакций – 96

Эйринг Генри (1901 – 1981) – амер. физикохимик. В 1935 г. создал (совместно с М. Поляни и М.Эвансом) теорию абсолютных скоростей реакций – 96

Эмпедокл из Агригента (ок. 490-430 гг. до н.э.) – древнегреческий философ. Развил представления о четырех первоэлементах – 14.

Эпикур (IV-III вв. до н.э.) – древнегреческий философ. Развил атомистическое учение Демокрита – 14.

Юнгуис Иоахим (1587 – 1657) – немецкий физик и химик, автор работ «Лекции по физике», «Сокращенное изложение физики» и др. – 24

Юнкер Иоганн – нем. химик XVII в., последователь теории флогистона – 31

Библиография

Цитируемая литература

- [1.] Становление химии как науки. Всеобщая история химии. – М.: Наука, 1983. – 464 с.
- [2.] История классической органической химии. Всеобщая история химии. – М.: Наука, 1992. – 448 с.
- [3.] И.С. Дмитриев. Человек эпохи перемен. Очерки о Д.И. Менделееве и его времени. – СПб.: Химиздат, 2004. – 576 с.
- [4.] В.И. Кузнецов. Эволюция представлений об основных законах химии. – М.: Наука, 1967. – 312 с.

Литература

5. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. Всеобщая история химии. – М.: Наука, 1983. – 399 с.
6. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии. – М.: Наука, 1983.
7. И.А. Каблуков. Очерк развития наших сведений о строении материи. – М.: Печатня А.И. Снегиревой, 1915. – 120 с.
8. Л.А. Чугаев. Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира. – Петроград: Науч. химико-техническое изд-во, 1919. – 80 с.
9. С. Аррениус. Химия и естественные силы природы. – Л.: Наука и школа, 1924. – 116 с.
10. Ф. Дж. Мур. История химии. – М.-Л., Гос. изд-во, 1925. – 292 с.
11. А. Финдлей. Сто лет химии. – М.-Л., Гос. науч. тех. изд. хим. лит-ры, 1947. – 292 с.
12. Н.А. Фигуровский. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX века. – М.: Наука, 1969. – 455 с.
13. Ю.И. Соловьев. История химии в России: Научные центры и основные направления исследований. – М.: Наука, 1985. – 416 с.
14. Н.А. Фигуровский. Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. – М.: Наука, 1979. – с. 477.
15. М. Джуа. История химии. – М.: Мир, 1975. – 477 с.
16. Н.А. Фигуровский. История химии. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с.
17. В. Штрубе. Пути развития химии: в 2-х тт. – М.: Мир, 1984. – Т.1. 239 с., Т.2. 278 с.

18. Ю.И. Соловьев, Д.Н. Трифонов, А.Н. Шамин. История химии. Развитие основных направлений современной химии. – М.: Просвещение, 1984. – 335 с.
19. А. Азимов. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. – СПб.: Амфора, 2000. – 269 с.
20. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. (Под ред. В.И. Кузнецова) Выдающиеся химики мира. – М.: Высшая школа, 1991. – 656 с.
21. Я.Г. Дорфман. Лавуазье. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 328 с.
22. Б.М. Кедров. Три аспекта атомистики. Учение Дальтона. Исторический аспект. – Наука, 1969. – 317 с.
23. Г.В. Быков. Амедео Авогадро (Очерк жизни и деятельности). – М.: Наука, 1970. – 184 с.
24. Г.В. Быков, В.А. Крицман. Станислао Канницаро (Очерк жизни и деятельности) – М.: Наука, 1972. – 215 с.
25. Г.В. Быков. История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. – М., «Наука», 1978 – 379 с.
26. И.С. Дмитриев, С.Г. Семенов. Квантовая химия – ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. – М.: Атомиздат, 1980. – 160 с.
27. И.С. Дмитриев. Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1986. – 228 с.
28. Марио Льюци. История физики. – М.: Мир, 1970. – 464 с.
29. К.Н. Зеленин, А.Д. Ноздрачев, Е.Л. Поляков. Нобелевские премии по химии за 100 лет. – СПб.: Гуманистика, 2003. – 873 с.
30. Химический факультет МГУ и его кафедры. История и современное состояние. (Под ред. В.В. Лунина). – М.: Отд. опер. печ. и инф. хим.ф-та МГУ, 1999. – 148 с.
31. Ю.А. Жданов. Очерки методологии органической химии. – М.: Высшая школа, 1960. – С. 224 – 225.
32. Ю.И. Соловьев. Эволюция основных теоретических проблем химии. – М.: 1971. – 379 с.
33. Философские проблемы современной химии. – М.: Прогресс, 1971. – 230 с.
34. Химия и мировоззрение (отв. ред. ак. Ю.А. Овчинников). – М.: Наука, 1986. – 352 с.

Список иллюстраций

Глава 1.

Рис. 1. Этрусский металлический сосуд – канопа (IV в. до н.э.).....	7
Рис. 2. Сосуд из стекла (Египет, 1400 – 1300 до н.э.).....	9
Рис. 3. Эмпедокл.....	11
Рис. 4. Демокрит.....	12
Рис. 5. Аристотель.....	13

Глава 2.

Рис. 6. Алхимический перегонный аппарат (средневековая гравюра)....	15
Рис. 7. Фрагмент алхимического трактата.....	18
Рис. 8. Парацельс.....	20

Глава 3.

Рис. 9. Я. ван Гельмонт.....	23
Рис. 10. Р. Бойль.....	26
Рис. 11. Книга Р. Бойля «Химик-скептик».....	27

Глава 4.

Рис. 12. Г. Шталь.....	30
Рис. 13. Титульный лист книги Г. Штала.....	32
Рис. 14. Титульный лист книги Дж. Пристли с описанием его опытов с газами	33

Глава 5.

Рис. 15. А. Лавуазье.....	35
Рис. 16. Химические приборы из лаборатории Лавуазье.....	37
Рис. 17. Титульный лист книги Лавуазье с изложением его класси- фикации элементов.....	40

Глава 6.

Рис. 18. Дж Дальтон.....	43
Рис. 19. Строение газообразного вещества по Дальтону.....	44
Рис. 20. Образование окиси азота (селитренного газа) по Дальтону.....	45
Рис. 21. Иллюстрация, объясняющая диффузию в смеси газов по Даль- тону.....	45
Рис. 22. Символы Дальтона для химических элементов и соединений..	47

Глава 7.

Рис. 23. Я. Берцелиус.....	50
Рис. 24. Символы Берцелиуса для элементов и их соединений.....	51
Рис. 25. Варианты объяснения образования двух объемов <i>NO</i>	53
Рис. 26. А. Авогадро.....	54
Рис. 27. С. Канницаро.....	58

Глава 8.

Рис. 28. Отбеленные хлором восковые свечи (выделение едкого газа при их горении вызвало интерес Ж. Дюма к реакции замещения).....	64
Рис. 29. Ш. Жерар.....	65
Рис. 30. Формулы Жерара для соединений, относящихся к типу воды ..	66
Рис. 31. А. Кекуле.....	67
Рис. 32. Принцип построения кратных и смешанных типов.....	68
Рис. 33. А. Купер	69
Рис. 34. Формула пропилового спирта А. Купера	69
Рис. 35. Г. Кольбе.....	70
Рис. 36. А.М. Бутлеров.....	70
Рис. 37. Формулы бензола, предложенные А. Кекуле и К. Тиле.....	72

Глава 9.

Рис. 38. Д.И. Менделеев.....	74
Рис. 39. Р. Абегг.....	77
Рис. 40. Г. Мозли.....	78
Рис. 41. Дж. Льюис.....	80
Рис. 42. К. Малликен.....	83
Рис. 43. Л. Поллинг.....	84
Рис. 44. В. Оствальд.....	86
Рис. 45. Я.Х. Вант-Гофф.....	87
Рис. 46. В.Г. Нернст.....	88
Рис. 47. С. Аррениус.....	90

Глава 10.

Рис. 48. Один из специализированных журналов по моделированию в химии.....	93
Рис. 49. М. Поляни.....	96
Рис. 50. И. Пригожин.....	96
Рис. 51. Л. Онсагер.....	96
Рис. 52. Катализатор Граббса для реакции метатезиса.....	97
Рис. 53. Д. Кроуфут-Ходжкин.....	98
Рис. 54. П.А. Ребиндер.....	98
Рис. 55. И. Лэнгмюр.....	98
Рис. 56. Радиохимическая лаборатория.....	99
Рис. 57. Первое соединение инертного газа (гексафторплатинат ксенона)	101
Рис. 58. Структура нитрида платины, обладающая полупроводниковым эффектом.....	101
Рис. 59. Р. Вудворд.....	102
Рис. 60. А.Н. Несмеянов.....	103
Рис. 61. Сэндвичевое соединение «фуллеровый ферроцен».....	103
Рис. 62. Молекула краун-эфира с ионом калия.....	104

Рис. 63. Каптоприл – первое рационально созданное соединение с антигипертензивной активностью.....	104
Рис. 64. Г. Штаудингер	105
Рис. 65. Э.О. Фишер.....	106
Рис. 66. Ф. Сенгер.....	106
Рис. 67. А. Тодд.....	107
Рис. 68. Рентгенограмма β -формы ДНК, полученная Р. Франклин в 1953 г.....	107
Рис. 69. Модель молекулы ДНК – своеобразный символ прогресса наук на стыке органической химии и биологии.....	108

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА	6
ГЛАВА 1. «ХИМИЧЕСКИЕ» ЗНАНИЯ В ДРЕВНОСТИ	
1. Химические ремесла	7
Выплавка металлов. Изготовление красителей и другие ремесла	
2. Античные учения о веществе	10
Раннеантичный элементаризм. Возникновение атомизма. «Элементы-качества» Аристотеля. Развитие атомизма	
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ В ЭПОХУ СРЕДНЕВЕКОВЬЯ (IV – XVI ВВ.)	
1. Алхимия	15
Учение об «элементах-принципах». Проблемы трансмутации. Специфика алхимического предписания	
2. Ятрохимия	19
Труды Парацельса. Возникновение химических технологий.	
ГЛАВА 3. НАЧАЛО ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИИ КАК НАУКИ	
1. Элементаризм в XVII в.	22
Начало переосмысления понятия «элемент». Становление аналитического метода	
2. Корпускулярные теории XVII – начала XVIII века	25
Возрождение атомизма. Корпускулярная теория Р. Бойля. Корпускулярная теория Ньютона	
ГЛАВА 4. ТЕОРИЯ ФЛОГИСТОНА.	
1. Начало систематизации экспериментальных данных	29
Вопрос о природе горения	
2. Создание теории флогистона	30
Г. Шталь и его теория. Pro и contra теории флогистона	
3. Пневматическая химия	32
Путь к разграничению понятий «элемент» и «соединение»	
ГЛАВА 5. «ХИМИЧЕСКАЯ» РЕВОЛЮЦИЯ XVIII В.	
1. Метод Лавуазье	35
2. Кислородная теория горения	36
Установление состава углекислого газа и воды	
3. Переосмысление понятия «элемент»	38
Проблема кислотности. Первая классификация химических элементов и новая номенклатура. Основа для составления химических уравнений.	
ГЛАВА 6. ХИМИЧЕСКАЯ АТОМИСТИКА ДАЛЬТОНА	
1. Стехиометрия	42
Стехиометрические закономерности	
2. Теория Дальтона	43
Проблема диффузии в смеси газов. Понятие атомного веса. Основные положения химической атомистики Дальтона	

3. Дискуссия о постоянстве состава	49
ГЛАВА 7. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ	
1. Развитие химической атомистики в первой половине XIX в.	50
Закон объемных отношений	
2. Молекулярная концепция Авогадро	53
3. Реформа системы атомных весов	55
Атомные веса или эквиваленты? Работы Ш. Жерара и О. Лорана. Система химических понятий по Канницаро	
ГЛАВА 8. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	
1. Проблема химического сродства	59
Электрохимическая теория сродства	
2. Представление о «конституции» органических молекул	61
Проблема разнообразия органических веществ. «радикальные» модели органических соединений. Теории типов Дюма. Унитаристская концепция Жерара	
3. Структурная теория органических соединений	66
Понятие валентности. Путь к представлению о химической структуре. Идеи Кольбе и Бутлерова. Стереохимическая концепция Вант-Гоффа	
ГЛАВА 9. ФИЗИКАЛИЗАЦИЯ ХИМИИ В КОНЦЕ XIX – ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XX в.	
1. Периодический закон	73
Попытки систематизации элементов. Система Д.И. Менделеева	
2. Становление квантово-химической теории	76
Новое понимание периодичности. Электронные теории валентности и химической связи. Квантовомеханические модели химической связи. Методы описания многоэлектронных систем	
3. Физическая химия	85
Кинетика и катализ. Химическая термодинамика. Путь к теории электролитической диссоциации. Развитие теории растворов	
ГЛАВА 10. ОСОБЕННОСТИ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ В XX в.	
1. Основные черты химии XX века	93
Особенности химии, связанные с ее физикализацией. Интеграция и дифференциация. Новая глобальная тенденция в химии в XX в.	
2. Достижения различных областей химии в XX в. Новые направления ..	95
Физическая химия и «производные» дисциплины. Аналитическая химия. Неорганическая химия. Органическая химия и «производные» дисциплины. Дисциплины, пограничные с органической химией и биологией	
ПРИЛОЖЕНИЯ	
Предметный указатель	109
Именной указатель	111
Библиография	130
Список иллюстраций	132
Оглавление	135



Институт «Прикладной биохимии и машиностроения» (ОАО «Биохиммаш»)

Приоритетной задачей ОАО «Биохиммаш» являются научные исследования, разработки в области биотехнологии и внедрение передовых технологий и оборудования в микробиологическую и медицинскую промышленность.

В штате ОАО «Биохиммаш» работает около 150 специалистов высокой квалификации, в том числе около 100 научных сотрудников, в числе которых – три доктора наук и более 30 кандидатов наук.

Основные направления деятельности ОАО «Биохиммаш»:

- **Разработка научной продукции** (промышленные технологии, регламенты, научно-техническая документация, предпроектные исследования, масштабирование технологий);
- **Конструирование и изготовление оборудования** (как стандартного, так и не стандартного) для производств медицинского, химического, пищевого, и других профилей, в том числе поставка оборудования полного микробиологического цикла;
- **Инжиниринг** (проектные и конструкторские работы, технический аудит заводов, модернизация технологических процессов или отдельных элементов технологий, монтаж технологического оборудования).

127299, Москва, ул. Клары Цеткин, д. 4
телефон: +7 (495) 159-31-70 факс: +7 (495) 156-28-97
e-mail: s@biochim mash.ru <http://www.bioplaneta.ru>

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «АНАБАСИС»

**выходят в свет следующие издания
по истории и философии науки**

Колмогоров А.Н. Математика. Исторический очерк

ISBN 591126-002-6



Эту работу выдающегося советского ученого Андрея Николаевича Колмогорова (1903 – 1987) называют жемчужиной историко-математической литературы. В ней нашли отражение не только историко-научные, но и философские аспекты математики.

В статье приводится периодизация истории математики А.Н. Колмогорова, а также дается характеристика основных этапов развития математики от ее зарождения до второй половины XX века.

Рекомендовано программой ВАК в качестве обязательного пособия при подготовке к сдаче кандидатского минимума по истории и философии математики.

Длусский Г.М. История и методология биологии

ISBN 591126-003-4



Книга профессора Г.М. Длусского основана на многолетнем опыте чтения курса «История и методология биологии» на биологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. В ней рассмотрены важнейшие вопросы развития биологии от ранней античности до наших дней.

Издание снабжено именованным и предметным указателями, библиографией, многочисленными схемами и иллюстрациями.

Предназначено преподавателям и студентам биологических, сельскохозяйственных, медицинских, землеведческих специальностей. Незаменимо при подготовке к сдаче кандидатского минимума по истории и философии наук о живой природе.

Трубачев О.О. История и методология физики

ISBN 591126-005-0

В основу издания положен курс «История и методология физики», который автор более пятнадцати лет читает на физическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова. В нем дается развернутая характеристика основных этапов развития физического знания от античности до начала XXI века.

Издание снабжено многочисленными приложениями, в том числе именованным и предметным указателями, библиографией, кратким биографическим справочником.

Предназначается для преподавателей, студентов, аспирантов. Особо рекомендуется для слушателей курса «История и философия физики».



Соколова Е.Е. История и методология психологии

ISBN 591126-006-02

Автор книги – доцент факультета психологии МГУ им. М.В.Ломоносова. В издании рассмотрены основные проблемы классической и современной психологии от античности до наших дней. Книга написана в академической традиции, что делает ее особенно актуальной в период массового появления псевдонаучной психологической литературы. Предназначена как для специалистов, так и для широкого круга читателей.

Издание незаменимо при подготовке к кандидатскому экзамену по курсу «История и философия науки» аспирантами-психологами и педагогами. Курс составлен в соответствии с программой ВАК по специальности «Психология».



06 - 8 4 2 6 3

Учебное издание

Зефирова Ольга Николаевна

**КРАТКИЙ КУРС ИСТОРИИ
И МЕТОДОЛОГИИ ХИМИИ**

Технический редактор *Казанская А.Г.*

Подписано в печать 16.11.2006. Формат 60х90/16.

Печать офсетная. Бумага офсетная № 1.

Печ. л. 8,75. Тираж 1000 экз. Заказ № 6737.

Издательство «Анабасис»

Москва, ул. Верхоянская, д. 18, стр. 2

e-mail: prostor@anabasy.ru

(495) 995-40-43; (495) 182-79-83

Отпечатано в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ»,

140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403.

Тел. 554-21-86.

Дизайн обложки: студия «Trinwheel»

www.trinwheel.com; mikhail@pogarsky.ru



9 785911 260042