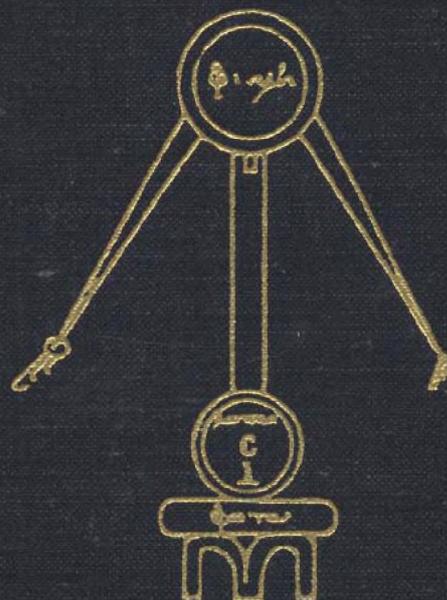




М. ДЖУА ~ ИСТОРИЯ ХИМИИ

М. ДЖУА

ИСТОРИЯ ХИМИИ





М·ДЖУА
ИСТОРИЯ
ХИМИИ

MICHELE GIUA

STORIA
DELLA CHIMICA

UNION TIPOGRAFICO-EDITRICE TORINESE 1962

МИКЕЛЕ ДЖУА

ИСТОРИЯ ХИМИИ

—
ПЕРЕВОД
С ИТАЛЬЯНСКОГО
ДОКТОРА ХИМ. НАУК
Г. В.
БЫКОВА

—
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ЗАСЛУЖ. ДЕЯТЕЛЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ
ПРОФЕССОРА
С. А.
ПОГОДИНА



Scan AAW

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1975

УДК 54

В книге сжато и стройно, с привлечением множества интереснейших примеров и иллюстраций изложена история возникновения и развития химии как науки с древнейших времен до наших дней. Автор — крупный итальянский ученый — обобщил огромный фактический материал, проанализировал его и дал ссылки на литературу. Русский перевод дополнен примечаниями и библиографией.

«История химии» предназначена для широкого круга читателей, и в первую очередь для преподавателей химии и учащихся средних и высших учебных заведений.

Редакция литературы по химии

20501-089
041 (01)-75 89-75 © Перевод на русский язык, «Мир», 1975.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Почти 30 лет тому назад вышла в свет первая (и пока единственная) оригинальная отечественная монография по общей истории химии — книга проф. Б. Н. Меншуткина «Химия и пути ее развития» (Изд. АН СССР, М. — Л., 1937). За истекшие долгие годы у нас было опубликовано большое число книг по истории различных отраслей химической науки (см. список на стр. 434—439 настоящей книги), но еще не появилось ни одного оригинального или переводного труда, позволяющего получить законченное представление о развитии химии в целом. Между тем потребность в таком труде назрела давно. Книга Б. Н. Меншуткина, пользовавшаяся в свое время большим и заслуженным успехом, находится на уровне историко-химических знаний первой половины 1930-х годов и, естественно, уже не может удовлетворить современного читателя. К тому же она имеет главной целью популяризацию истории химии среди учащейся молодежи, и поэтому в ней нет ссылок ни на первоисточники, ни на историко-химические работы. Книга Б. Н. Меншуткина, напечатанная небольшим тиражом, давно стала библиографической редкостью.

Из многочисленных книг по общей истории химии, вышедших за рубежом после второй мировой войны, особое внимание привлекает «История химии» профессора М. Джуа, перевод которой предлагается вниманию советских читателей.

В предисловии к настоящему изданию М. Джуа дал краткую и точную характеристику главных задач своей книги. Поэтому, не останавливаясь на них, ограничимся тем, что приведем краткие биографические сведения об авторе *, а затем скажем о некоторых особенностях его книги и публикуемого перевода. Микеле Джуа родился в 1889 г. в Кастельсардо — небольшом городе, находящемся в северо-западной части острова Сардиния. По окончании в 1911 г. Римского университета Джуа работал в лаборатории Э. Фишера в Берлине, затем был ассистентом Э. Патерно в Риме и Э. Молинари в Милане. Получив в 1916 г. звание приват-доцента, читал общую химию в университете Сассари и органическую химию в Туринском политехникуме. В 1932 г. за отказ вступить в фашистскую партию был вынужден оставить преподавание. В мае 1935 г. был арестован и в феврале 1936 г. приговорен к 15 годам тюремного заключения за антифашистскую деятельность как участник движения «Справедливость и свобода». После падения режима Муссолини был освобожден в августе 1943 г.; в 1945 г. состоял председателем комиссии по денацификации Турина. Был депутатом Учредительного собрания, членом комиссии по

* Сведения о жизни и деятельности М. Джуа заимствованы из брошюры: Istituto di chimica organica industriale dell'Università di Torino. Direttore Prof. Michele Giua. Attività scientifica e didattica (1950—1964), Torino, 1964.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

выработке конституции и сенатором. В феврале 1949 г. Туринский университет избрал Джуа экстраординарным профессором прикладной органической химии, а в 1952 г. — ординарным профессором.

Научная деятельность М. Джуа поражает как своим объемом, так и широтой тематики. С 1912 г. он опубликовал около 100 экспериментальных работ, преимущественно по синтезу органических соединений самых различных классов, а также по химии взрывчатых веществ и пластических масс. Он написал 13 учебных руководств и специальных монографий, в том числе «Химические соединения металлов друг с другом» (1917), «Химия взрывчатых веществ» (1919), «История науки и эпистемология» (1946), «Химия и органическая жизнь» (1946), «Словарь общей и прикладной химии» (3 тома, 1948—1949), «Руководство по прикладной химии» (8 томов, 1957—1963). Проф. М. Джуа — химик очень широкого профиля. Поэтому вполне понятно, что история химии не могла остаться вне поля его научных интересов. Ею М. Джуа начал заниматься полвека тому назад, когда вышел сделанный им и Кларой Джуа-Лоллини итальянский перевод «Истории химии» Э. Мейера (1915). С тех пор М. Джуа опубликовал ряд историко-химических статей, а в 1946 г. вышло в свет первое издание его «Истории химии».

По сравнению с книгой Э. Мейера и многими другими более новыми монографиями по общей истории химии труд Джуа выделяется рядом существенных достоинств. Прежде всего следует отметить периодизацию, достаточно хорошо отражающую основные этапы развития химии и лишенную недостатков периодизации, принятой Г. Коппом и его последователями. Весьма ценно и то, что автор отобрал из огромного фактического материала все наиболее значительное и изложил его в краткой и логически стройной форме*. Надо особо подчеркнуть, что книга написана в основном по первоисточникам, благодаря чему автор дает собственную трактовку некоторых вопросов, отличающуюся от концепций Коппа, Ладенбурга, Мейера, до наших дней некритически повторяемых многими зарубежными историками химии.

В 1962 г. в коллективном труде «История наук», вышедшем под редакцией Н. Аббаньяно, было опубликовано переработанное издание книги М. Джуа**, дополненное новыми данными, списком основной историко-химической литературы и многочисленными иллюстрациями. Однако в этом издании, по-видимому из-за недостатка места, были выпущены некоторые разделы, представляющие несомненное значение для понимания хода развития химических знаний. Поэтому предлагаемый перевод, сделанный с нового издания, был с согласия автора дополнен по первому изданию. Следует особенно отметить ту неизменную любезность, с которой проф. Джуа разъяснял все вопросы, возникавшие в процессе перевода и редактирования его книги. Считаю приятным долгом просить автора принять глубокую благодарность переводчика и редактора за постоянную дружескую помощь.

Авторский текст переведен без сокращений. Ссылки на литературу и примечания, сделанные автором, сохранены полностью; в необходимых случаях библиографические данные уточнены и дополнены

* Однако нельзя не заметить, что глава XIII (об органическом синтезе) страдает некоторой фрагментарностью изложения, вследствие чего она в отличие от прочих глав не позволяет получить ясное представление об эволюции данной области химии.

** M. Giua, Storia della chimica nella Storia delle scienze di N. Abbagnano, vol. 2, Torino, 1962, p. 485—802.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

(эти дополнения взяты в квадратные скобки). К отдельным местам авторского текста редактором и частично переводчиком даны примечания (они отмечены звездочкой). Кроме того, приложен список основной историко-химической литературы на русском языке. Пользуясь этой литературой, советский читатель сможет пополнить сведения по истории химии в России и СССР, имеющиеся в книге М. Джуа.

Позволю себе выразить надежду, что книгу проф. Джуа прочитают с пользой все химики, интересующиеся прошлым своей науки, в особенности преподающие ее в высших и средних школах. Введение исторического элемента в преподавание любой науки, и в частности химии, повышает интерес учащихся и показывает им, что наука — не собрание неизвестно откуда появившихся правил и фактов, а развивающийся плод усилий многих поколений исследователей, живших и живущих во всех странах мира. Полагаю также, что книга поможет и молодым специалистам, приступающим к историко-химическим исследованиям. Как говорил в 1880 г. А. М. Бутлеров, «будем надеяться, что при взгляде на прошлое молодые химики будут черпать для себя наставление для того, чтобы работать с большей пользой в будущем» *.

С. Погодин

* А. М. Бутлеров, Исторический очерк развития химии в последние 40 лет, Соч., т. 3, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 230.

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Вышедший в 1966 г. перевод «Истории химии» Микеле Джуа не только необычайно быстро разошелся, но и уже стал библиографической редкостью. Это свидетельствует и о том, что широкие круги советских читателей проявляют большой интерес к истории науки и, в частности, к истории химии, и о том, что книга Джуа благодаря ряду ее достоинств способна удовлетворить этот интерес. Из этих достоинств, как подчеркнуто в предисловии к первому изданию, в первую очередь следует отметить удачную периодизацию, без чего любая история химии становится аморфным собранием материалов. Читателей, наверное, привлек также живой, лишенный сухости и равнодушия язык, нечасто встречающийся в изданиях такого рода и передающий ту эмоциональную приподнятость, с которой автор писал свою книгу.

Во втором издании русского перевода сделаны дополнения в основной текст по первому, более полному итальянскому изданию книги М. Джуа. Наиболее крупные дополнения внесены в главу I, главу VIII (о работах Кольбе), главу IX (о роли Канниццаро в истории учения о валентности), главу XI (о работах Байера) и особенно в главу XIII, после чего эта глава теперь приобретает законченность в том смысле, что дает представление об открытии и первоначальных способах получения важнейших органических соединений всех классов. Примечания также пополнены новыми пояснениями и ссылками на литературу. Кроме того, список литературы по истории химии на русском языке дополнен указанием на монографии, вышедшие в нашей стране в период 1965—1974 гг. Разумеется, текст еще раз сверен с оригиналом и в него внесены необходимые исправления.

Переводчик пользуется случаем с глубокой признательностью отметить ту помощь, которую он получил в своей работе от редактора первого издания перевода проф. С. А. Погодина. Ему, в частности, принадлежат многочисленные переводы названий книг на латинском языке. Самые теплые воспоминания остались у переводчика о том, в полном смысле слова, непосредственном участии в работе по переводу самого автора, покойного М. Джуа (он умер 25 марта 1966 г., к сожалению, не дождавшись русского перевода, который он так мечтал увидеть), охотно разъяснявшего все неясности в тексте и вносявшего в него многочисленные уточнения.

Можно надеяться, что второе издание «Истории химии» М. Джуа будет встречено советскими читателями с таким же интересом, как и первое.

Г. Быков

4 октября 1974 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне доставляет большую радость, что русские читатели получают в переводе Г. В. Быкова мою книгу «История химии», в которой, я полагаю, объективно описано развитие химических теорий. Фундаментальное значение для науки имела разработка А. М. Бутлеровым теории строения, и я рад, что был одним из первых, кто обратил внимание на гениальные работы этого русского ученого.

Еще в то время, когда я в юношеские годы обратился к изучению химии, привлеченный в Римский университет преподаванием Канниццаро, передо мной предстала в полном блеске фигура Д. И. Менделеева, и не только благодаря созданию им периодической системы элементов, но и как автора «Основ химии», книги, которая стала доступной итальянским научным работникам благодаря переводам Л. Явейна и А. Тилло на немецкий и Г. Каменского на английский язык.

Здесь не место перечислять других русских химиков, таких, как, например, Курнаков, Чугаев, которые до войны 1914—1918 гг. прокладывали новые пути в химии.

При написании «Истории химии» я преследовал две основные цели — оказать некоторое содействие воспитанию химиков и дать систематическое и критическое изложение работ исследователей, оставивших глубокий след в истории науки. Критический характер изложения связан с моим убеждением, что история естественных наук, как и история других областей культуры, должна трактоваться диалектически, т. е. в связи с исторической обстановкой, вызвавшей научное исследование и в свою очередь обусловленной его практическими результатами.

Благосклонному суждению советских химиков я вверяю эту свою попытку написать историю химии с единой точки зрения на результаты, достигнутые наиболее передовыми нациями, которые с давних пор способствовали созданию основ для рационального развития современной науки.

Турин, Институт промышленной
органической химии

Микеле Джуа.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ
ХИМИИ
И
ПЕРИОДИЗАЦИЯ
ЕЕ
ИСТОРИИ

I

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ*

Проследить возникновение химии у истоков цивилизации — задача нелегкая, но еще труднее определить характер химических знаний у различных народов. Правда, степень цивилизации народа, хотя бы и на первой ее стадии, всегда столь многосторонне проявляется в области культуры и техники, что при достаточном знании археологии нетрудно проследить за развитием отдельных искусств (применим этот термин, чтобы более строго отличать античную науку от современной)¹.

Однако при отсутствии связующей нити древняя история той или иной науки сведется к сумме обособленных сведений, к ссылкам на достигнутый в те времена технический прогресс и не будет представлять собой систематического изложения. Последнее возможно только тогда, когда существенную роль начинает играть общая теория, оказывающая влияние на развитие определенной науки. Что касается химии той эпохи, то возникает вопрос: искусство это или наука?

Два самых глубоких исследования по истории химии Бергло² и Штунца³ позволяют принять первую альтернативу. Химией (*χημεία*) в древности называли искусство превращать обыкновенные металлы в золото и серебро или их сплавы. Название это, вероятно, произошло от египетского слова *хам* или *хеми*, что означало Египет, а также «черный». Происхождение названия «химия», таким образом, еще окончательно не выяснено⁴, и проще понимать под химией «искусственное приготовление золота и серебра», как у Свида в Энциклопедии⁵ XI в., в которой собрано все, что сохранилось в преданиях по существу этого вопроса. История египетской цивилизации и, в частности, привилегии жреческой касты на опекание тех ремесел, которые представляли особенный интерес для сохранения и увеличения богатства, позволяют предполагать, что химическое ремесло возникло в Египте⁶. Так или иначе, совершенно ясно, что в Египте оно считалось священным и было окружено таинственностью. Если, как утверждает Вико^{6а}, наводнения на Ниле привели к разработке в Египте геометрии, выросшей из землемерия, то и возникновение химии может быть приписано практическому стимулу.

Не таким ясным представляется нам возникновение химического ремесла у эллинов, скрытое неожиданно великим духовным развитием, достигнутым в античности изумительным народом Греции. Несмотря на это, в сочинениях Платона, Аристотеля, Теофраста, Плиния и других⁷ легко найти свидетельства о некоторых химических знаниях у этого народа. Греческая цивилизация не могла отнестись с полным пренебрежением к прикладным знаниям и не могла использовать материальные ресурсы для территориальных завоеваний, если бы не считалась с важной ролью техники для всей общественной жизни. Только ошибками в оценке истории можно объяснить утверждения современных исследователей эллинизма, будто греки не придавали значения практическим знаниям. Но разве смогла бы греческая цивилизация укрепиться и вести победоносную вооруженную борьбу с народами, знакомыми с приложениями различных технических процессов?

Персы также были не только воинственным народом, потому что знали различные приложения металлургии, гончарное ремесло и т. д. В войнах между греками и персами техника обеих сторон не была заимствована у других народов. Дальнему Востоку также была известна практическая химия; в Индии химия получила такое же развитие, как в Египте и Греции⁸. Вероятно, то же можно сказать и о Китае, потому что знакомство

* Примечания и библиографические ссылки даются в конце каждой главы.

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ



Персеидекая разрисованная чаша из древних Суа (Луврский музей, Париж).

с порохом и крашением выдвинуло китайский народ на одно из первых мест по познаниям в практической химии древности ⁹.

Алхимия, которая дала начало *алхимическому периоду*, характеризуется стремлением превратить неблагородные металлы в благородные и представляет поэтому первую попытку рационализировать совокупность знаний на основе общего принципа. Однако с алхимией мы отчасти вступаем в область загадок и присутствуем при создании мифов. В то время как некоторые приверженцы алхимии вели начало своего искусства от Книги бытия, а прочие — от эпохи «всемирного потопа», другие связывают происхождение алхимии с Гермесом Трисмегистом ¹⁰, который стал таким образом «трижды величайшим» основателем священного искусства.

Подобно Изиде, Серапису, Митре и другим, мифическая фигура Гермеса Трисмегиста свидетельствует о некоей связи между религией и магией ^{10а}. И вот химия сделалась *герметическим искусством*, а позднее *спагирическим искусством* (от *σπάω* — *отделяю* и *αἴρω* — *собираю*).

В новую эпоху обнаружилась тщетность стремлений алхимиков, в особенности благодаря успехам техники (первые великие поборники прикладной химии, такие, как Бирингуччо, Агрикола, Палисси, Глаубер, жили в XVI в.), и химия стала все более и более приобретать самостоятельный характер, поскольку она начала рассматриваться (Парацельсом в ятрохимический период) как вспомогательная медицинская наука.

С середины XVII в. примерно до последней трети XVIII в. с расширением теоретических и практических сведений сначала под влиянием пневматологии (учения о газах), а затем теории флогистона в химии начал выработываться единый взгляд на химические процессы и использоваться экспериментальный метод, основателями которого в XVII в. были Галилей, Ньютон, Гюйгенс, а также пневматолог и химик Бойль.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

Но только к концу XVIII в., начиная с Лавуазье, эта наука приняла свой настоящий характер, заключающийся в *экспериментальном изучении состава тел*. С XIX в. химия окончательно выступает как самостоятельная наука, хотя и связанная с другими отраслями естествознания; в этом веке химия, используя достижения физики, механики и математики, совершила переход от эмпиризма к рациональности.

Атомная теория Дальтона, молекулярная теория Авогадро и все более широкое применение в химии математики в первую очередь способствовали этому переходу. Возникновение теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) ознаменовало, по словам Джонса ¹⁰⁶, новую эру в химии. Применение в химии принципов термодинамики и теории фаз Гиббса для гетерогенных равновесий (которая, кроме других заслуг, имеет еще и ту, что она способствовала развитию современной металлографии), расширение теории химического сродства и разработка третьего начала термодинамики, или «тепловой теоремы» Нернста, — все эти завоевания науки формировали новое лицо химии.

Еще нельзя предвидеть развитие, которое получит старое понятие валентности под влиянием электронной концепции вещества, создание которой составляет заслугу Дж. Дж. Томсона (1904), но открытие в конце прошлого века радиоактивности, а затем открытие супругами Пьером и Марией Кюри радия революционизировало почти все естественные науки. Возникновение под влиянием квантовой теории Планка (1900) атомной физики создало для химии новые проблемы и расширило поле исследования. В настоящее время нельзя провести четкой границы между предметом химии и физики, и самые тонкие физические методы оказываются полезными при решении химических задач. Напомним в связи с этим об изучении кристаллической структуры с помощью рентгеновских лучей, что привело Брэгга ^{10в} к воссозданию истинной архитектуры вещества в твердом состоянии, о применении самых различных физических методов к изучению структуры макромолекул ^{10г} и о многих, многих других успехах, достигнутых в последние десятилетия, чье перечисление увело бы нас в чашу деталей из истории химии.

К концу прошлого века Оствальд ¹¹ противопоставил энергию материи, признавая реальность только за первой и предлагая очистить химию от атомно-молекулярных представлений: теория фаз и понятие энергии, по его мнению, будут достаточны для истолкования любого химического процесса. Ныне, наоборот, материя и энергия рассматриваются как две реальности, которые химия изучает, в согласии с физикой, пользуясь рациональным методом, предписанным математикой. Вскоре будут говорить о «рациональной химии» как о действенной ветви физико-математических наук. И это будет логичным завершением долгого периода возмужания, который неизбежно приводит все естественные науки к рационализму, обобщающему эмпирические данные, хотя и представляющие собой первое приобретение экспериментального метода, но не составляющие конечной цели научного познания.

2. ПЕРИОДИЗАЦИЯ ИСТОРИИ ХИМИИ

Охватить взглядом историю химии с самых отдаленных времен до современной эпохи нелегко, если не прибегнуть к подразделению на периоды. Такая периодизация имеет как мнемонический, так и дидактический смысл и поэтому принята всеми историками науки. Конечно, разделение

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

на периоды не следует переоценивать, потому что науку нельзя расчленить в ее историческом развитии, а также и потому, что отдельные периоды сливаются либо с предыдущими, либо с последующими, а иногда и с теми и другими одновременно.

В соответствии с классификацией, принятой большей частью историков химии, мы различаем следующие эпохи:

1. *Период преалхимический* — от начала цивилизации до IV в. нашей эры. Этот период отличается отсутствием понятий, обобщающих приобретенные практические знания, передававшиеся по традиции из поколения в поколение кастами жрецов.

2. *Период алхимический* — с IV в. нашей эры до XVI в. Он характеризуется, кроме веры в магическую силу *философского камня*, поисками *эликсира долгодетия*, *алкагеста*, или универсального растворителя, а также созданием мифов, из которых знаменитым стал миф о Гермесе Трисмегисте. Алхимический период можно в свою очередь разделить на подпериоды, которые обозначаются именами народов, практиковавших «превращение» неблагородных металлов в золото или серебро. Имеется, таким образом, алхимия египетская, греческая, арабская, раннего и позднего средневековья, натуральной магии¹² и т. д.

3. *Период объединения химии* охватывает XVI, XVII и XVIII вв. и состоит из четырех подпериодов: ятрохимии, пневматической химии (химии газов), теории флогистона и антифлогистической системы Лавуазье.

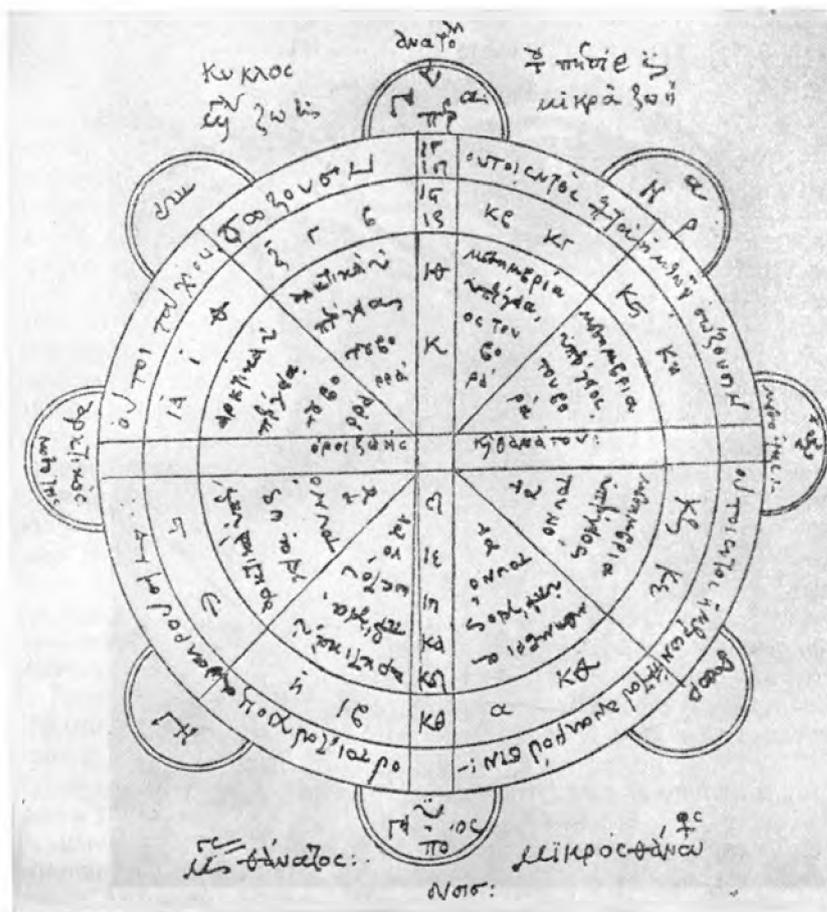
Подпериод ятрохимии^{12а}, заканчивающийся во второй половине XVIII в., характеризуется трудами Парацельса и идеей присоединения химии к «великой матери» — медицине, на которую смотрели как на универсальную науку. В течение этого подпериода родилась настоящая прикладная химия, которую можно рассматривать как начало современной промышленной химии, поскольку в этот подпериод развились металлургия, производство стекла и фарфора, искусство перегонки и т. д.

Подпериод пневматической химии характеризуется исследованием газов и открытием газообразных простых тел и соединений. Кроме Бойля, открывшего известный закон зависимости объема газа от давления, с пневматологией связаны имена Блэка, Кавендиша, Пристли, Фонтаны и др. Все эти великие химики, за исключением Бойля, которого в известном отношении можно считать предвестником следующего периода, были приверженцами теории флогистона.

Подпериод теории флогистона по времени почти совпадает с периодом пневматической химии. Он характеризуется широким распространением теории флогистона, созданной на рубеже XVII и XVIII вв. Г. Э. Шталем для объяснения явлений горения и обжигания металлов. Представление о флогистоне, предшественником которого было понятие *terra pinguis*¹³ И. И. Бехера, быстро распространилось и почти в течение века господствовало при объяснении химических явлений. Люди выдающегося ума, как, например, Пристли и Блэк, были настолько захвачены идеей флогистона, что так и не осознали роли полученного и исследованного ими кислорода в явлениях горения и обжигания.

Подпериод антифлогистической системы характеризуется новаторскими трудами Лавуазье, который, изучая горение и обжигание, не только выяснил и сделал очевидной для других роль кислорода в этих явлениях, разрушив тем самым основу теории флогистона, но также внес четкость

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ



Круг Петозириса, алхимическая формула, переданная египтянами греческим ученым (по Берглю).

в понятие химического элемента и доказал экспериментально закон сохранения вещества.

Период объединения химии, охватывающий эти четыре подпериода, очень важен потому, что с ним связано зарождение и упрочение химии как науки, независимой от других естественных наук.

4. Период количественных законов охватывает первые шестьдесят лет XIX в. и характеризуется возникновением и развитием атомной теории Дальтона, атомно-молекулярной теории Авогадро, экспериментальными исследованиями по определению атомных весов, установлением и обоснованием правильных атомных весов, разработкой атомной реформы Канинциаро с его точными формулировками основных понятий: атом, молекула, эквивалент.

5. Современный период длится с 60-х годов XIX в. до наших дней. Это золотой период химии, потому что в течение немногим менее века были разработаны периодическая классификация элементов, представление о валентности, теория ароматических соединений и стереохимия, углубились методы исследования строения веществ, были достигнуты огром-

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ



Золотая голова сокола из Комель-Ахмара (Каирский музей).

ные успехи в синтетической химии, и было также подготовлено уничтожение всяких преград между инертной и живой материей. Кроме этих достижений химии, следует напомнить об исследовании химического сродства (теорема Нернста), о теории электролитической диссоциации Аррениуса, о термодинамической трактовке химических процессов, об открытии радиоактивности и создании электронной теории материи, о понятии изотопии элементов, возникновении атомной физики, о ядерных реакциях, которые, казалось, возродили древнюю мечту алхимиков и которые во всяком случае лучше выражают идею превращения элементов, поскольку в ходе этих реакций вещество раздробляется на электроны, протоны, нейтроны и т. д., т. е. на частицы, меньшие, чем атомы.

В современный период поле химических исследований значительно расширилось, так что отдельные ветви химии — *неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, техническая химия, фармацевтическая химия, химия пищевых продуктов, агрохимия, геохимия, биохимия, ядерная химия* и т. д. — приобрели признаки независимых наук. Вот почему перед историком этого периода стоит проблема отделения их истории от общей истории химических теорий.

3. ХИМИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ В ПРЕДАЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

Уже стало обычным для историков химии, следуя Геферу¹⁴, считать Египет страной, где благодаря практическим потребностям, вызванным высоким уровнем жизни, достигнутым некоторыми кастами, были сосредоточены наиболее широко известные в древности химические знания. Это упрощает также решение вопроса о путях распространения химических процессов (ремесел) у древних народов средиземноморской цивилизации и объясняет, почему финикийцы, евреи, персы, греки и римляне перенимали из древней страны *Хеми* умение готовить важные технические продукты. Согласно преданию, Прометей, принеся в дар людям огонь, обучил их металлургическим процессам, но иногда этот дар приписывают Кадму и другим мифологическим персонажам. В Ветхом Завете имеется определенное указание на шесть металлов, а именно: железо, свинец, олово, медь, серебро и золото. В книге Исход в связи с общим описанием скинии¹⁵ упоминаются три последних металла; самым дорогим из них считалось золото, как, впрочем, это было у всех античных народов¹⁶.

Египтянам были известны золотоносные россыпи в Восточной Африке, которую они называли Нубией (от *нуб* — золото); Агафархид и Диодор Сицилийский подробно описали добычу руды рабами, ее дробление, обогащение и выплавку для того, чтобы получить остаток, содержащий золото¹⁷. Финикийцам была известна богатая золотом страна Офир, которая, согласно К. Петерсу¹⁸, находилась на восточных берегах Африки, а не в Аравии, Индии или других восточных странах, как полагали в течение долгого времени.

Металлургия золота, не претерпев существенных изменений, перешла от египтян к другим народам, включая римлян¹⁹.

Аналогичные методы применялись для получения серебра, очистка которого производилась путем ликвиации его сплавов со свинцом²⁰. Месторождения Армении, Кипра, Испании и Сардинии стали известны благодаря финикийцам. Вероятно, древним не был известен способ отделения серебра от золота, потому что они считали их сплавы особым металлом, который назывался по-разному: *асем* — у египтян, *электрон* (ηλεκτρον) — у греков.

По этому поводу стоит напомнить, что Архимед, когда он должен был установить, содержит ли корона сиракузского тирана Герона, кроме золота, другие металлы (серебро, медь), прибег не к химической методике, а к физической, связанной с определением удельного веса. Отсюда можно было бы заключить, что способы отделения серебра от золота в древности не были известны^{20a}. Пример этот, однако, не очень убедителен по двум причинам. Во-первых, Архимед, следуя прихоти тирана, не мог ничего отрезать от короны так, чтобы это не было заметно, а должен был избрать физический способ, так сказать, менее рискованный; во-вторых, для объяснения того, что Архимед избрал именно названный метод, надо принять во внимание его глубокие познания в гидростатике. Как бы там ни было, остается фактом, что в древности не было известно практического метода отделения серебра от золота вследствие свойственных самому этому методу трудностей, о которых имели уже представление алхимики.

Медь (*χαλκός* — у греков, *Aes cyprium* — у римлян) была известна с доисторических времен не только в свободном состоянии (как таковая, впрочем, она встречается и в природе), но и в виде *бронзы* — сплава

с оловом. В доисторическую эпоху, названную *бронзовым* веком, бронза, как мы знаем, применялась для изготовления различной домашней утвари, предметов украшения, оружия и т. д. Не совсем ясен, однако, вопрос о металлургии олова у древних. В бронзовый век металлическое олово не применялось, и тем не менее оно было необходимо для получения бронзы путем сплавления с медью. Поэтому остается только предположить, что в доисторическую эпоху удавалось случайно получить металл более легкоплавкий и лучше поддающийся обработке путем сплавления меди с минералами, содержащими олово. Таким образом, медь была известна ранее олова, металлургия которого более сложна²¹. Тот вывод, что бронза была известна раньше, чем олово, не проясняет, однако, многие другие проблемы, связанные с античностью.

Железо стало известно в более позднюю эпоху, чем бронза и медь. В Египте железо применяли для изготовления различной домашней утвари за тысячелетия до нашей эры. Египтянам был известен процесс восстановления железных руд в плавильных печах, которые затем с незначительными изменениями получили распространение и у других народов²². Египтянам, по-видимому, был известен процесс закалки, т. е. способ повышения твердости железа путем быстрого охлаждения²³.

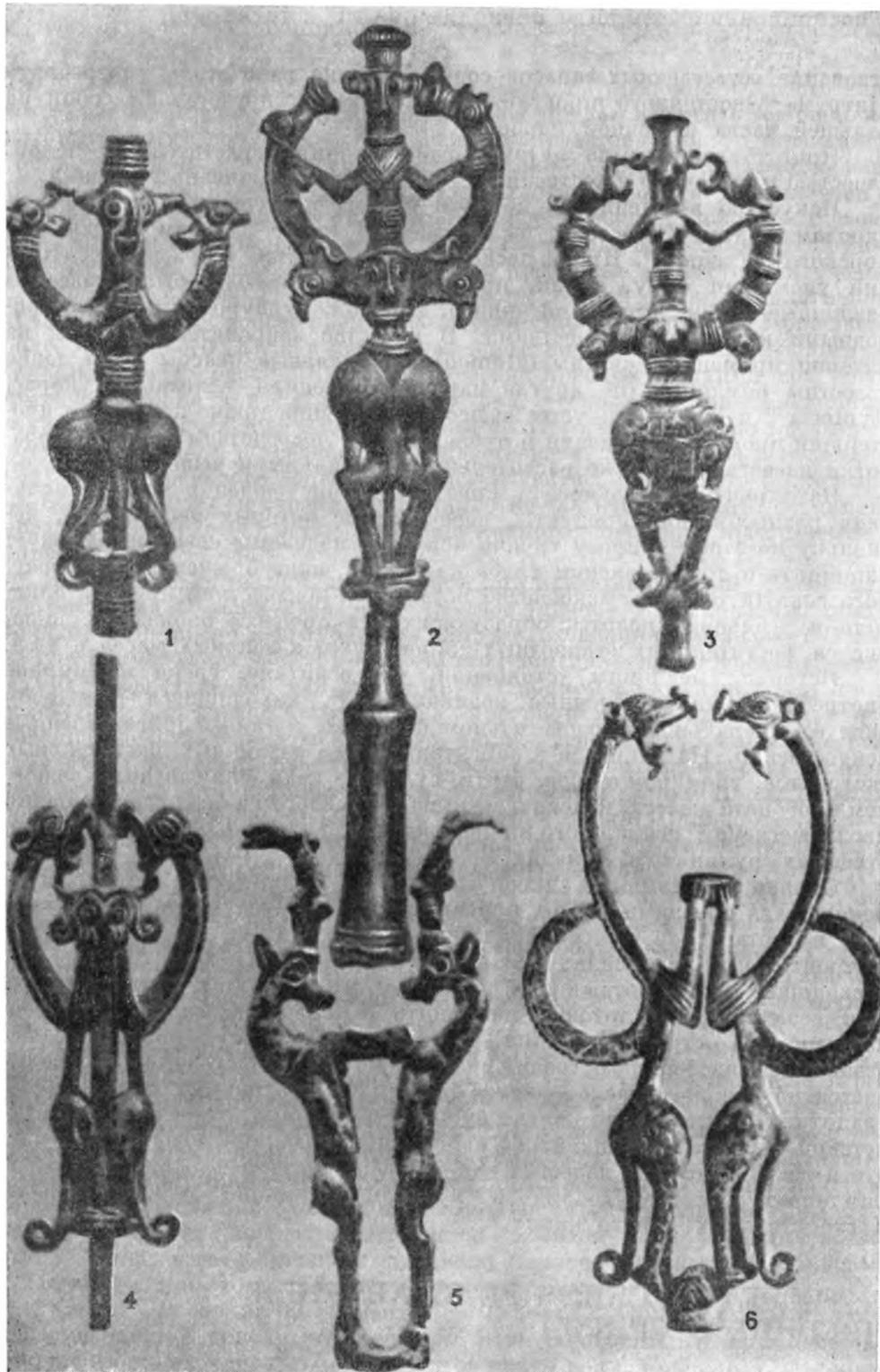
Со свинцом древние познакомились позже, чем с железом, но, конечно, произошло это за много столетий до нашей эры^{23a}. Свинец употреблялся для чеканки монет и изготовления водопроводных труб, по которым подавалась питьевая вода. Греки и римляне широко применяли также и сплав свинца с оловом (припой). Плиний называет свинец «черным свинцом», а олово «белым свинцом». Олово в чистом виде использовалось египтянами для украшения надгробий. Многие из этих украшений были разрушены оловянной чумой — явлением, научно объясненным Когеном²⁴.

Древние применяли другой важный сплав меди — латунь, но не были знакомы с металлическим цинком в свободном виде — второй составной частью этого сплава. Латунь греки открыли, вероятно, случайно; во всяком случае, «минерал Моссинеков», на который есть намек у Аристотеля²⁵, — это, несомненно, латунь²⁶.

За несколько столетий до нашей эры грекам была известна также и ртуть (*жидкое серебро*). Теофраст (IV в.) указывал на ее выделение из киновари путем отнятия серы медью. Упоминает о ртути и Диоскорид; он отмечает ее ядовитость и способность давать с золотом *амальгаму*.

Культурные народы древности рано овладели гончарным искусством, и до нас дошли глиняные вазы, покрытые глазурью. Культурные народы Эгейских островов (особенно Крита) широко употребляли домашние и декоративные вазы. То же можно сказать о греках и римлянах. Terra sigillata²⁷ получила большое распространение во времена Римской империи. Несколько позднее стали известны способы приготовления керамических изделий, получившие значительное распространение у этрусков и народов Южной Италии.

Приготовление стекла также было известно народам древности; об этом свидетельствуют археологические данные, восходящие к началу египетской и китайской цивилизации²⁸. Художественные украшения из стекла делали в Фивах, которые в течение долгого времени оставались центром, где процветало это искусство. Греки ознакомились со способом получения стекла в V в., а римляне еще позднее. О приготовлении стекла сплавлением песка с растительной золой сообщает Плиний, который указывает также на возможность получения окрашенных стекол, имитирующих драгоценные камни. В Египте этому благоприятствовало суще-



Бронзовые идолы из Луристана (Луврский музей, Париж).

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

ствование естественных запасов соды. Римляне рано стали употреблять «нитрум»²⁹ восточного происхождения, который представлял собой по большей части щелочной карбонат.

Приготовление мыла путем обработки жиров растительной золой, известью и щелочами естественного происхождения описано у Плиния.

Искусство крашения, в котором пальма первенства принадлежала народам Дальнего Востока, было известно также народам средиземноморского бассейна³⁰. Кроме нескольких минеральных красителей (Плиний упоминает охру, сурик, ярь-медянку, сподику)³¹, были известны различные приемы крашения индиго, мареной, пурпуром и другими природными красящими веществами. В качестве закрепителей красок на материи применяли квасцы (alumen) (натуральные квасцы были давно известны римлянам, но другие народы применяли железный купорос, stypteria³² и другие вяжущие вещества). Древние также подметили простейший процесс сохранения и дубления кож посредством соления, обработки известью, а также растительными дубильными веществами.

Из сырья растительного и животного происхождения древние получали разнообразные продукты, перечисление которых невозможно, поскольку по этому вопросу трудно получить надежные сведения. Следует напомнить о приготовлении хлеба из злаков, вина брожением виноградного сока (в течение тысячелетий оставалась неизвестной природа алкоголя и угольной кислоты, образующихся в процессе брожения), пива, уксуса, растительных и животных жиров, духов и эфирных масел и т. д.

Историки медицины установили, что египтяне, греки и римляне употребляли многочисленные медикаменты³³, находящиеся в готовом виде в минеральном и растительном царствах, а также приготовленные искусственно. Из таких медикаментов, кроме различных растительных экстрактов, упомянем о сере, ртути, сульфате меди (chalcanthum), основном карбонате железа, квасцах, мази из свинцового глета и растительного масла, месдема³⁴ египетского происхождения, а также о различных лекарственных румянах и помадах.

Однако этот длинный список химических соединений и методов, применявшихся древними для их приготовления, не будет достаточен, чтобы дать представление об их химических знаниях, если мы не упомянем о строительных материалах и вяжущих веществах. Имеются сооружения, восходящие к самой отдаленной древности, в которых отсутствуют вяжущие вещества, — достаточно напомнить о *нураги* [древние постройки из камня] на острове Сардиния, которые принадлежат к эпохе, предшествовавшей завоеванию острова финикийцами, и прочность которых основывается на должном расположении тяжелых и пригнанных друг к другу гранитных блоков, — но другие руины и памятники, относящиеся к египетской, китайской и индийской первым цивилизациям, свидетельствуют, что известь была уже известна как вяжущий материал. Применявшийся римлянами пуццолан говорит о глубоком понимании функции извести в строительных конструкциях.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДРЕВНИХ О ПРИРОДЕ

Когда в истории химии упоминаются теоретические представления древних о природе, мысль тотчас обращается к греческой атомистике, являющейся самой важной материалистической системой, оставленной

античной философией, и к учению об элементах Эмпедокла и Аристотеля. Более глубокий анализ этой проблемы позволит нам избежать тех ошибок, которые иногда допускают, оценивая эти представления с современной точки зрения. В химии господствует атомная теория и понятие об элементах, которые, если рассматривать их изолированно и отвлеченно, могут казаться подобными тем, какие были у древних. А поскольку атомная теория и понятие об элементах лежат в основе всех химических знаний, то отсюда делается вывод, что и в древности атомистика и учение об элементах также составляли ядро естественной науки, аналогичной той, которая в настоящее время называется химией и физикой. Нет ничего более ошибочного. Если в истории математики есть указания на логическую разработку различных математических проблем древними (сошлемся прежде всего на арифметику и геометрию), если из истории медицины также известны аналогичные проблемы, то этого нельзя сказать о химии, которая как наука в древности не существовала. Математика и медицина получили в древности соответствующее развитие, потому что были ясны цели, к которым они стремились, однако не так обстояло дело с химией, представлявшей собой лишь собрание немногих сведений практического характера.

В связи с греческой атомистикой и представлениями Эмпедокла и Аристотеля об элементах встает вопрос: почему возникновение таких понятий не привело к углублению химических знаний о веществе? Ответ на этот вопрос заключается в том, что эти понятия не легли в основу химических представлений, так как носили слишком абстрактный характер вследствие метафизического подхода, противоречащего научному истолкованию действительности. Нельзя также утверждать, что греческая атомистика поставила проблемы, которые смогла разрешить современная наука. Между атомистикой греков и химической атомистикой имеется коренное различие, которое можно понять и оценить, только если рассмотреть различие между эмпирическими и абстрактными понятиями или же между естественнонаучной и формальной логикой.

Эти соображения имеют значение для области эпистемологии³⁵, но не культуры; греческая атомистика и представления Эмпедокла и Аристотеля об элементах в этом отношении имеют большую ценность. Прежде чем привести некоторые исторические подробности, попытаемся осветить в общих чертах постановку вопроса об атомах и элементах в античной Греции³⁶.

Атомистические системы греков, как Демокрита, так и Эпикура, отражают материалистический взгляд на природу, который можно также определить как метафизический материализм³⁷. Атом положен в основу строения материи, если понимать под материей все, что воспринимается нашими чувствами. Более детерминистична система Демокрита, который, основываясь на принципе причинности, разлагает на составляющие каждую вариацию в движении атомов; менее материалистична система Эпикура, который, связывая движение атомов со свободой воли (*clinamen*) [см. стр. 28], тем самым признает духовное начало, плохо согласующееся с материализмом атомистов, последователей Демокрита.

Учение Эмпедокла об элементах не связано с атомизмом и восходит к космогонии. В основу этого учения были положены взгляды Фалеса, считавшего первоначальным элементом вещей воду, Гераклита, Анаксимена и Феракида, которые считали первоначальными элементами соответственно огонь, воздух и землю³⁸. Эмпедокл рассматривал эти четыре элемента возникающими из единого первоначального вещества и считал, что,

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

исходя из них, можно объяснить различие вещей. В аристотелевской системе эти элементы служили для истолкования природы. Для каждого элемента характерно наличие двух из четырех свойств, обнаруживающихся осязанием: *тепло, холод, сухость, влажность*. Так, огонь — сухой и горячий, воздух — теплый и влажный, вода — влажная и холодная, земля — холодная и сухая. Наблюдающееся в мире разнообразие связано с вариациями, которые обнаруживаются в этих элементах и их свойствах. Один элемент может превращаться в другой, что доказывается, по Аристотелю, опытом. Действительно, вода может превращаться в воздух и в землю, потому что их общим свойством является влажность. Еще до Аристотеля Платон в «Тимее»³⁹ утверждал: «...то, что носит теперь имя воды, сгущаясь, как мы полагаем, превращается в камни и землю, а будучи растворено и разрежено, то же самое становится ветром и воздухом, воспламенившийся же воздух — огнем; затем огонь, сжатый и погашенный, переходит обратно в образ воздуха, а воздух, сдавленный и сгущенный, является облаком и туманом, из которых при еще большем сгущении течет вода; из воды же происходят опять земля и камни. Таким образом, эти стихии, как видно, идут кругом и последовательно дают рождение одна другой».

Сверх этих четырех элементов Аристотель ввел пятый, эфирной, духовной природы, названный *οὐρα*, который проникает во все вещи. Каждому очевидно, насколько такая атомистика и такие понятия об элементах отличаются от современной атомистики и учения об элементах. Но необходимо дать более подробное описание представлений древних об атомах и элементах, что позволит выяснить некоторые проблемы, тесно связанные с алхимической практикой в средние века.

5. НАЧАТКИ АТОМИСТИКИ

Сведения о возникновении атомной концепции носят противоречивый характер. Некоторые исследователи утверждают, что свое начало атомистика ведет от истоков китайской цивилизации, однако точно не установлено, было ли знакомо китайцам собственно атомное учение. И тем не менее весьма вероятно, что в обоснование своих представлений о сущности мира они разработали учение об элементах. Согласно Мабильо⁴⁰, попытки обнаружить начало атомистики в Китае, Финикии, Персии и в том же Египте не представляют никакого интереса, поскольку у этих народов не было в полном смысле слова самостоятельных философских систем.

Только в Индии физика и метафизика могли получить развитие независимо от религиозной догматики. И именно здесь учение об элементах появляется в различных системах, из которых самая известная — это система Санкхья⁴¹. В этой системе эфир рассматривался как вещество, составляющее основу вещей.

Греческий атомизм. Основателями атомизма в Греции были Левкипп и Демокрит, но когда они разрабатывали свою систему, греческая философская мысль уже развивалась в трех школах: *ионической* во главе с Фалесом, Анаксименом и Анаксимандром, *пифагорейской*, названной по имени математика Пифагора, и *элейской* во главе с Ксенофаном и Парменидом.

Атомистическое учение основывается на четырех фундаментальных постулатах: 1) существование пустоты; 2) множественность сущего; 3) возможность изменения и 4) существование движения.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

Первые два постулата даны элейской школой, третий — пифагорейцами и четвертый — Гераклитом.

Л е в к и п п (живший в V в. до н. э.) считается основателем греческого атомизма. О его жизни, однако, мы ничего не знаем и из его сочинений до нас ничего не дошло; известно только, что он был учителем Демокрита и последователем Парменида. Существуют различные данные о месте его рождения (Абдеры, Мелос ⁴² и Элея), но вероятнее всего, что он родом из Абдер.

Д е м о к р и т (470—357 до н. э.) также из Абдер; он провел часть своей жизни в длительных путешествиях, особенно в Египте; путешествия обогатили его практические познания по геометрии; он был не только философом, но также и математиком ⁴³. В «Диакосмосе», самом значительном сочинении Демокрита, изложена его материалистическая система; к сожалению, из этого сочинения, так же как и из других его сочинений, до нас дошли только отрывки ⁴⁴, по которым нелегко полностью восстановить произведение Демокрита. Центр тяжести системы Демокрита сосредоточивается главным образом на метафизической стороне проблемы атомизма; это снижает интерес к ней для истории химии, однако тот факт, что идеи Демокрита пользовались большим успехом в алхимический период ⁴⁵, заставляет обратить внимание на его труды. В учении Демокрита нет никаких указаний на природу соединений между различными веществами. Понятие о соединении в то время было сужено до понятия о превращении, т. е. ограничивалось исключительно качественной стороной проблемы. Поэтому не следует удивляться тому, что Демокрит перенес на атомы все свойства, которые элейцы приписывали бытию ⁴⁷.

Для Демокрита все атомы подобны, неделимы, несжимаемы, не имеют начала и конца ⁴⁷.

Тем не менее, поскольку материя представляется нашим чувствам в различных видах и формах, а Демокрит считал реальным только то, что было доступно нашим чувствам, понятие о бесчисленных атомах, положенное в основу конституции материи ^{47а}, должно было включать в себя и различие между атомами. И, таким образом, Демокрит мог говорить о величине, форме и весомости атомов. Согласно Целлеру ⁴⁸, в системе Демокрита принимается, что атомы, будучи весомы, обладают одним и тем же удельным весом, так как разница в весомости выводится из разницы в их величине. Об этом сказано не совсем ясно — понятия массы и веса тела, во всяком случае, могут быть истолкованы так, что все атомы, происходя из одной и той же первичной материи, обладают различным весом в соответствии со своей формой и величиной. В связи с такой точкой зрения следует сослаться на мнение Филопона о том, что Демокрит считал самые маленькие атомы сферическими потому, что при такой форме атома одна и та же масса занимает наименьшее пространство.

Одна из отличительных сторон атомистической системы Демокрита состоит в допущении существования пустоты. Как следствие отсюда вытекает понятие о непрерывности материи. Другой важной стороной этой системы является отстаивание принципа причинности. Как справедливо утверждает Мильо ⁴⁹, «из всех физиков древности Демокрит, по-видимому, наиболее твердо отстаивает обусловленность результатов причинами». В своем движении атомы сталкиваются, что приводит к чисто механическим явлениям.

Виндельбанд ⁵⁰, считающий Демокрита одним из основателей великих философских систем, так объясняет быстрое исчезновение его школы: «Чисто теоретический подход к науке, которого придерживался Демокрит, не мог приобрести симпатии у его современников; его школа после него вскоре исчезла».

Э п и к у р (341—270 до н. э.) из Самоса основал в Афинах общину, которая на основе гедонистического принципа развила атомистическую систему, в известной мере представляющую собой, однако, лишь ухудшенную материалистическую систему Демокрита. Как Демокрит, так и Эпикур считали, что основой каждой вещи является

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

атом, который «сам по себе по особым и вечным законам не подвержен никакому действию времени, неуничтожаем, недоступен чувствам, а потому не обладает ни одним известным свойством материи, проявляемым в телах; он постоянно в движении, постоянно побуждаем скрытой возможностью, которая высвобождается из недр и удерживает его в механических группах»⁵¹. Эпикур положил в основу своих выводов бесконечность вселенной и непрерывность материи, он принял существование пустоты и движения атомов, обладающих некоторыми общими свойствами материи, такими, как величина, форма и весомость. Очень спорным пунктом системы Эпикура является так называемая теория отклонения (*clinamen*), введенная для объяснения первоначала движения атомов. Согласно Эпикуру, их движение тесно связано с двумя внутренними причинами: весомостью и отклонением, но последнее — понятие совершенно абстрактное⁵².

Физическое учение Эпикура изложено в знаменитом «Письме к Геродоту», полный текст которого стал известен только теперь⁵³, а до этого в течение долгого времени приходилось основываться на дидактической поэме *De rerum natura* Тита Лукреция Кара⁵⁴ (жившего в I в. до н. э.), дошедшей до нас благодаря Поджо Браччолини, который в 1547 г. обнаружил рукопись этого произведения в Швейцарии⁵⁵.

6. УЧЕНИЕ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ

Учение об элементах, которое развивалось в греческой натурфилософии после ионического и элейского периодов, относится к истории философии. Но поскольку можно рассматривать физическое содержание этого учения, ему следует уделить место и в истории химии. Если мы ставим проблему познания материи как объективной реальности, то можно найти два решения, независимые друг от друга. Считая материю единой, различные превращения ее можно истолковать, во-первых, принимая существование первичных качеств, что греческая мысль и положила в основу представлений о явлениях природы к концу элейского периода; во-вторых, принимая существование некоторого числа элементов, обладающих всеми особенностями, которые может проявлять материя, — это принцип, из которого исходил Анаксагор из Клазомен (460—428?)^{55а}. Он принимал делимость материи до бесконечности. Образ его мыслей можно понять только как противопоставление традициям ионической и элейской школ, как отрицание в первую очередь концепции Гераклита. Согласно Анаксагору, материя находится в состоянии покоя. Но поскольку нельзя отрицать эмпирического движения, Анаксагор вводит разумное начало, *нус* (*νοῦς* — ум), свободное от какой-либо материальной основы. Мильо⁵⁶ сближает *нус* с духом, поскольку *нус* представляет собой нечто нематериальное, лишённое обычных свойств материи. В одном из фрагментов, оставшихся от сочинений Анаксагора⁵⁷, разъясняются атрибуты *нуса*: «Только *нус* бесконечен, действует сам по себе, без смешения с чем-либо другим; он существует сам по себе, а в смеси с чем-либо другим он входил бы во все вещи, составляя во всем часть всего, как я уже говорил... Из всех вещей он самая тонкая и чистая; *нус* обладает полным знанием всего и у него самая большая сила. Все одушевленные существа, большие и малые, приводятся им в действие».

Анаксагор считает вселенную безграничной и материю образованной смесью также бесконечных элементов. Эти элементы, по-видимому, соответствуют физическим свойствам материи, а не атомам. Он утверждает, что при сосредоточении вместе качеств, таких, как влажность, сухость, холодность, теплота, свет, тьма, образуются как земля, так и эфир⁵⁸.

Другой сторонник теории элементов Эмпедокл⁵⁹ из Агригента (490—430) принимал существование четырех основных элементов: воды, воздуха, огня и земли, не переходящих друг в друга. Различие форм материи обусловлено разными количественными соотношениями этих четырех элементов, причем во всех процессах соединения и разложения принимают участие два начала, любовь и вражда, имеющие абстрактный характер. Они действуют как силы, соединяющие и разъединяющие. Теофраст⁶⁰ следующим образом охарактеризовал представления Эмпедокла как натуралиста: «Вскоре после Анаксагора Эмпедокл из Агригента стал соперничать с Парменидом, приближаясь к нему, но еще более — к пифагорейцам. Он считал четыре телесных элемента — огонь, воздух, воду и землю — вечными, полагая, что соединение и разъединение изменяют более или менее их количество; сверх того, для приведения их в движение существуют два начала, любовь и вражда, потому что элементы должны участвовать в противоположных процессах: соединении — при помощи любви, разложении — при помощи вражды. Таким образом, согласно Эмпедоклу, должно быть шесть начал, поскольку он приписывает любви и вражде в некотором роде действующую силу, хотя в отдельных случаях помещает их между четырьмя другими элементами».

Представление об элементах было сохранено также Платоном и Аристотелем в их физике^{60а}. Платон в «Тимее» «в самой всеохватывающей попытке синтеза всех знаний и фундаментальных вопросов относительно сущности мира и нашей сущности»⁶¹ приводит четыре элемента Эмпедокла, которые, однако, рассматривает как четыре состояния материи. Аристотель к четырем элементам Эмпедокла добавляет пятый⁶².

Представления Аристотеля об элементах имели небольшое значение для химии, но следует полагать, что с ними связаны два факта, которые во время алхимического периода приобрели огромное значение. Первый из них — это возможный вывод из представлений об элементах Аристотеля идеи трансмутации [т. е. превращения] неблагородных металлов в благородные. Второй относится к введению пятого элемента, который в средние века, в смысле, отличающемся от приписанного ему Аристотелем, получил название «квинтэссенции» («пятой сущности»).

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} Термин «искусство», применяемый автором здесь и далее, по своему содержанию близок к термину «ремесло». В переводе применяется тот или иной термин в зависимости от того, который из них более точно выражает мысль автора.

² Marcellin Berthelot, *Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du Moyen-âge*, Paris, 1889.

³ Franz Strunz, *Ueber die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie*, Wien, 1906.

^{4*} Подробнее об этом см. в кн.: Г. Дильс, *Античная техника*, перевод и примечания М. Е. Сергеевко и П. П. Забаринского, М.—Л., ОНТИ, 1934, стр. 109—111; E. O. v. Lippmann, *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*, Bd. 1, Berlin, 1919, S. 282, 293; Bd. 2, Berlin, 1931, S. 64; Bd. 3, Wienheim, 1954, S. 50. (Далее в примечаниях цитируется сокращенно: Lippmann.)

^{5*} Свиды (Σοῦιδας, Suidas) — византийский лексикограф, живший в X—XI вв. Имеется в виду его труд: *Suidas lexicon graece et latine...*, t. 1—2, Halae — Brunswigae, 1834—1853.

^{6*} Подробнее см. в кн.: А. Лукас, *Материалы и ремесленные производства Древнего Египта*, пер. с англ. Б. Н. Савченко, М., 1958 (далее цитируется сокращенно: Лукас).

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

^{6a} G. B. Vico, *La scienza nouova*, a cura di F. Nicolini, Bari, vol. 1, p. 363; vol. 2, p. 221.

⁷ О практических знаниях древних народов см. F. Strunz, *Naturbetrachtung und Naturerkenntnis in Altertum*, Hamburg und Leipzig, 1904.

⁸ О химии в Индии см.: P. C. Ray, *History of hindu chemistry*, Calcutta, 1903; *History of Chemistry in Ancient and Mediaeval India*, Calcutta, 1956.

⁹ Относительно более позднего периода читатель может почерпнуть сведения в книге Marco Polo «Milione». См. также E. O. v. Lippmann e I. Guareschi, *La chimica e Marco Polo*, Suppl. Ann. alla Enc. di Chimica, 1908. [Н. А. Фигуровский, *Химия в Древнем Китае и ее влияние на развитие химических знаний в других странах* (в сб. *История науки и техники Китая*, М., 1955, стр. 110).]

^{10*} Гермес Трисмегист ('Ερμής τρις μέγιστος) — мифический основатель алхимии, отождествлявшийся с древнеегипетскими богами: Тотом (богом мудрости), Пта (покровителем искусств и ремесел) и др.; эпитет τρις μέγιστος (трижды величайший) объясняют по-разному (или как превосходную степень от величайший, или тем, что Гермес объединил в своем лице религию, медицину и астрономию, применял три основных вещества для «великого дела» — получения философского камня и т. д.). Гермесу Трисмегисту приписывали многочисленные сочинения по магии, астрологии и алхимии. См. Lippmann, Bd. 1, S. 54, 226; Bd. 2, S. 107.

^{10a} См. A. Omodeo, Paolo di Tarso, apostolo delle genti, Messina, 1922, p. 293. [Изида (правильнее Исида, греч. Ἴσις) — древнеегипетская богиня Нила, земледелия и Луны; Серапис — греко-египетский бог жизни, смерти и исцеления; Митра — древнеперсидский и древнеиндийский бог света, чистоты и правды.]

^{10b} H. C. Jones, *A new era in chemistry*, London, 1913.

^{10v} См. H. W. Bragg, *L'architettura delle cose*, Milano, 1938; H. W. Bragg and W. L. Bragg, *The crystalline state*, London, 1933.

^{10r} См. H. Staudinger, *Chimica colloidale. Colloidi organici*, Milano, 1943.

¹¹ W. Ostwald, *Vorlesungen ü. Naturphilosophie*, Leipzig, 1905; *Die Energie*, Leipzig, 1908; *Lehrbuch der allgemeine Chemie*, 3 Bds., Leipzig, 1910—11.

^{12*} Натуральная (также естественная, или белая) магия — искусство производить на основе использования законов механики, физики и химии явления, могущие показаться неосведомленным зрителям чудесными, сверхъестественными.

^{12a*} Название происходит от греч. ἄτρος — врач и химия; транскрипция иатрохимия более правильна, чем ятрохимия, принятая многими авторами.

^{13*} Terra pinguis — жирная земля; начало горючести, отвечающее флогистону.

¹⁴ F. Hoefler, *Histoire de la chimie*, 2 éd., I, Paris, Firmin Didot, 1866, p. 206.

^{15*} Скиния (греч. σκηνή, лат. tabernaculum, т. е. палатка, шалаш, шатер), согласно библейской легенде, — походный храм, служивший евреям для культа Иеговы до сооружения постоянного храма в Иерусалиме (X в. до н. э.).

¹⁶ См. H. Weissbach, *Das Gold in alten Aegypten*, Dresden, 1901.

^{17*} О золоте в Древнем Египте см. Лукас, стр. 351.

¹⁸ C. Peters, *Ophir nach den neuesten Forschungen*, 1908.

¹⁹ Caius Plinius Secundus, *Historia naturalis*. [Кая Плиния Секунда естественная история ископаемых тел, перев. В. М. Севергина, СПб., 1819.]

²⁰ Согласно Страбону; см. Diergart, *Zeit. angew. Chem.*, S. 511, 1902.

^{20a} См. E. v. Meyer, *Storia della chimica*. Milano, 1915, p. 14; [Э. ф. Мейер, *История химии с древнейших времен до настоящих дней*, СПб., 1899, стр. 11].

^{21*} Речь идет о выплавке меди из окисленных руд (малахита, азурита); получение меди из сульфидных руд гораздо более сложно. Получение бронзы, вероятнее всего, производилось посредством восстановления смеси руд меди и олова (Лукас, стр. 341 и сл., 387 и сл.).

²² См. H. Jüptner, *Das Eisenhüttenwesen*, Leipzig, 1912.

^{23*} О применении железа в Древнем Египте см. Лукас, стр. 365 и сл. От додинастического периода (от 5000 до 3400 г. до н. э.) дошло лишь несколько железных цилиндрических бусин, сделанных из метеорного железа (содержащего 7,5% никеля). В гробнице Тутанхамона (конец XVIII династии, т. е. первая половина 14 в. до н. э.) найдено 16 железных лезвий (общим весом 4 г), маленький подголовник (весом 47 г), кинжал и амулет. Как полагают, эти вещи были подарены одним из государей западной Азии — родины производства и обработки железа.

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

О получении в Египте железа из руд свидетельствуют остатки мастерской VI в. до н. э., найденные в Навкратии (бывшем греческом поселении на восточном берегу Канопского рукава дельты Нила). Восстановление железа из руд не могло вестись в «плавильных печах», где было невозможно достичь температуры, необходимой для плавления железа (1540°) и даже чугуна (1140° при содержании 4,2% С). Совершенно несомненно, что древние египтяне могли получать только так называемое кричное железо в сырродутных горнах. Такое железо содержит мало углерода (до 0,2%) и не принимает закалки; повысить его твердость можно только посредством цементации. Нет никаких данных о том, что сложный процесс цементации был известен древним египтянам; впрочем, возможно, они могли подметить, что после нагревания железа на углях перед ковкой и погружения раскаленной поковки в воду железо делается тверже. Нередко упоминают о стальном долоте, найденном в наружной каменной кладке пирамиды Хуфу (Хеопса, начало XXX в. до н. э.); однако наиболее вероятно, что этот инструмент попал туда в позднейшую эпоху, когда камни облицовки пирамиды растаскивали как строительный материал (Лукас, стр. 368).

^{23а} К. В. Hoffmann, *Das Blei bei den Völkern des Altertums*, Berlin, 1885.

²⁴ E. Cohen и ученики (1899); см. также A. Smits, *Die Theorie der Komplexität und der Allotropie*, Berlin, Verlag Chemie, 1938.

²⁵ См. Neumann, *Zeit. angew. Chem.*, S. 511, 1902; Diergart. *Ibid.*, S. 763, 1902.

^{26*} Это утверждение спорно. По Липпману «некий изобретатель, сплавляя медь с землей [очевидно, минералом, содержащим цинк], встречающейся в стране Моссинок, на юго-восточном берегу Черного моря..., приготовил смешение, т. е. сплав, вероятно, именно тот, из которого была изготовлена знаменитая индийская чаша царя Дария (т. е. латунь); сплав был таким же блестящим и нержавеющей, как золото, и был неотличим по цвету от золота, но будто бы отличался по запаху» (Lippmann, *Bd. 1*, S. 142—143).

^{27*} Terra sigillata (от лат. sigillum — печать) — печатная (клейменная) глина. Под этим названием были известны некоторые разновидности жирной глины, широко применявшиеся в старинной медицине. Из таких глин формовали небольшие цилиндрические лепешки, на которые ставили печать (клеймо), удостоверяющую отсутствие подмесей.

²⁸ См. Mirus, *Zeit. angew. Chem.*, S. 267, 1903.

^{29*} От древнееврейского *neter* произошло греческое *νίτρον* и латинское *nitrum*; так называли природную соду, которую добывали из египетских содовых озер.

³⁰ Об искусстве крашения у древних см. I. Guareschi, *Sui colori degli antichi*, *Suppl. Ann.*, 21, 285 (1905); 23, 329 (1907).

^{31*} Греч. *σποδία*, лат. *sprodium* — зола, пепел, окалина, шлак. Упоминается у Плиния (*Hist. nat. lib.* 34, cap. 100); по-видимому, это нечистая окись цинка темно-серого или почти черного цвета.

^{32*} Греч. *στυλτηρία*; так обычно назывались квасцы (Lippmann, *Bd. 1*, S. 7, 12, 26); однако терминами *στυλτηρία στρογγύλη* (Lippmann, *Bd. 1*, S. 83), т. е. шарообразные квасцы, и *στυλτηρία λευκή* (Lippmann, *Bd. 1*, S. 102), т. е. белые квасцы, называлась трехокись мышьяка, что видно из способа получения этих препаратов обжигом аурипигмента (As_2S_3) или реальгара (As_2S_2).

³³ Относительно знания древними медицинскими препаратами см. M. Bauvet, *La pharmacie dans l'antiquité*, Paris, 1940; H. Schelenz, *Geschichte der Pharmazie*, Berlin, 1904; U. Tergolina Gislanzoni Brasco, *La farmacia romana*, Roma, Colombo, 1939.

В античной медицине собирание лекарственных трав имело большое распространение. Их восхваляют Диоскорид и Гален, и фитотерапия была также в почете в Салернской школе. Растительные лекарства подробно описаны в XVI в. П. А. Маттиоли в комментариях к Диоскориду, а также у Сирены (Fra Francesco Sirena, *Arte dello spetiale*, Pavia, 1679). См. также G. Conci, *Pagine di storia della farmacia*, Milano, 1934, p. 76 e segg.

^{34*} Mesdem или Mestem — черный порошок антимонита (Sb_2S_3) или свинцового блеска (PbS), применявшийся для чернения бровей и как лекарство от глазных болезней (Lippmann, *Bd. 1*, S. 682; *Bd. 2*, S. 40; *Bd. 3*, S. 96).

^{35*} Эпистемология, согласно Джуа, — это критический анализ научных понятий. См. M. Giua, *Storia delle scienze ed epistemologia*, Torino, 1945.

³⁶ Более обстоятельное изложение этого вопроса с философской точки зрения см. Zeller, *Storia della filosofia greca*, vol. I, trad. Mondolfo, Firenze, La Nuova Italia. [Э. Целлер, *Очерк истории греческой философии*, М., 1913.] Кроме того, De Ruggiero, *Storia della filosofia greca*, vol. I, Bari, Laterza, 1942; см. также Michele Giua, *Gazz. chim. ital.*, 49, II, 1 (1919).

I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

³⁷ См. Windelband, Storia della filosofia, vol. I. Palermo, Sandron, 1939. [W. Windelband, Geschichte der antiken Naturwissenschaft und Philosophie, Nördlingen, 1888; В. Виндельбанд, История древней философии, М., 1911.]

^{38*} Об относительно редко упоминаемом греческом философе Феракиде (Ферекиде) см. Т. Гомперц, Греческие мыслители, пер. с нем., СПб., 1901, стр. 77 и сл.

³⁹ Platone, Timeo, trad. Fraccaroli, Torino, Vocea, 1906, p. 281 [цит. по кн.: Платон, Сочинения, пер. с греч. и объясн. В. Н. Карпов, т. 6, «Тимей», М., 1879, гл. 49].

⁴⁰ Leopold Mabileau, Histoire de la philosophie atomistique, Paris, 1895.

⁴¹ Piero Martinetti, Il sistema Sankhya: studio sulla filosofia indiana, Torino, Lattes, 1897. [С. Чаттерджи и Д. Датта, Введение в индийскую философию, М., ИЛ, 1955, стр. 47.]

^{42*} Возможно, что здесь имеется в виду Милет (см. А. О. Маковельский, Древнегреческие атомисты, Баку, 1946, стр. 199).

⁴³ О значении Демокрита как геометра см. G. Loria, Le scienze esatte nell'antica Grecia, Milano, Hoepli, 1914, p. 65.

⁴⁴ Mullach, Democriti Abderitae operum fragmenta, Berlin, 1843; недавно некоторые отрывки из Демокрита перевел на французский Solovine (Paris, Alcan). См., кроме того, V. E. Affieri, Gli atomisti, Frammenti e testimonianze, Bari, Laterza, 1936. [См. сб. «Материалисты древней Греции» (собрание текстов Гераклита, Демокрита и Эпикура) М., 1955.]

⁴⁵ Зосима из Панополиса часто цитирует сочинения, которые должны быть приписаны псевдо-Демокриту. О судьбе идей Демокрита в алхимический период см. Н. Корр, Beiträge zur Geschichte der Chemie, I, Braunschweig, 1869, S. 108. [E. O. v. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin, 1919, S. 27; J. M. Stillman, The Story of Alchemy and Early Chemistry, New York, 1960, p. 153.]

⁴⁶ См. Zeller, La philosophie des Grecs, trad. Boutroux, II, Paris, 1882, p. 289.

⁴⁷ Целлер, основываясь на высказываниях Аристотеля, так определяет свойства атомов Демокрита: «Атомы не имеют ни начала, ни конца, потому что первоначальные элементы вещей не могут произойти от другого элемента и ничто не может закончиться ничем. Они ... неделимы, потому что разделение или сложение возможно только там, где бытие и наполненность отделены от небытия и пустоты. По тем же соображениям атомы не подвергаются никаким изменениям, относящимся к их внутреннему состоянию и их конституции. В общем атомы по сравнению с веществом абсолютно просты и подобны друг другу».

^{47а*} Термин *конституция* широко, хотя и не однозначно, применялся в химической литературе XIX в. Под конституцией химических соединений понимали сначала *состав* их (Авогадро, например, говорит о двухатомной конституции газов), затем «рациональный состав» — присутствие в соединении определенных радикалов и их группировку (в этом смысле Кольбе говорил о химической конституции органических соединений); в первой половине XIX в. и особенно в его середине термин конституция стал применяться также для наименования *пространственного строения молекул* (в этом смысле его употребляли Жерар и Кекуле). С возникновением теории химического строения, то есть с начала 60-х годов XIX в., термином *конституция* западноевропейские химики стали пользоваться как синонимом терминов *химическое строение*, или *структура*, но постепенно он был вытеснен последними. Напротив, русские химики с самого начала избегали применять термин *конституция* в смысле химическое строение, потому что, как писал Бутлеров в 1864 г. в «Введении к полному изучению органической химии» (А. М. Бутлеров, Сочинения, т. I, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 35), «термин этот неудобен потому, что ему нередко приписываются различные значения». В нашем переводе термин *конституция* сохранен, кроме тех случаев, где он совпадает по смыслу с современными терминами строение и структура и где, во избежание путаницы, он заменен на последние.

⁴⁸ Zeller, op. cit., p. 296.

⁴⁹ Milhaud, Les philosophes géomètres de la Grèce, Paris, 1900, p. 153.

⁵⁰ Windelband, Storia della filosofia, I, p. 123.

⁵¹ Trezza, Epicuro e l'epicureismo, Milano, 1883, p. 99. [Об Эпикуре см. А. С. Ахманов, Эпикур. В кн.: Лукреций, О природе вещей, II. Статьи, комментарии, фрагменты Эпикура и Эмпедокла, сост. Ф. А. Петровский, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 493--516.]

^{52*} Гипотеза спонтанного, незаметного и неопределимого отклонения (clinamen) атомов от движения по отвесной линии принадлежит Эпикуру; однако в дошедших до нас его сочинениях о ней не говорится, и мы знаем об этом лишь из свидетельств

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

других авторов (Ф. А. Петровский, Комментарии к книге II. В кн.: Лукреций, цит. соч., стр. 369). К. Маркс видел в этой гипотезе главное отличие атомизма Эпикура от атомизма Левкиппа и Демокрита (К. Маркс, Различие между натурфилософией Демокрита и натурфилософией Эпикура. В кн.: К. Маркс и Ф. Энгельс, Соч., первое издание, т. 1, стр. 41—48). С. И. Вавилов дал интересный историко-критический анализ учения Эпикура — Лукреция о *clinamen* и сопоставил его с так называемым «соотношением неопределенности» современной физики (С. И. Вавилов, Физика Лукреция. В кн.: Лукреций, цит. соч., стр. 26—34). По словам А. С. Ахманова, «провозглашенному в этике принципу свободы воли... в физике Эпикура соответствует учение о спонтанном отклонении (*παράκλισις*) атома от прямолинейного движения, происходящего в силу необходимости — *κατά στήμην*» (цит. соч., стр. 506). Это учение развил Лукреций в книге II поэмы «О природе вещей», стихи 216—293 (Лукреций, О природе вещей, I, Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 84—89).

⁵³ Кроме сборников Usener'a (1887) и P. v. der Mühlh'a (1922), см. E. Bignone, *Epicuro, Opere, frammenti, testimonianze sulla sua vita*. Bari, Laterza, 1920; M. Solovine, *Epicure, Doctrines et maximes*, Paris, Alcan, 1925. [Греческий текст и русский перевод письма к Геродоту и других сочинений Эпикура см. Лукреций, цит. соч., стр. 517—662.]

^{54*} Лукреций, О природе вещей, I. Редакция латинского текста и перевод Ф. А. Петровского, Изд. АН СССР, М., 1946; II. Статьи, комментарии... составил Ф. А. Петровский, Изд. АН СССР, М., 1947.

⁵⁵ Более обстоятельное обсуждение см. в очерке M. Giua, *Valenza e atomismo*, Nuova Enc. di Chimica, vol. XII, Torino, Utet, 1925.

^{55a*} И. Д. Рожанский, Анаксагор. У истоков античной науки, Изд. «Наука», М., 1972.

⁵⁶ Milhaud, *op. cit.*, p. 148.

⁵⁷ См. P. Tannery, *Pour l'histoire de la science hellène. De Thalès à Empédocle*, Paris, 1887, p. 302.

⁵⁸ См. интересный очерк A. Mieli, *La teoria di Annassagora e la chimica moderna*, Isis, 1913, I, p. 370. Кроме того, его же: *Pagine di storia della chimica*, Roma, 1922, p. 46.

^{59*} Г. И. Якубанис, Эмпедокл — философ, врач и чародей. Киевские университетские известия, 1906; Эмпедокл, Отрывки..., в кн.: Лукреций, II, стр. 663—695; А. Маковельский, Досократики, ч. 2, Казань, 1915, стр. 109—242.

⁶⁰ Voderero, *Il principio fondamentale del sistema di Empedocle*, Roma, 1905, p. 84; кроме того, A. Bignone, *Empedocle*, Torino, Bocca, 1916.

^{60a*} Я. Г. Дорфман, Всемирная история физики с древнейших времен до конца XVIII века, Изд. «Наука», М., 1974.

⁶¹ Так Фраккароли оценивает произведение Платона в предисловии к его переводу: *Timeo*, Torino, Bocca, 1906, p. 43.

⁶² См. E. Siebeck, *Aristotele*, Trad. Codignola, Palermo, Sandron, 1911. [Аристотель, Физика, 2-е изд., М., 1937.]

АЛХИМИЧЕСКИЙ
ПЕРИОД

II

1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Историк, который стремится охватить единым взглядом алхимический период, наталкивается на непреодолимые трудности. Они вызваны отчасти длительностью этого периода — ведь он продолжался свыше тысячелетия, когда на Востоке и в Европе одни цивилизации исчезали, а другие возникали, — но в большей степени сложностью химических проблем, которые, даже если и не были решены, были уже намечены. Конечно, если в качестве характеристики алхимического периода принимать мучительные, часто лихорадочные, поиски философского камня и поэтому приписывать его адептам единственную цель — превращение неблагородных металлов в благородные, задача историка очень упрощается, но в то же время его точка зрения становится односторонней. В течение тысячелетия, начиная с IV в. нашей эры, алхимики занимались не только тем, что пытались приготовить золото, *отыскать эликсир долголетия* и универсальный растворитель. Стремясь к достижению самой привлекательной цели — созданию неисчислимых богатств, алхимики в процессе проводимых ими исследований разрешали многие практически важные задачи. Поэтому в течение алхимического периода были получены сведения о многих процессах, и различные методы производства продуктов, пользовавшихся наибольшим спросом, разработанные с применением алхимических горнов, начали применяться в масштабе настоящих мастерских. Торговля с восточными странами позволила европейцам познакомиться не только с сельскохозяйственными продуктами других континентов, но также с результатами технической деятельности, и таким образом привлекла внимание к изделиям из стекла, керамики, фарфора, к великолепным краскам и тканям Дальнего Востока, к впечатляющим фейерверкам, которые привели к одному из открытий, оказавших огромное влияние на судьбы народов в течение части этого долгого периода, а именно к открытию пороха.

Следовательно, историк, желающий в изложении придерживаться единого взгляда на алхимический период, должен принять во внимание все эти факторы и особенно развитие химических знаний в рамках общей истории различных стран. Для подтверждения правильности только что высказанного положения укажем, что попытки изготовления золота, которые делались на протяжении многих веков, нельзя объяснять неосведомленностью или хитростью сторонников занятий алхимией, ибо такое суждение грешило бы упрощенчеством; необходимо иметь в виду политическую историю тех веков, образование мелких княжеств, важность денег для торгового обмена, надо, следовательно, не терять из виду экономического фактора, заставлявшего властителей благоприятно относиться к алхимическим опытам.

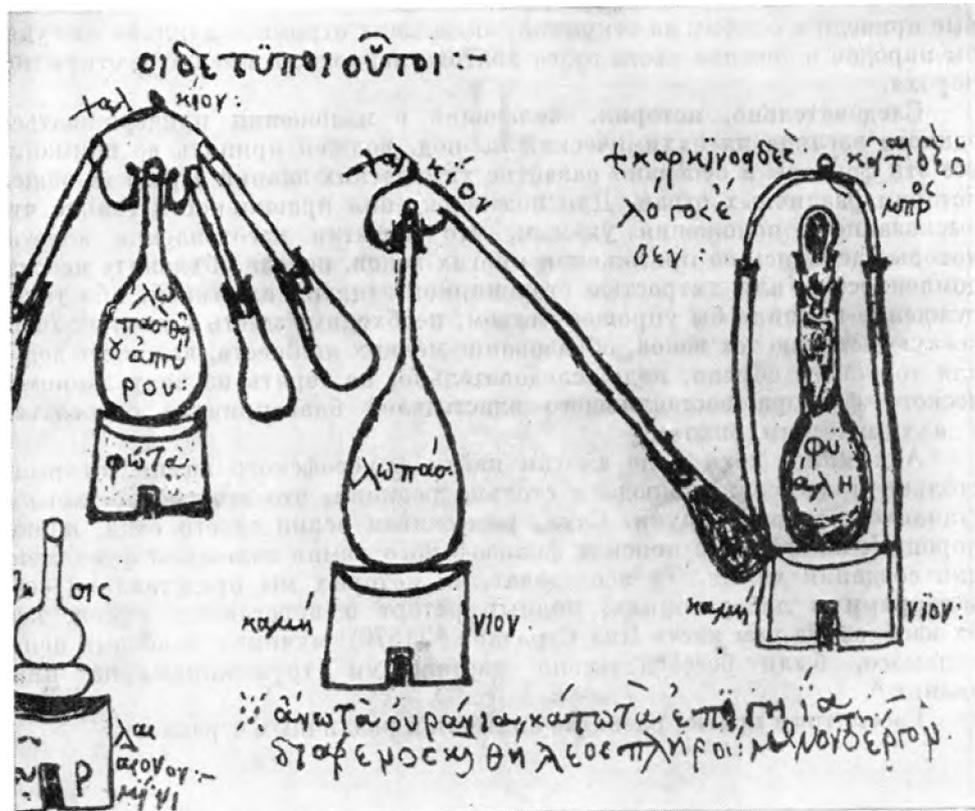
Алхимики, хотя и не смогли найти философского камня, открыли столько процессов, наблюдали столько реакций, что это способствовало становлению новой науки. Саул, разыскивая ослиц своего отца, нашел корону¹; алхимики в поисках философского камня заложили фундамент для создания химии. Те исследователи, которых мы представляем себе запертыми в лабораториях, полных реторт и перегонных кубов, как их изобразила нам кисть Яна Страдана² (1570), мучимые поисками ненаходимого, были бессознательно настоящими тружениками на ниве знания³.

Рассмотрим кратко развитие алхимии в различных странах.

2. ГРЕКО-ЕГИПЕТСКАЯ АЛХИМИЯ

Египет был колыбелью алхимии; египтяне со своей более чем тысячелетней культурой создали условия для ее развития. Еще в предалхимический период процессы производства металлов, получения сплавов для монет и драгоценных изделий держались в секрете, были достоянием узких каст. До распространения христианства ни в Греции, ни в Риме собственно алхимические исследования не проводились; в то же время греческая культура оставила в наследство Востоку свою философию, которая не исчезла бесследно вместе со смертью Плотина ⁴ и закрытием Академии в Александрии. Было бы интересно выяснить пути передачи технических знаний из Греции в Александрийскую академию; к сожалению, нам об этом известно мало. Однако аристотелевская физика передала александрийской школе идею превращения одного элемента в другой. Поэтому, спустя уже много времени, после того как жреческая каста в Египте окутала тайной металлургические операции, относящиеся к благородным металлам, было вполне естественным окутать мистико-спекулятивным покрывалом практику. Она приобретала все большее значение отчасти вследствие увеличения спроса на благородные металлы, вызванного ростом населения и связанного с этим расширением торгового обмена, и отчасти вследствие снижения продуктивности старых золотоносных месторожде-

Греческие алембики и сосуды (Национальная библиотека, рукопись 2327, Париж).



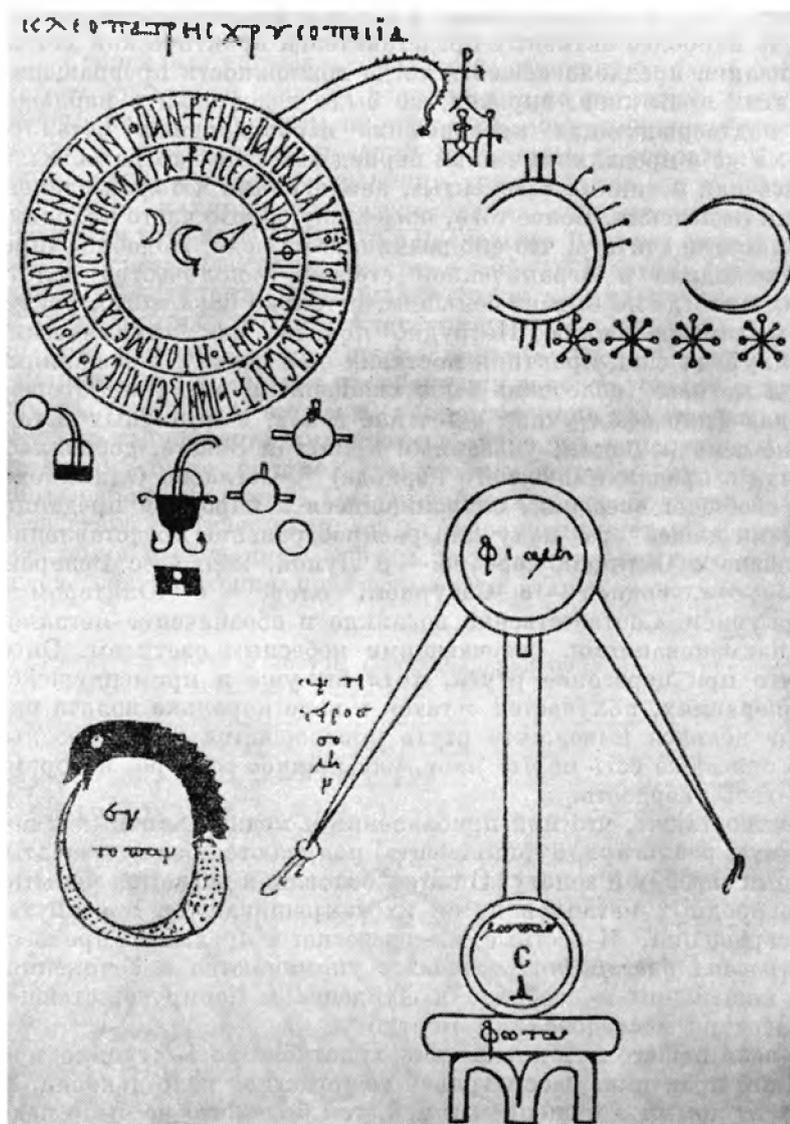
ний. Непрерывный спрос на золото также и со стороны правителей должен был подтолкнуть наиболее активных представителей практической металлургии к реализации предполагавшейся тогда возможности превращения элементов. У этих практиков, впрочем, не было недостатка в наблюдениях, якобы подтверждающих превращение неблагородных металлов в благородные. Уже в предалхимический период известные тогда металлы рассматривались как истинные «элементы», аналогичные четырем элементам в философии Эмпедокла. Более того, поскольку золото часто находили в медных рудах, стали считать, что оно возникает из меди. Подобное «превращение» происходило в ограниченной степени — количество золота в медных рудах никогда не бывает большим, и только боги могли увеличить масштабы «превращения». Нетрудно понять, как алхимический характер металлургической практики поставил ее в связь с верованиями в астрологию и магию. Число семь было священным, этому пифагорейская мистическая философия учила в течение веков, и известных металлов было также семь (к шести, указанным в Ветхом Завете, добавилась ртуть, известная с предалхимического периода)^{4а}. Согласно Олимпиодору⁵, который сообщает сведения, сохранившиеся в народном предании, в первые столетия нашей эры получило распространение представление, что золото связано с Солнцем, серебро — с Луной, медь — с Венерой, железо — с Марсом, свинец — с Сатурном, олово — с Юпитером и ртуть — с Меркурием. Соответственно возникло и обозначение металлов символами и наименованиями, отвечающими небесным светилам. Опыт также учил, что при перегонке ртути, хотя бы уже и применявшейся в различных операциях, получается остаток в виде королька золота или серебра; отсюда делался вывод, что ртуть превращается в благородные металлы и что она даже есть не что иное, как жидкое серебро, которому следует воззвать твердость.

Было известно также, что при прибавлении к меди различных минералов (арсенолита, реальгара, аурипигмента) получают белые и желтые сплавы, подобные серебру и золоту. На этом основании делаются попытки получения благородных металлов путем их «выращивания», а не путем взаимного превращения. Известные из греческого предания процессы *удвоения* и *утроения благородных металлов* упоминаются в сочинениях первых веков нашей эры и особенно в Лейденском папирусе, ставшем доступным благодаря исследованиям Бергло⁶.

В первые века нашего летоисчисления христианство выступило против алхимической практики, рассматривая ее тогда как дело дьявола, но потом кончилось терпимым отношением к ней, тем более что не было недостатка в толкованиях некоторых мест священного писания в том смысле, что алхимиками-де были не только Мириам, сестра Моисея, но также евангелист Иоанн и другие библейские персонажи.

Алхимия, о которой нам сообщают писатели александрийской школы, не представляет собой, однако, собрания рецептов «превращения» неблагородных металлов в благородные или их приготовления путем «выращивания». Опыты описаны на герметическом языке, понятном только посвященным и заимствованном из мистических учений греко-восточного происхождения. Самым важным исследованием считалось, конечно, отыскание философского камня, но только немногие посвященные могли стремиться к его открытию. После того как алхимия примкнула к мистicismу, изменились, естественно, и существовавшие представления. Так возникли различные толкования конституции металлов, поскольку аристотелевская теория четырех стихий была для этого недостаточна. Уже

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД



«Хрисопея Клеопатры» по так называемому манускрипту св. Марка (Библиотека Марка, Венеция). Круг вверху слева содержит магические формулы, внизу справа — установленный на горне алембик с двумя «клювами».

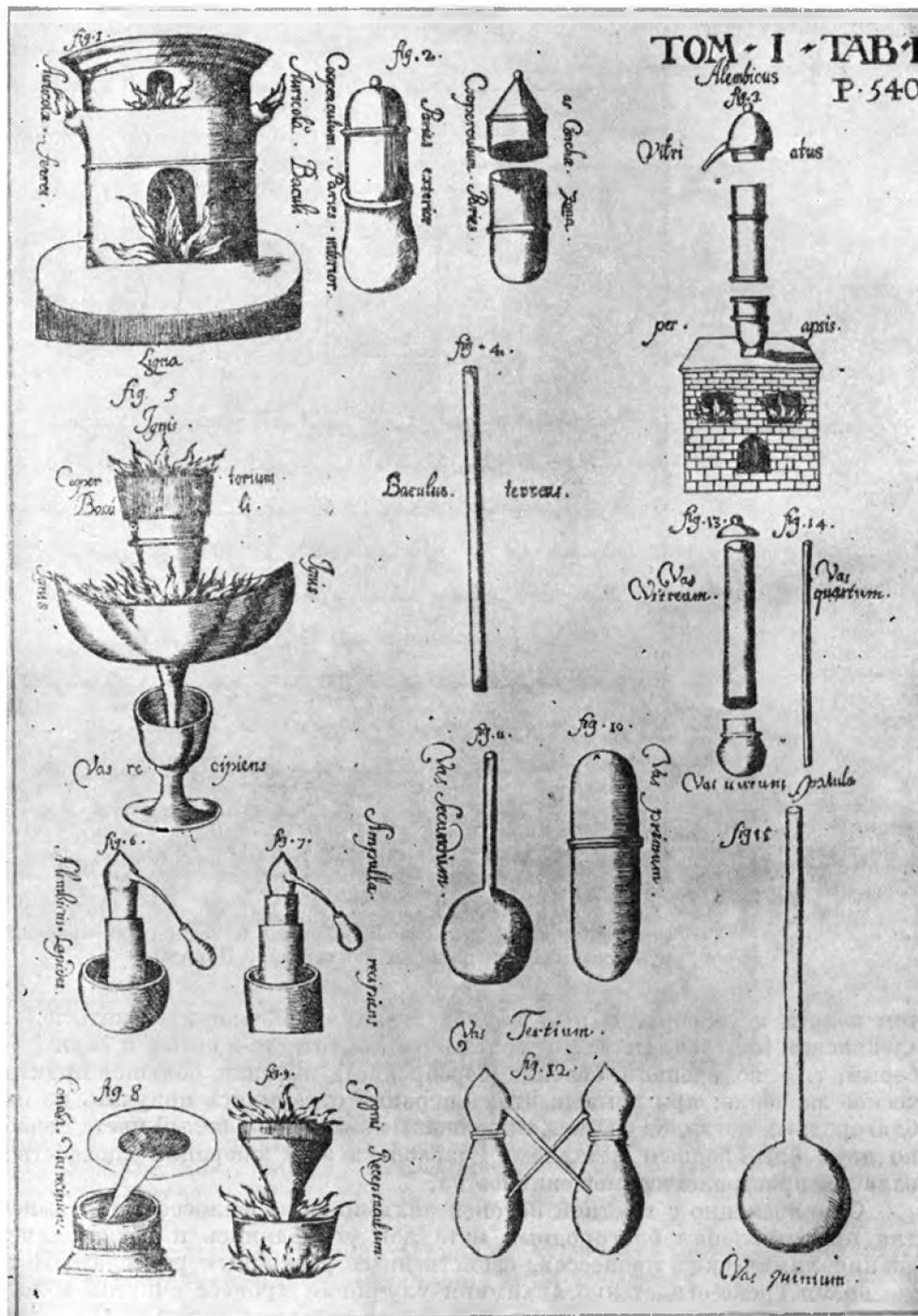
у греко-египетских алхимиков появилась тенденция рассматривать ртуть главной составной частью металлов; затем составной частью металлов стали считать и серу. Ртуть и сера разной чистоты, соединяясь в различных количествах, дают, как считали, начало металлам, в том числе и благородным. Отсюда понятно, что из таких представлений алхимики делали вывод о возможности приготовления благородных металлов. Несколько позже третьей составной частью металлов стали считать и мышьяк; он служил главным образом для приготовления сплавов, обладающих цве-



Сосуды и алембики, изображенные в одной из арабских рукописей (Национальная библиотека, Париж).

том золота и серебра. В этот период возникли операции «ксантосис» и «лейкосис» [от греч. ξανθός — золотистый, золотисто-желтый и λευκός — белый, т. е. золочение и белиение (серебрение)], имевшие большое практическое значение; при помощи этих операций стремились получать из неблагородных металлов сплавы, окрашенные в желтый и белый цвета подобно двум благородным металлам. Разработка этих операций способствовала распространению мошенничества.

Одновременно с тщетной погоней алхимиков за философским камнем для приготовления благородных металлов углублялись и расширялись знания химических процессов, свойственных различным ремеслам. В то же время греко-египетские алхимики улучшили процесс очистки золота путем купеляции (нагревая богатую золотом руду со свинцом и селитрой) и стали применять амальгаму золота для позолоты. Выделение серебра путем сплавления руды со свинцом было широко распространено, как о том свидетельствует Плиний и некоторые александрийские писатели. Все это имело своей целью выделение из руд и сплавов большего количе-



Рисунки различных химических приборов, приведенные в качестве иллюстраций в книге Гебера «Об изучении вещей»; воспроизведены в «Любопытной химической библиотеке» Ж. Ж. Манже (Женева, 1702).

ства благородных металлов. Получила развитие и металлургия обыкновенных металлов. Ртуть широко применялась для извлечения золота и серебра; был известен процесс извлечения самой ртути из киновари путем перегонки и из каломели путем перегонки с известью⁷. Египетские алхимики не были, однако, знакомы с другими металлами в чистом виде, кроме тех семи, которые уже упоминались. Таким образом, вызывает сомнение, могли ли они отличить цинк от других металлов; то же самое можно сказать о висмуте и сурьме. Усовершенствования имели место также в керамическом ремесле и в приготовлении стекла. В этот период изготовлялась посуда из обожженной глины, причем ее покрывали глазурью, изготовлявшейся из соединений свинца и олова. Из красящих веществ были известны индиго, марена, орсейль^{7а}, кошениль, пурпур и другие; в качестве протравы стали применяться квасцы.

Египетские алхимики открыли нашатырь, который частично добывали как природный продукт в оазисе Аммона, частично получали из мочи и испражнений верблюдов и других животных.

3. АРАБСКАЯ АЛХИМИЯ

Завоевав Египет в VII в., арабы не только усвоили греко-восточную культуру, сохранявшуюся в течение веков александрийской школой, но приобрели также научно-практические познания, которые передали Западу после вторжения в Испанию и Италию. Согласно Бертло, алхимические представления перешли к арабам от сирийских врачей; несториане⁸ и сабии⁹ играли значительную роль в передаче этой культуры торговому народу. В качестве ассимиляторов выступали различные арабские ученые, из которых самым известным был медик и алхимик Гебер, объединивший в себе, по преданию, всю химическую науку своего времени. Гебер (его настоящее имя было Джебир или Джафар) жил в IX—X вв.; о его жизни известно немного¹⁰; некоторые даже склонны считать его мифическим персонажем, другие полагают, что Гебера путают с другим алхимиком, его учеником, по имени Шебир.

Однако остается фактом, что под именем Гебера до нас дошли различные сочинения, одни из них на арабском, другие на латинском языке. Бертло¹¹ отличает среди упомянутых сочинений работы, которые действительно должны быть приписаны арабскому алхимику, от работ сомнительного происхождения. Последние — латинские сочинения, которые появились несколько столетий спустя после смерти Гебера; так, недостоверны книги «Итог совершенства магистерия» (эта книга составлена, вероятно, в XIV в.), «Об изыскании истины» и «Об изыскании совершенства металлов»¹², которые ныне приписываются одному или нескольким псевдо-Геберам. В арабских сочинениях, считающихся по справедливости сочинениями Гебера, не проявляется глубоких и широких химических познаний и даже ссылки на греко-египетских алхимиков александрийского периода делаются без особой оригинальности.

Различные арабские медики вслед за Гебером считаются алхимиками и между ними Разес, или Абу-ар-Рази, веривший в превращение металлов¹³, Авензоар, Абуказес и Авиценна, или Ибн-Сина¹⁴. Аверроес (Ибн Рошд), известный главным образом своеобразным толкованием представлений Аристотеля (которое поддерживалось в Падуанском университете и дало начало спорам, знаменитым в истории философии), также считается последователем Гебера, но в истории химии он занимает скромное место.

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

Заслуживает внимания сочинение персидского медика Миваффака или Абу Мансура «Трактат об основах фармакологии», написанное в конце X в. (вероятно, в 975 г.) и перепечатанное с комментариями в Германии в начале этого века¹⁵. Это сочинение важно и как источник сведений о химических знаниях того времени.

Конечно, сведения, которые можно почерпнуть из труда Абу Мансура, относятся главным образом к искусству врачевания, с успехом культивировавшемуся арабами. Арабские медики придерживались предписаний Галена, способствуя разработке способов приготовления препаратов, представляющих собой экстрактивные вещества растительного происхождения (для этого, по всей вероятности, использовались простейшие способы перегонки, позволявшие получать эфирные масла и дистиллированную воду). Приготавливались также и химические соединения: *ртутный эфиоп* [черная HgS], киноварь и сулема для лечения кожных заболеваний; сульфат меди для лечения глазных болезней; натуральная сода, или *natrum*, который отличали от *Qualja*, или *Qualjem*, извлекаемого из золы растений; щелочи, получаемые из карбонатов при действии извести; квасцы, употреблявшиеся как вяжущее и кровоостанавливающее средство; натуральная бура; *нашатырь*, применявшийся как лекарство под названием *нушадир*, и, наконец, окись и сульфат цинка, причем последние арабские врачи употребляли при лечении глазных болезней. Вопреки традиционному мнению арабы были знакомы с окисью цинка, или *философской шерстью* (она, по-видимому, была известна и Диоскориду).

Арабские алхимики ввели в обиход лекарство, так называемое «питьевое золото», которому приписывались выдающиеся лечебные свойства, сходное с *панацеей*, или *эликсиром долголетия*. Относительно этого питьевого золота алхимики, в том числе и западные, отзывались весьма фантастично. Так, в 1583 г. алхимик, врач и хирург французского короля Давид де Плани Кампи опубликовал в Париже «Трактат об истинном, непревзойденном, великом и универсальном лекарстве древних, или же о питьевом золоте, несравненной сокровищнице неисчерпаемых богатств», где в семи главах восславил целебные свойства питьевого золота, которому чуть ли не приписывались особенности философского камня; ссылаясь прежде всего на библейское предание и представление о квинтэссенции, автор стремился распознать великий эликсир в мировом духе, усматривая в золоте — металле, не поддающемся порче, — символ универсального духа, считая его «светочем, придающим душу материи». «Золото есть вся природа, — писал он, — золото — семя всей земли». Согласно представлениям автора, в состав металлов наряду с ртутью и серой входит также и соль.

В Сицилии традиции арабской алхимии сохранялись длительное время, как это видно из труда Джачинто Гримальди «Об алхимии; сочинение, которое вместе с основами полезной философии трактует о реализме, трудности и благородстве этой науки и о способе исследования состава алхимического золота» (Палермо, 1645).

Абу Мансур указывает также на применение в медицине органических веществ — тростникового сахара и некоторых растительных кислот, таких, как танин.

В области металлургии известных металлов арабы не сделали значительных открытий; что же касается теоретических представлений о металлах, то они принимали теорию греко-египетских алхимиков, которые считали составными частями металлов ртуть и серу.

В латинских сочинениях, приписываемых Геберу, эта теория металлов излагается довольно подробно (под трансмутацией металлов понимается их очистка). Более чистым металлом считается тот, который содержит больше ртути, а менее чистым тот, который содержит больше серы (при этом имеются в виду не природная ртуть и сера, а две отвлеченные составные части, обуславливающие характерные свойства металлов). Считалось, что более прочные, блестящие и ковкие металлы содержат больше ртути, а металлы, легче подвергающиеся изменению, содержат больше серы. Полагали, что ртуть, получаемая из руд, изменяющаяся на огне и летучая, также содержит ту же серу.

Чтобы осуществить превращение одного металла в другой, необходимо было, согласно этой теории, иметь некое «лекарство»: истинное лекарство, которое вызывает превращение неблагородных металлов в благородные, — это философский камень, или великий эликсир, или «магистерий»¹⁶. Малый эликсир наделялся способностью превращать неблагородные металлы в серебро. Рецепты получения этих лекарств, однако, приводились на таком языке, что непосвященные ничего не могли понять.

Эта кратко изложенная теория металлов, которую приписывают Геберу, у западных алхимиков претерпела затем различные изменения и была дополнена.

Арабские алхимики имеют большую заслугу в создании первой рациональной фармации, в обучении правилам приготовления лекарственных веществ и в составлении их списка в соответствии с учением Галена и различных арабских врачей, которые разделяли традиции античной медицинской школы. Арабская алхимия поэтому представляет большой интерес для истории фармации¹⁷.

Атомистика у арабов. С греческой атомистикой народы Запада познакомились частично благодаря арабской философии. Значение этой философии для истории новых научных доктрин не может быть оценено должным образом, если не принять во внимание обстановку в Западной Европе во время нашествия варваров. «Арабы, — пишет Гумбольдт¹⁸, — семитическая раса; они частично вывели Европу из состояния одичания, в которое она была погружена в течение двух веков в результате нашествия варварских народов. Арабы снова указали на вечные источники греческой философии; они не только помогли сохранить научную культуру, но расширили и открыли новые пути для исследования природы». Мы познакомились с тем, как арабы передали Западу принципы греко-восточной алхимии; следует, однако, проводить различие между химическими сведениями и атомистическими доктринами, пришедшими к нам от арабов.

Не подлежит сомнению, что арабы познакомились с греческой атомистикой через египтян. Бергло¹⁹ доказал, что в Египте долгое время существовала Абдерская школа, которая сохранила, может быть видоизменив, традиции школы Демокрита. С этой школой были связаны Болос из Менде²⁰ и Зосима²¹.

Арабской атомистики придерживались некоторые мусульманские секты; эти секты занимались толкованием Корана и стремились защитить его от нападок таких еретиков, как кадариты, или сторонники свободы воли, и джабариты, или фаталисты, которые выступали против представления об абстрактном боге²².

Арабская атомистика, так же как и греческая, основывалась на предположении, что каждое материальное тело состоит из частиц или неделимых атомов, не имеющих величины, подобно маленьким точкам; только путем их соединения образуются материальные тела. Все атомы идентичны

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

между собой. Говоря о Маймониде (1135—1204), авторе «Путеводителя заблудших»²³, где изложена философия секты мутакалимов, и его утверждении, что «все частицы подобны и равны друг другу и между ними не существует никакого различия», К. Лассвиц²⁴ замечает: «Эта тождественность откровенно отрицательна, потому что атомы сами по себе не обладают абсолютно ничем определенным, что бы могло придать им признаки существования: ни весомостью, ни внешним видом, ни протяженностью... Эта теория отличается, таким образом, от теории Демокрита, сохраняя, впрочем, с ней внешнее сходство. Атомы Калама — это чистые вещества; их величины и свойства суть случайности, определяемые богом. Поэтому не может быть сходства между атомами. Реальное вещество здесь исчезает, и материализм теряет твердую основу, приобретенную от греческих физиков». Между атомами имеется пустота.

С распространением алхимии на Западе арабская атомистика стала получать туманное метафизическое толкование²⁵.

Атомистика в средние века. Об атомистике можно найти сведения и в работах авторов из стран, принявших христианство. Напомним о Лактанции²⁶ (около 250—330) «О жизни божией, к Донату», Августине (354—430) «Письмо к Диоскуру» и «Письмо к Небридию», Исидоре Севильском (около 570—636) «Этимология», Беде Достопочтенном (637—735) «О природе вещей», «О делении времени» и т. д. Кроме того, неоплатоник Скот Эриугена (810—880) в своей книге «О разделении природы» также упоминает об атомистике.

Содержащиеся в этих книгах неясные намеки, хотя и не имеют значения для атомистического учения, тем не менее показывают, что греко-восточные представления прослеживаются в произведениях писателей, не находившихся под влиянием арабской культуры.

4. ЗАПАДНАЯ АЛХИМИЯ

Уже говорилось, что, кроме греческой философской культуры, арабы передали Западу научно-практические знания и среди них алхимию, которая быстро распространилась в широком кругу искателей философского камня и способствовала расширению знаний о соединениях и препаратах, необходимых в первую очередь для медицины.

В распространении алхимии на Западе известную роль сыграл обмен с Востоком, причем некоторые византийские ученые передавали то, что сохранялось в традиции греческой культуры. Этот обмен в последующие столетия становится более очевидным в области литературы и античной философской мысли (в первую очередь неоплатонизма), но он имеет значение также и для медицины, физики и алхимии.

Алхимия находилась в этот период под покровительством астрологии и поэтому приобрела характер тайной науки. Политические условия, сложившиеся в средневековой Европе, и соперничество многочисленных дворов благоприятствовали поискам философского камня. Испания, Италия, Франция, Германия и Англия — вот страны, где западная алхимия получила распространение. Это были бескорыстные поиски, предпринимаемые честными приверженцами алхимии, убежденными в возможности найти путем химических операций философский камень. Но наряду с ними действовали и шарлатаны, использовавшие алхимию для собственной наживы или для наживы какого-нибудь не очень добросовестного властителя.

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

В период с IX до XVI в., т. е. в течение полутысячелетия, западная алхимия дала много крупных мыслителей, оставивших глубокий след в истории культуры, убежденных в том, что алхимики ищут истину. Наряду с ними известно не меньшее число лиц, хотя и не достигших самых высоких вершин отвлеченного мышления, но также отличавшихся честностью своих намерений. К сожалению, в этот период было и немалое число алхимиков-обманщиков, известных чаще всего в качестве фальсификаторов металлов.

Из числа выдающихся личностей этого периода укажем на Раймунда Луллия, Арнальдо да Вилланова, Альберта Великого, Фра Бонаventura, Роджера Бэкона и Василия Валентина; из убежденных приверженцев алхимии и добросовестных исследователей должны быть упомянуты Фома Аквинский, Бернгард Тревизан, Никола Фламель, Венсан де Бовэ, Исаак Голландец, Джон Рипли и Джироламо Кардано.

Было бы небезынтересно остановиться на деятельности алхимиков, занимавшихся обманом и особенно в нем преуспевших²⁷. Уже во времена Данте алхимики в Италии приобрели дурную славу; об этом можно судить по тому, что в первой части «Божественной комедии» появляются два фальсификатора металлов — Капоккьо да Съена и Гриффолино да Ареццо²⁸. Из такого рода артистов алхимического обмана наиболее замечательна фигура Джузеппе Бальсамо²⁹, а сколько ему подобных подвизалось при различных европейских дворах в тот период!

Мы ограничимся, однако, очерком деятельности самых выдающихся алхимиков, т. е. тех, кто оставил след в истории химии какими-либо открытиями. Некоторые биографические подробности могут оказаться полезными для лучшего уяснения вопроса.

Р а й м у н д Л у л л и й (1236—1315) — испанский теолог и грамматик XIII в., известный как «просвещеннейший учитель» вследствие своей широкой образованности (укажем, между прочим, на его мнемотехнику или луллиево искусство³⁰); ему приписывается и деятельность в области алхимии. Он верил в превращение металлов и много занимался проблемой философского камня, чем навлек на себя гнев церковнослужителей. Считают, что им написаны различные сочинения по алхимии, в том числе «Завещание, излагающее в двух книгах всеобщее химическое искусство», «Опыты», «Сокращенное послание о камне»; «Добавление к завещанию или сокращение»; «Последнее завещание»³¹ и другие. По-видимому, он считал, что все тела состоят из ртути и серы³². Ему принадлежит фраза: «Если бы море состояло из ртути, я превратил бы его в золото». О том, как, по его мнению, это можно было бы сделать, он в своем «Завещании» пишет: «Возьми кусочек этого драгоценного медикамента величиной с боб. Брось его на тысячу унций ртути — последняя превратится в красный порошок. Прибавь унцию этого порошка к тысяче унций ртути — и она также превратится в красный порошок. Если из этого порошка взять одну унцию и бросить на тысячу унций ртути — все превратится в медикамент. Брось унцию этого медикамента на новую тысячу унций ртути — и она также превратится в медикамент. Брось унцию этого нового медикамента еще на тысячу унций ртути — и она вся превратится в золото, которое лучше рудничного»³³.

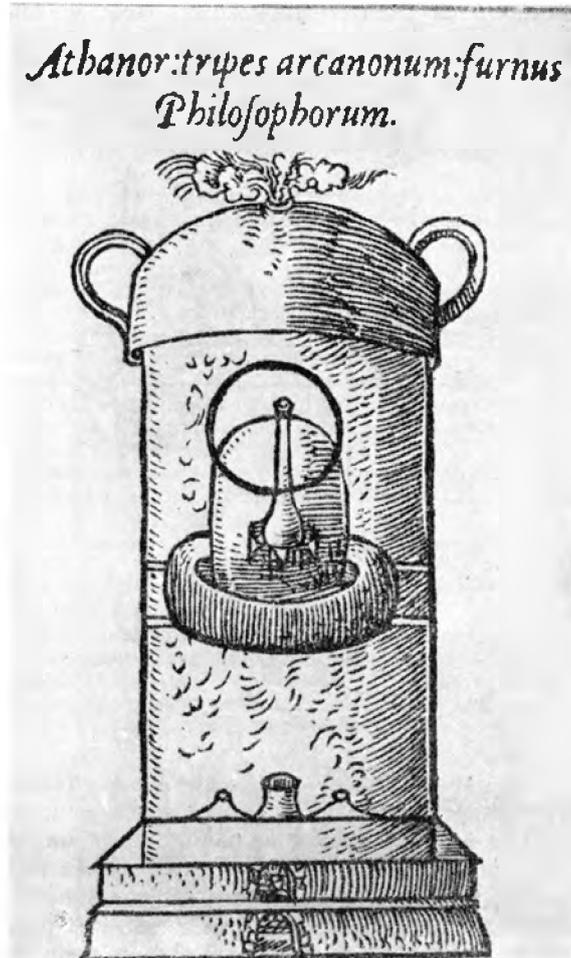
Луллию приписывают следующее определение алхимии: «Алхимия — весьма необходимая божественная часть тайной небесной натуральной философии, составляющая и образующая единую, не всем известную науку и искусство, которые учат чистить и очищать потерявшие ценность драгоценные камни и придавать присущие им свойства, восстанавливать немощные и больные человеческие тела и приводить их в должное состояние и в наилучшее здоровье и даже превращать все металлы в настоящее серебро, а затем в настоящее золото посредством единого всеобщего медикамента, к которому сводятся и были сведены все частные лекарства»³⁴.

Луллий, вероятно, участвовал в составлении некоторых латинских текстов, благодаря которым прославился Гебер.

А р н а л ь д о д а В и л л а н о в а (1250—1313?). Ученый и алхимик, происхождения которого не выяснено, вступил в орден цистерцианцев³⁵, занимался медициной в Ферраре, Болонье, Риме, Неаполе и Барселоне; был также некоторое время при дворе Фредерика II в Сицилии и у папы Климента V в Авиньоне; погиб во время



Альберт Великий в своей рабочей комнате. Фреска Томмазо да Модена (Тревизо, св. Никколо, зал капитула).



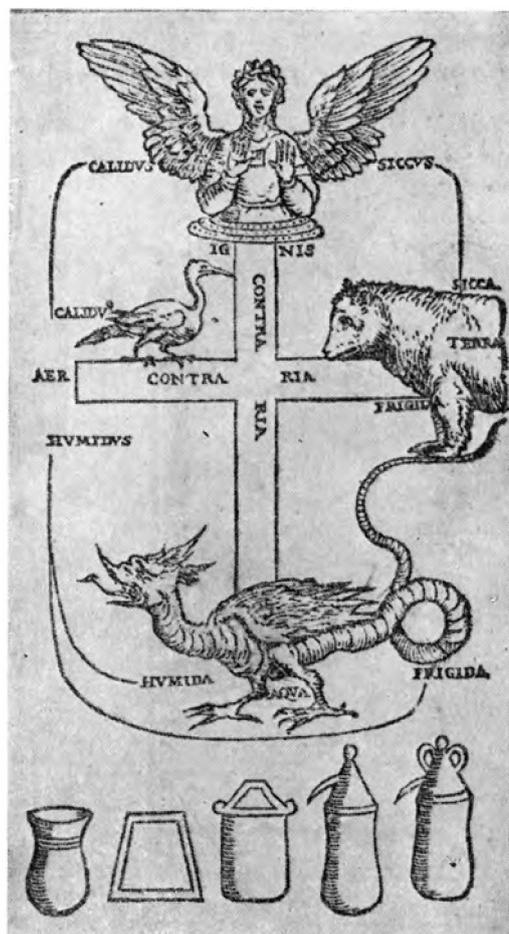
Печь для продолжительного нагревания (атанор). Гравюра из книги «О тайнах природы» Р. Луллия (Кельн, 1567).

кораблекрушения в 1313 или 1319 г. Арнальдо да Вилланова ³⁶ приписываются различные сочинения, из которых главные: «О винах», «О ядах», «О дозах териака», «Розарий философов» ³⁷.

Как и Луллий, он писал рецепты, относящиеся к философскому камню. Гёффер приводит следующее определение философского камня ³⁸: «Скажу тебе [сын мой], что такое философский камень. Солнце, луна, агат суть камни. Но наши камни мертвы под землей. Сами по себе они не действуют. Настоящее золото или серебро можно получить только при участии человека. Наш философский камень — натуральный: [прежде всего] он действует, как природа; [затем] Гермес, отец философов, которому только одному надо верить, назвал его натуральным; [наконец], материя, из которой он состоит, встречается в природе. Все то, что находится вокруг лунного диска, содержит четыре элемента. Наш камень состоит из тех же самых элементов, из которых одни сухие и холодные, другие влажные и горячие. Вспомни, что имеется семь планет. Ртуть холодна и влажна благодаря луне, она горяча и суха благодаря солнцу. Поэтому она обладает природой воды, земли, воздуха и огня. Будь внимателен [сын мой], прислушивайся к словам философов и ты полностью овладеешь тайной искусства (et habebis totum magisterium)».

Альберт Великий (1193—1280). Родился в Большштедте, учился в Павии, Падуе и Болонье. Доминиканский монах, в 1260 г. стал епископом Регенбургским; умер в Кельне. Один из самых выдающихся представителей схоластики ³⁹, был учителем Фомы Аквинского. Альберт Великий был убежденным алхимиком, хотя как экспериментатор не внес никакого оригинального вклада в химию. Его самые важные сочинения: «Об алхимии», «О металлах и минералах», «О растениях» ^{40,41}.

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД



Алхимические символы и сосуды из книги «Драгоценная жемчужина» Якуса Лациния Калабрского (Венеция, 1546).

Увлечение Альберта Великого алхимией передалось его ученику Фоме Аквинскому (1225—1274), который, по свидетельству современника, утверждал: «Если золото и серебро, сделанные алхимиками, не имеют настоящего вида золота и серебра, продавать их и торговать ими несправедливо; прежде всего существуют некоторые употребления истинного золота и серебра, согласно их природным качествам, которых не имеет золото, сделанное алхимиками. Но если алхимическим путем приготовлено настоящее золото, то торговать им как золотом не запрещается, потому что ничто не запрещает искусству пользоваться какими-либо естественными источниками и получать естественные результаты и истины, как говорит Августин»⁴².

Бонавентура (1221—1274). Этот монах-францисканец был также алхимиком и увлекался оккультизмом. В своей «Книге, составленной на основе многих опытов», он писал о фармации и медицине: он установил свойство «крепкой водки» (азотной кислоты) растворять серебро, отделяя его от золота. Применял царскую водку и заметил ее способность растворять золото (1270).

Роджер Бэкон (1214—1294). Родился в Илчестере в графстве Сомерсет. Это одна из самых ярких фигур среди ученых Средневековья. За широчайшие познания его звали «удивительным учителем». Интересовался алхимическими проблемами, но не с целью наживы; любознательность к природным явлениям толкала его на изучение различных отраслей техники. Вследствие этого был заподозрен в магии, осужден и долгое время отбывал заключение, хотя и принадлежал к ордену францисканцев. Он изучал свойства селитры, нашел способ приготовления черного пороха (1242) и приобрел разнообразные познания о свойствах многих химических соединений. Его важнейшие сочинения: «Великий труд», «Третий труд», «Зеркало алхимии», «Краткое сообщение о даре бога»⁴³.

По Бэкону, алхимия — «наука о произведении вещей из элементов и о всех неодушевленных предметах, как об элементах и о простых и сложных жидкостях; об обыкновенных и драгоценных камнях и мраморах; о золоте и прочих металлах; о серах, солях и купоросах; о лазури, сурике и прочих красках; о маслах и горючих битумах и бесконечно многих других вещах, о которых в книгах Аристотеля не упоминается»⁴⁴.

«Великий труд»⁴⁵ — настоящая энциклопедия. Бэкон обладал способностью ориентироваться в различных отраслях культуры и техники, а поэтому личность его представляется на первый взгляд вполне современной. Отсюда происходит переоценка его научных заслуг⁴⁶.

Было бы ошибочным приписывать Бэкону большие заслуги в изучении химии, чем они были в действительности. И нельзя приписывать ему открытие экспериментального метода, не смешивая эмпирических изысканий с рационализмом, свойственным галилеевскому методу.

В а с и л и й В а л е н т и н. Этим именем называют немецкого монаха XV или, вероятнее, XVI в., который, по мнению одних, объединил все химические знания своей эпохи, тогда как другие ставят под сомнение само его существование и, следовательно, подлинность приписываемых ему сочинений. Часть этих сочинений принадлежит псевдо-Василию. В начале XVII в. городской казначей Тельде из Тюрингии⁴⁷ опубликовал сочинения этого знаменитого алхимика. Из них упомянем следующие: «Триумфальная колесница антимония», «О великом камне древних мудрецов», «Трактат об естественных и сверхъестественных предметах [также о первой тинктуре, корне и духе] металлов и минералов», «О микрокосме» [«О микрокосме или малом мире человеческого тела»], «О тайной философии» [«О тайной философии или о таинственном чуде — рождении семи планет»]⁴⁸.

Копп⁴⁹, пытавшийся установить подлинность сочинений Василия, не смог решить эту задачу. Утверждают также, будто в XV в. в Эрфуртском монастыре жил монах по имени Василий, весьма сведущий в алхимической практике. Рукописи его трудов после его смерти были найдены в ящике вместе с порошком золота⁵⁰.

В «Триумфальной колеснице антимония», кроме природного антимонита [трехсернистой сурьмы], описаны окислы сурьмы, пятисернистая сурьма, треххлористая сурьма, минеральный жермес [трехсернистая сурьма с примесями антимоната натрия и сернистого натрия] и т. д. Василий Валентин указал на способ приготовления соляного спирта (соляной кислоты) действием купоросного масла на морскую соль⁵¹.

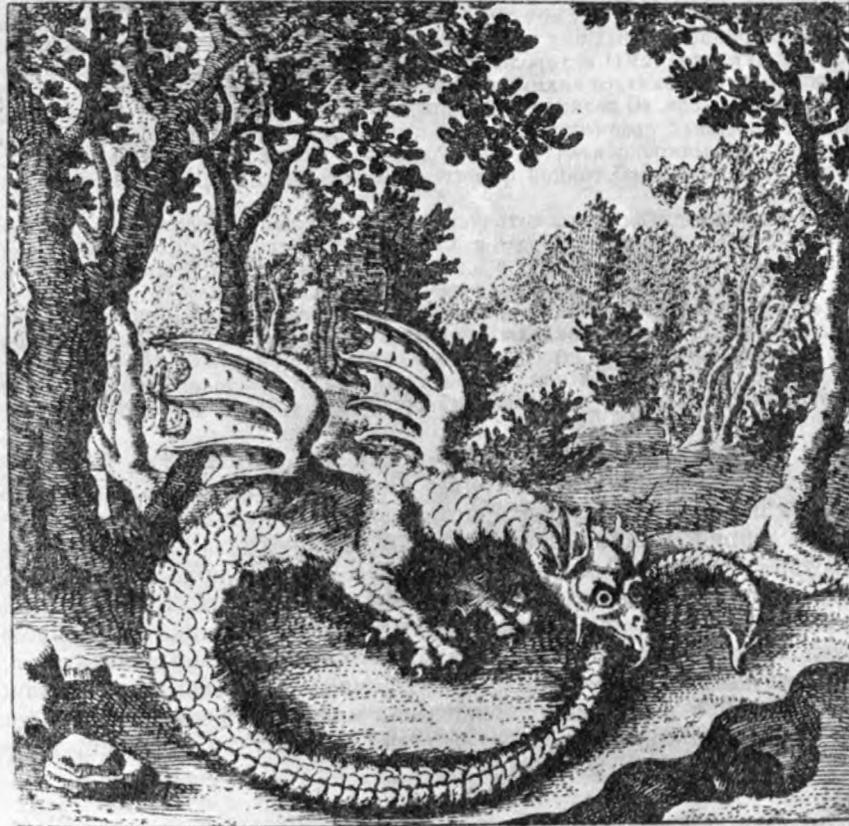
Для западной алхимии, которой мы ради краткости заканчиваем алхимический период, хотя историю его следовало бы подразделить на различные подпериоды, характерно дальнейшее развитие теории состава металлов; теория, приписываемая Геберу и упомянутая на стр. 37, была разработана на Западе псевдо-Гебером в XVI в. и даже позднее и была поддержана многими алхимиками, такими, как Луллий, Бэкон и Арнальдо да Вилланова. И на Западе вера в философский камень побуждала к исследованиям, которые окутывались мистикой и описывались на аллегорическом языке с применением фигур животных (саламандры, дракона, лебеда и т. д.). У некоторых убеждение в магической мощи философского камня было настолько твердым, что они составляли прописи, которые кажутся нам теперь наивными⁵².

5. РЕЗУЛЬТАТЫ, ДОСТИГНУТЫЕ ЗАПАДНОЙ АЛХИМИЕЙ

В XIV в. западные алхимики, считая тщетными поиски философского камня и вернувшись к теории, которая рассматривала ртуть и серу как основные составные части металлов, ввели третью составную часть — «соль». Под солью, однако, подразумевалось, как принял Исаак Голландец, соляное основание металлов, которое должно было дополнить две другие составные части и придать ртути свойство затвердевать и противостоять огню. Неудачи всех предшествующих попыток превращения ртути в золото объяснялись свойствами природной ртути, которая неустойчива

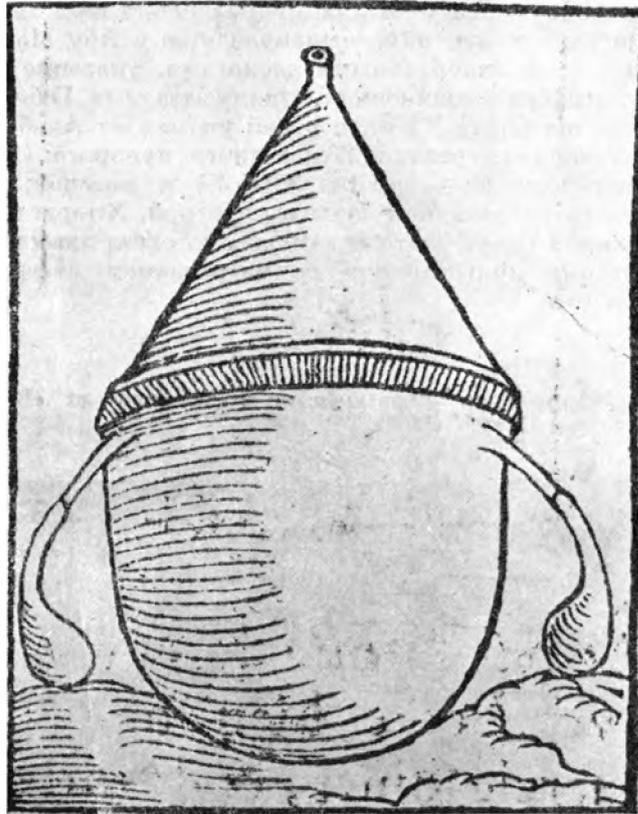
Hoc vere est magnum miraculum & cita fraus,
In venenoso Dracone summam medicinam inesse.

SEXTA FIGURA.



Mercurius recte & chymice præcipitatus vel sublimatus, in
sua propria Aqua resolutus & rursus coa-
gulatus.

Дракон — один из наиболее известных алхимических символов. Иллюстрация к книге «О философском камне» Ламбшпринка, изданной во Франкфурте в 1749 г.



Сосуд для нагревания.
Гравюра из «Эликсира
философов» (Лион, 1557).

по отношению к огню и не затвердевает. Введение этой третьей составной части должно было разрешить проблему превращения. Таким образом, область алхимических поисков расширилась, но их путь все еще был ошибочен, как, впрочем, это и заметил Леонардо да Винчи, который был противником алхимии как искусства, основанного на обмане. В *Codice Atlantico* он ясно заявляет: «Ложные истолкователи природы утверждают, что ртуть есть общее семя всех металлов, но они не учитывают, что природа видоизменяет семена соответственно разнообразию вещей, которые она производит».

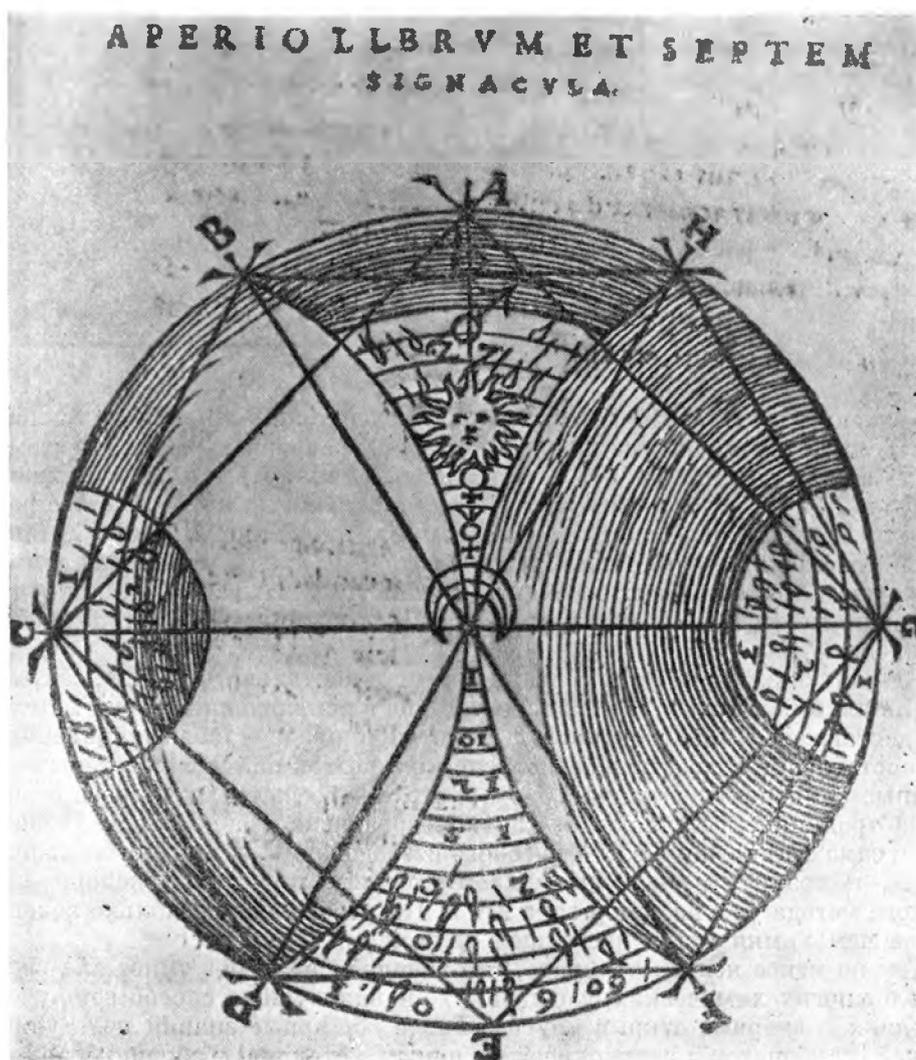
Единственный путь формирования экспериментального метода, открытый для алхимиков этого периода, состоял не в исправлении теории металлов, доставшейся в наследство от алхимиков предшествовавших веков, а в ее оставлении вследствие бесполезности попыток найти гипотетические основные компоненты металлов. Но против такого решения вопроса была и сила традиции, выступающая как консервативная, а не обновляющая сила, и сама организация алхимического исследования, замкнутого в своих рамках, и поэтому неспособная усвоить первые принципы экспериментального метода уже на самой заре XV в. Потребовалось несколько веков, прежде чем химия стала настоящей наукой.

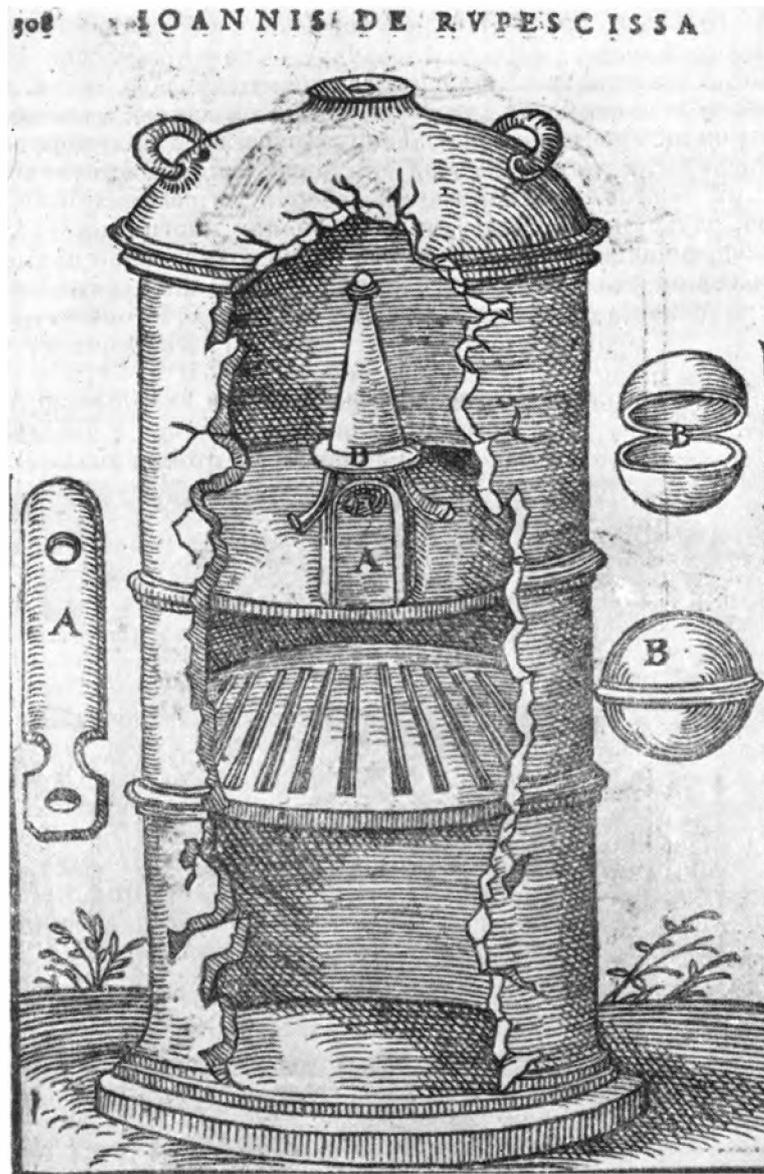
Тем не менее нельзя отрицать, что западная алхимия умножила сведения о многих химических соединениях, найдя лучшие способы получения одних и впервые открыв другие. Более обширные знания нелетучих щелочей [карбонатов и гидроксидов щелочных металлов] у западных алхи-

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

миком обязаны отчетливому разграничению между содой и поташом — разграничению, наметившемуся уже у Абу Мансура. Важно также знакомство с минеральными кислотами, указание на которые можно найти в латинских сочинениях, приписываемых Геберу. Серная кислота была известна после XI в., и о ней упоминает Альберт Великий; эту кислоту получали нагреванием железного купороса (отсюда ее название купоросный спирт — *spiritus vitrioli*) и квасцов; ее научились также получать нагреванием серы с селитрой. Хлористоводородная кислота, или соляной спирт (*spiritus salis*), рано стала известной западным алхимикам, которые приготавливали ее нагреванием смеси морской соли и серной кислоты.

Небесная сфера с различными символами из «Воархадумии» Джованни Агостино Пантео (1602).





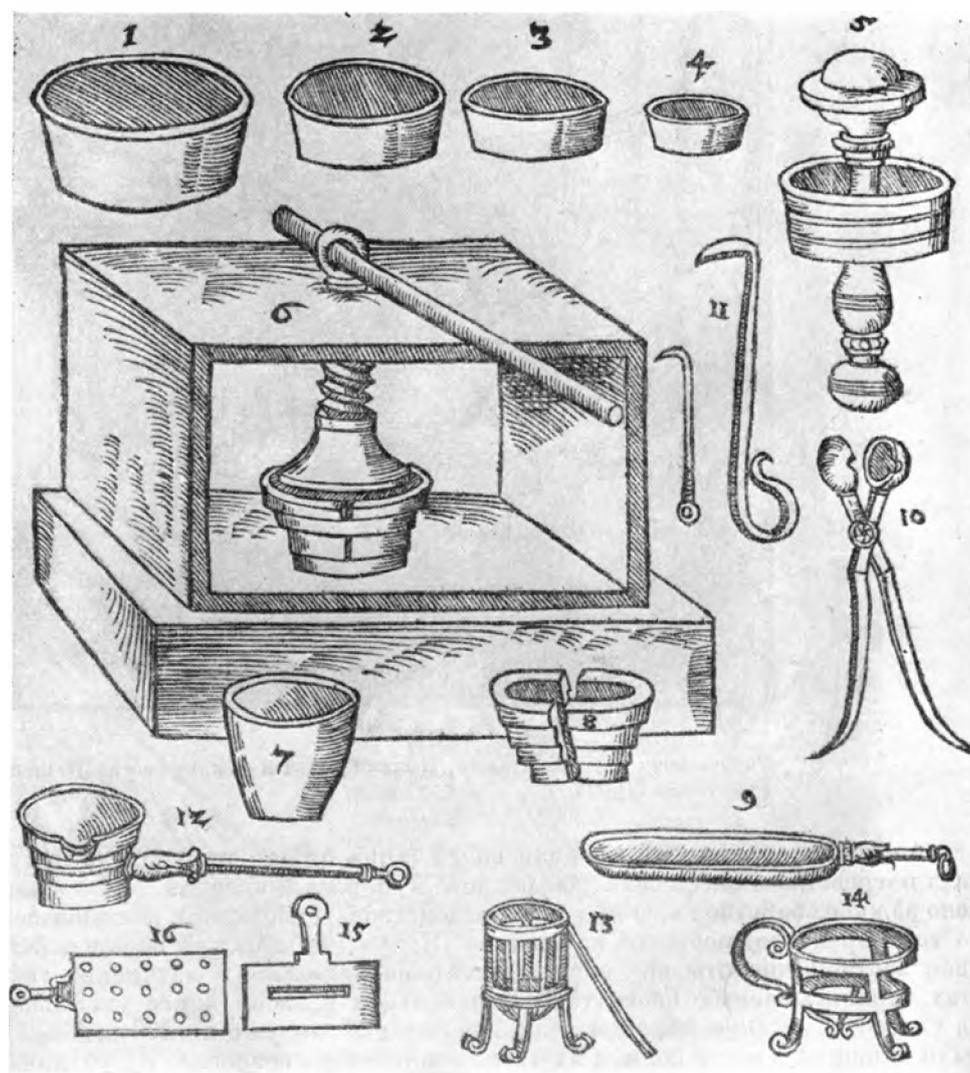
Разрез печи для обжигания. Иллюстрация к «Книге света» Жана де Роктайяда (1602).

Азотная кислота, или крепкая водка (*aqua fortis*), также была получена нагреванием смеси селитры, медного купороса и квасцов. Было замечено важное свойство царской водки воздействовать на золото, считавшееся до тех пор неподдающимся изменению. Получение царской водки действием азотной кислоты на раствор нашатыря изложено в латинских текстах, приписываемых Геберу, но Бонавентура в своей книге указывает на способ получения царской водки, описанный им уже в 1270 г. Также были лучше изучены и соли, а их число значительно возросло. Их различа-

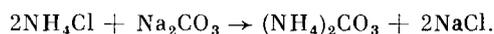
II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

ли главным образом по происхождению; так, хлористый натрий называли морской солью (*sal maris*), селитру — каменной солью (*sal petrae*) и т. д. Была известна также общая реакция получения солей, которая впоследствии очень помогла химическому исследованию, а именно действие кислоты на щелочь и наоборот. Так, селитра была получена действием азотной кислоты на раствор поташа, как о том свидетельствует составитель латинских текстов, приписываемых Геберу. Эта реакция была открыта, вероятно, случайно и ускользала от внимания многих исследователей, но в последующие века алхимического периода ее широко применяли для приготовления различных солей в чистом состоянии, которые также получали при помощи кристаллизации.

Оборудование для пробириого анализа. Рисунки из «Алхимии» А. Либавия (Франкфурт, 1606).



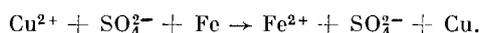
Лучше были изучены также и соли аммония, частично известные греко-египетским и арабским алхимикам. Кроме водного раствора аммиака, известного под названием «летучей щелочи» (alkali volatile), различные соли аммония распознавались по их летучести при нагревании. Карбонат аммония был получен перегонкой разложившейся мочи, но был также найден способ его получения из нашатыря и нелетучей щелочи (реакция между хлористым аммонием и карбонатом натрия):



Кристаллический нитрат серебра был получен выпариванием его раствора, и было также замечено образование осадка хлористого серебра при действии хлористоводородной кислоты на растворы нитрата серебра ($\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$). Кроме того, не ускользнуло от внимания осаждение серебра из азотнокислых растворов медью и ртутью — наблюдение, которое в современную эпоху сыграло свою роль для установления электрохимического ряда напряжений металлов



В связи с этим напомним, что арабским алхимикам с десятого века было известно осаждение меди в виде цементной меди из раствора ее сульфата посредством железа — реакция, которая аналогична предыдущей и которая должна была приобрести значение в современной металлургии меди:

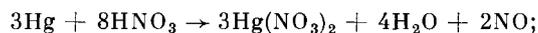


И хотя среди алхимиков долгое время господствовала вера в то, что как серебро, так и медь, осажденные из растворов, сотворены заново, тем не менее эти реакции способствовали прогрессу химии.

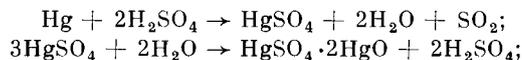
Западные алхимики сделали также важное наблюдение о возможности искусственного получения киновари прямым соединением серы с ртутью ($\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$). Это способствовало более точному описанию соединений ртути, приготовление которых было усовершенствовано: сулема была получена нагреванием смеси ртути, хлористого натрия, квасцов и селитры — метод, сохранившийся в современной фармацевтической промышленности, где вместо ртути применяется ее сульфат



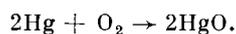
Нитрат ртути был получен действием азотной кислоты на ртуть



основной сульфат ртути (минеральный турпет)⁵³ — действием серной кислоты на ртуть



окись ртути — нагреванием ртути на воздухе

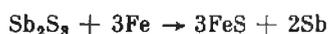


Название *амальгама* для сплава ртути с металлами, и особенно с золотом и серебром, применялось, кажется, Фомой Аквинским, который хотя не занимался алхимической практикой⁵⁴, но под влиянием своего учителя Альберта Великого благосклонно относился к алхимикам и интересовался вопросами алхимии в абстрактном плане, не исключая возможности превращения неблагородных металлов в благородные.

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

Из соединений железа, наиболее тщательно изученных западными алхимиками, следует упомянуть об искусственно полученных окислах; они получили наименования «мертвая голова» (*caput mortuum*)⁵⁵ и «колькотар» (*colcothar*)⁵⁶.

Без сомнения, к этому периоду принадлежит знакомство с цинком как металлом, тогда как его окись, о чем уже говорилось, арабские алхимики применяли под названием *философской шерсти*; то же было с сульфатом цинка. Также и сурьму получали из природной сернистой сурьмы⁵⁷ нагреванием с железом



и признали ее разновидностью металла (*сурьмяный свинец*).

В «Триумфальной колеснице антимония» сурьма не только упоминается как металл, но дается описание ее сплавов со свинцом и оловом, пятисернистой сурьмы, сурьмяного масла [хлористой сурьмы] и основного хлорида сурьмы, немного позднее употреблявшегося в медицине веронским врачом Витторио Альгаротто (XIV в.) под названием «ангельского порошка» (*pulvis Angelicus*), а ныне известного как *альгаротов порошок*. «Незаконнорожденным металлом» считали мышьяк, выделенный в этот период, хотя некоторые из его соединений были давно известны; было замечено также его свойство придавать белый цвет меди, почему он был

Алхимическая лаборатория XVI в. Немецкая гравюра (Кабинет гравюр, Берлин).



назван «лекарством, отбеливающим Венеру (медь)» (*medicina Venereæ dealbans*). Ядовитые свойства его окиси были известны еще с предалхимического периода.

Западные алхимики не внесли значительного усовершенствования в металлургию; они лишь применили то, что было известно арабским алхимикам, к условиям европейских стран и главным образом к переработке руд металлов. К концу X в. и особенно в следующем столетии появляется, однако, несколько сочинений, посвященных металлургии и горному делу; напомним об «Указателе различных искусств» бенедиктинца пресвитера Теофила⁵⁸, жившего во второй половине XI в.

Согласно Э. Мейеру⁵⁹, в XI в. активная разработка рудных месторождений велась в Германии (Гарц, Нассау, Силезия), добыча олова в Рудных горах восходит к 1140 г., в Фрейберге — к 1170 г. и Мансфельде — к 1190 г.

Особого упоминания заслуживают продукты брожения (вино, уксус), поскольку именно в западной алхимии берет начало приготовление чистого спирта перегонкой крепких вин и водки. Перегонные аппараты применялись в Италии с XI в. и быстро нашли распространение в других странах⁶⁰. Вероятно, западные алхимики наблюдали образование диэтилового и азотноэтилового эфиров, обрабатывая алкоголь серной и азотной кислотами, но не имели представления об их природе. В этот период была известна также уксусная кислота в виде крепкого уксуса, полученного перегонкой уксуса; тогда же в качестве лекарства применялся основной ацетат свинца.

Заслугой западных алхимиков является значительное расширение знаний в области практической и прикладной химии. Кроме водяной бани⁶¹, известной в предалхимический период, были созданы аппараты, применяемые при различных операциях, связанных с нагреванием на прямом огне, на песчаной бане, на водяной бане, применяемые при перегонке, выпаривании, фильтровании, кристаллизации, настаивании и возгонке. В латинских сочинениях, приписываемых Геберу⁶², о них говорится весьма подробно.

Так были подготовлены условия для лучшего знакомства с химическими соединениями, их применением в медицине и практической жизни и был прегражден путь к обречению химии на тщетные поиски философского камня.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} Подразумевается библейский рассказ о том, как Саул, сын Кисов, долго не находя пропавших ослиц своего отца, обратился за советом к пророку Самуилу, а тот, по «внушению Иеговы», помазал голову Саула маслом, и он стал первым царем израильским.

^{2*} Ян Страдан (Jean Stradan, 1536—после 1604) — фламандский художник, уроженец Брюгге, учился живописи в Италии.

^{3*} Об алхимиках в быту, литературе и искусстве см. в кн.: J. Read, *The Alchemist in Life, Literature and Art*, London, 1947.

^{4*} Плотин (204—270) — греческий философ, основатель мистического учения неоплатонизма.

^{4а*} См. Б. А. Фролов, «Магическая» семерка, *Природа*, № 5, 1972, стр. 52.

⁵ Ср. M. Berthelot, *Collection des anciens alchimistes grecs* [t. 2, Paris, 1888, p. 75].

⁶ Берглю заслуживает благодарности за исследования по истории химии, изложенные, кроме упомянутой работы, и в других сочинениях; укажем, в частности, на *Les origines de l'alchimie* (Paris, 1885) и его же (с сотрудн.) *Collection des anciens alchimistes grecs* [t. 1—3, Paris, 1887—1888]. Английский перевод Лейденского папируса

ники в странах Востока. Сборник статей, вып. I, Изд. вост. лит., М., 1960, стр. 437.]

¹⁸ Humboldt, Kosmos, II, S. 239.

¹⁹ Berthelot, Les origines de l'Alchimie, Paris, 1885 [p. 127, 147, 250].

^{20*} Болос из Менде (III в. н. э.) — предполагаемый составитель алхимических и астрологических трактатов, приписываемых Демокриту, Пифагору и другим древнегреческим ученым (E. O. v. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin, 1919, S. 328—329).

^{21*} Зосима (III—IV вв. н. э.) — греческий ученый, считающийся одним из основателей алхимии; автор многочисленных сочинений мистико-аллегорического содержания. О нем см. Bugge, Bd. I, S. 1—17.

²² См. Schmölder, Documenta Philosophiae Arabum, Bonn, 1836, и Essai sur les écoles philosophiques chez les Arabes, Paris, 1842; G. Quadri, La filosofia degli Arabi nel suo fiore, Firenze, La Nuova Italia, 1940.

²³ «Doctor perplessarum». Этот текст был опубликован на французском языке Мунком в 3 томах (Париж, 1856—1866) [под заглавием «Guide des égarés»].

²⁴ Lasswitz, Geschichte der Atomistik vom Mittelalter bis Newton, I, Leipzig, Voss, 1890, S. 350.

²⁵ О космогонии у алхимиков см. Vice Magrini, La chimica, 1938, p. 317.

²⁶ Лассвиц в упомянутой работе (см. ссылку 24) собрал все сведения об атомистике, которые можно найти в сочинениях отцов церкви и других средневековых авторов.

²⁷ Об алхимиках-обманщиках имеется обширная общедоступная литература, по большей части романтизированная; укажем некоторые сочинения, содержащие интересные сведения: G. Bugge, Der Alchimist, die Geschichte Leonhard Thurneysers des Goldmachers von Berlin, Berlin, Limpert, 1938; M. Poce, Alchimia e alchimisti. Tredici secoli di follie, Roma, 1930; Baccioni, Dall'alchimica alla chimica, Torino, Bocca, 1906; G. C. Fassa, L'alchimia e gli alchimisti, Milano, Hoepli, 1934. [L. Figuier. L'alchimie et les alchimistes, Paris, 1854.]

²⁸ В песне XXIX, стихи 52—139; см. также замечания Томмазо в комментариях к этой песне. См. недавнюю публикацию «Commedia», изданную Utet. Кроме того, E. Crivelli, Dante e gli alchimisti, Annuario dantesco, 1937. [На русском языке: Данте, Божественная комедия, перев. М. Лозинского, М.—Л., 1950.]

^{29*} Джузеппе Бальсамо (1743—1795) — итальянский авантюрист и шарлатан, известный под именами графа Калиостро, графа Феникса и многими другими. Выдавал себя за современника Иисуса Христа, обладателя жизненного эликсира и философского камня, главу выдуманного им древнеегипетского масонства и т. п. Его похождения не раз изображались в художественной литературе (комедия В. Гете «Великий копт», романы А. Дюма-отца «Жозеф Бальсамо», «Ожерелье королевы» и др.).

^{30*} «Великое искусство» («ars magna») Луллия основывалось на положении, будто общие понятия (universalia) существуют самостоятельно, а потому действительность заключается в комбинации этих понятий друг с другом. С этой целью Луллий придумал механизм, состоящий из подвижных концентрических кругов, разделенных на участки, на которых были написаны названия общих понятий, атрибуты, категории и т. д. Вращение этих кругов давало комбинации понятий и, как полагал Луллий, приводило к открытию истины. В сокращенном виде «Великое искусство» он изложил в 1307 г. под названием «ars brevis» (имеется французский перевод: R. Lulle, L'art bref. Résumé et abrégé du Grand Art. Sine loco et anno). Такой способ отыскания истины остроумно и зло осмеял Дж. Свифт («Путешествия Гулливера», перевод с англ., Л., 1928, стр. 370—374).

^{31*} «Testamentum duobus libris universam artem chymicam complectens»; «Experimenta»; «Epistola accutationis lapidis»; «Codicillus seu Vademecum»; «Testamentum novissimum». Луллий считался автором около 4000 работ, в том числе около 500 алхимических трактатов (они частично перечислены в кн.: N. Lenglet-Dufresnoy, Histoire de la philosophie hermétique, t. 3, Paris, 1744, p. 210—224; см. также J. F. Gmelin, Geschichte der Chemie, Bd. I, Göttingen, 1797, S. 70—83).

³² О Луллии см. F. Strunz, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. 1, Berlin, Verlag Chemie, 1929, S. 52. [См. также J. M. Stillman, The story of alchemy and early chemistry, New York, 1960, p. 290—293. Этот автор, как и многие другие, отрицает подлинность если не всех, то большей части алхимических сочинений Луллия.]

^{33*} Цит. по русскому переводу кн.: Э. Мейер, История химии..., СПб., 1899, стр. 37.

^{34*} Перевод сделан с латинского текста, цитируемого Кошпом по главе I «Заве-

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

опубликован в *Journal of Chemical Education*, 3, 1149 (1926); 4, 979 (1927). См. также J. R. Partington, *A History of Greek Fire and Gunpowder*, London, W. Heffer and sons, 1960. [См. также Б. Н. Меншуткин, Работы М. Бергло по истории химии. В кн.: Очерки по истории знаний, вып. 3, М. Бергло, 1827—1927, Изд. АН СССР, Л., 1927, стр. 132. Весьма критическую оценку исторических исследований и публикаций Бергло дали Э. Липпман, Ж. Сартон и др.; об этом см. в кн.: E. O. Lippmann. *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*, Bd. 1, Berlin, 1919, S. 647; Bd. 2, Berlin, 1931, S. 55; Bd. 3, Weinheim, 1954, S. 43.]

^{7*} Подразумевается получение ртути окислительным обжигом киновари: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$ и перегонкой природной Hg_2Cl_2 (ртутной роговой руды) с известью: $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CaO} \rightarrow 4\text{Hg} + 2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2$.

^{7а*} Растительное темно-фиолетовое красящее вещество, получаемое из некоторых лишайников.

^{8*} Несториане — последователи константинопольского патриарха Нестория (V в. н. э.). Учение Нестория, осужденное в 431 г. как ересь, распространилось в Сирии, Месопотамии, Египте, затем в Персии и Ираке.

^{9*} Сабии — последователи сабеизма — религиозного культа, основанного на поклонении небесным светилам. Он был распространен в Ассирии и Вавилоне, затем в Аравии, Сирии и других странах; просуществовал до XI в. н. э.

¹⁰ См. E. Darmstaedter, *Die Alchemie des Geber*, Berlin, Springer, 1922; J. Ruska, *Das Buch der Grossen Chemiker von Bugge*, Bd. 1, Berlin, Verlag Chemie, 1929, S. 18; см. также E. J. Holmyard, *Алхимия в средневековом исламе*, *Endeavour*, 14, 117 (1955); M. Levey, *Chemistry and chemical Technology in ancient Mesopotamia*, Amsterdam, Elsevier Publ., 1959. [M. Levey, *Arabic chemists*. В кн.: *Great Chemists*, edited by E. Farber, New York — London, 1961, p. 13—38 (Джабир, Аль-Кинди, Аль-Рази, Авиценна).]

¹¹ См. его же *Archéologie et histoire des Sciences*, Paris, 1906.

^{12*} *Summa perfectionis magisterii* (о термине «магистерий» см. примечание 16*). *De investigatione veritatis, De investigatione perfectionis metallorum*. Эти трактаты имеются в переводе на немецкий язык Э. Дармштедтера (см. примечание 10).

¹³ «Книгу тайны тайн» Рази перевел на немецкий язык и прокомментировал Ю. Руска (J. Ruska) в *Quellen und Studien zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin*, Bd. VI, Berlin, 1937. [В действительности же Руска опубликовал под этим заголовком перевод более раннего трактата Ар-Рази — «Книги тайн». Рукопись «Книги тайны тайн» обнаружил, перевел и опубликовал советский востоковед У. И. Каримов (У. И. Каримов, *Неизвестное сочинение Ар-Рази «Книга тайны тайн»*, Ташкент, Изд. АН Узб. ССР, 1957).]

^{14*} Абу Али ал-Хусейн ибн Абдаллах ибн-ал-Хасан ибн Али ибн Сина (980—1037) по национальности таджик, родился в селении Афшана (ныне Бухарской области, Узбекской ССР). Знаменитый врач, автор книги «Канон врачебной науки» (около 1020 г.), в которой дал сводку медицинских и химико-фармацевтических знаний того времени, пользовавшейся широким распространением с XII по XVII в. Был противником алхимии и астрологии. См. Б. Д. Петров, Ибн Сина — творец «Канона» в кн.: Абу Али Ибн Сина, *Канон врачебной науки*, книга I. Изд. АН Узб. ССР, Ташкент, 1954, стр. XI—LXI. См. также *Материалы научной сессии Академии наук Узбекской ССР*, посвященной 1000-летию юбилею Ибн Сины, Ташкент, 1953.

¹⁵ См. E. O. v. Lippmann, *Zeit. angew. Chem.*, 1901, S. 640.

^{16*} От лат. *magister* — начальник, учитель, руководитель. Первоначально словом *magisterium* обозначали соответствующие должности. Однако алхимики называли магистерием: 1) искусство превращать неблагородные металлы в благородные, 2) самый процесс превращения и 3) необходимый для его осуществления препарат, т. е. философский камень. Ятрохимики (Парацельс, Либавий) называли магистериями лекарства, обладающие особой целебной силой, приготовление которых требовало больших знаний и мастерства. В XVIII в. магистерием было принято называть всякий порошкообразный препарат, получаемый путем осаждения; например, основной нитрат висмута, приготовленный гидролизом $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, носил до сравнительно недавнего времени название висмутовый магистерий. Гебер применял термин «магистерий» только в его алхимическом понимании.

¹⁷ См. M. Bouvet, *La pharmacie dans l'antiquité*, Paris, 1940; G. Conci, *Pagine di storia della farmacia*, Milano, 1934; L. Ruetter De Rosemond, *Histoire de la Pharmacie à travers les âges*, Paris, 1913; H. Shelenz, *Geschichte der Pharmazie*, Berlin, 1904. См. также Ю. С. Мусабеков, *Химия у арабов и ее истоки. Из истории науки и тех-*

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

щания» Луллия. (H. Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie, Drittes Stück, Braunschweig, 1875, S. 105, Anm. 165.)

^{35*} Цистерцианцы — члены монашеского ордена, названного по французской деревне Сито (Cîteaux, лат. Cistercium), где в 1098 г. был основан монастырь, в котором этот орден возник.

³⁶ Об Арнальдо да Вилланова см. *Benedicenti, Malati medici e farmacisti*, Milano, 1924, p. 429; G. Carbonelli, *Sulle fonti storiche della chimica e dell'alchimica in Italia*, Roma, 1925.

^{37*} «De vinis», «De venenis», «De theriacalibus dosis», «Rosarius philosophorum». Териак (от греч. τὰ θηριακά φάρμακα — средства от укуса ядовитых животных, производия) — сложная лекарственная смесь, содержащая около 100 ингредиентов; в древности и в средние века применялась сообразно этимологии своего названия.

³⁸ F. Hoefel, *Histoire de la chimie*, t. I, Paris, 1866, p. 410—411. [Слова, имеющиеся во французском тексте, но пропущенные в итальянском переводе, взяты в квадратные скобки.]

^{39*} В 1933 г. канонизирован католической церковью.

^{40*} «De Alchymia», «De rebus metallicis et mineralibus», «De vegetalibus».

⁴¹ См. F. Strunz, A. Magnus, Leipzig, 1926 и *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 32.

⁴² Цитируется по Томмазо, глава «Фальсификаторы», добавленная в комментариях к «Божественной комедии» Данте Алигиери.

^{42a*} *Fra Bonaventura, Liber compositillae multorum experientorum.*

^{43*} *Opus majus, Opus tertium, Speculum alchemiae, Breve breviarum de dono Dei.*

^{44*} «[Scientia, quae est] de rerum generatione ex elementis et de omnibus rebus inanimatis; ut de elementis et de humoribus simplicibus et compositis; de lapidibus communibus, gemmis marmoribus; de auro et coeteris metallis; de sulphuribus et salibus et atramentis; de azurio et minio et coeteris coloribus; de oleis et bituminibus ardentibus et aliis infinitis de quibus nihil habemus in libris Aristotelis». Это определение, цитируемое Коппом (H. Kopp, Beiträge..., drittes Stück, S. 98), интересно тем, что Бэкон называет алхимию наукой (scientia) и делит ее на умозрительную (speculativa), т. е. теоретическую, и практическую (practica). Приведенное выше определение относится к умозрительной алхимии.

⁴⁵ Опубликован J. H. Bridges (London, 1900) с критической биографией Бэкона.

⁴⁶ О химии и экспериментальных науках см. обстоятельное исследование: I. Guareschi, R. Bacone, *il metode sperimentale e Galilei*, Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino, 1915. Кроме того, F. Strunz, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 42.

^{47*} Копп сообщает, что Иоганн Тёльде был городским казначеем (Rathskämmerer) и одним из совладельцев солеварни в Франкенгаузене в Тюрингии (H. Kopp, *Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit*, Bd. 1, Heidelberg, 1886, S. 29).

^{48*} «Cursus triumphalis Antimonii» [«Triumph-Wagen des Antimonii»]; «De magno lapide sapientum» [«Von dem grossen Stein der Uhr-alten Weisen»]; «Tractatus de rebus naturalibus et supernaturalibus metallorum et mineralium» [«Von der natürlichen und übernatürlichen Dingen, auch von der ersten Tinctur, Wurzel und Geist der Metallen und Mineralien»]; «De microcosmo» [«De microcosmo oder von der kleiner Welt des menschlichen Leibes»]; «De occulta philosophia» [«De occulta philosophia oder von der heimlichen Wunder-Geburt der sieben Planeten»]. В квадратных скобках даны (по трехтомнику Basilio Valentini *Chymische Schriften*, T. 1—3, 6 Edition, Leipzig, 1769) заглавия сочинений Василия Валентина на немецком языке, на котором они были опубликованы впервые в 1599—1602 гг. Список сочинений Василия Валентина см. J. R. Partington, *A history of chemistry*. Vol. 2, London, 1961, p. 190—195.

⁴⁹ H. Kopp, *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, III, S. 110.

⁵⁰ См. *Benedicenti*, op. cit., p. 477; F. Fritz, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 125. [Автор сочинений, опубликованных под именем Василия Валентина, до настоящего времени не установлен. Критический анализ их приводит к заключению, что они были написаны разными лицами и не ранее второй половины XVI в. См. Partington, цит. соч., стр. 183—203.]

^{51*} То есть действием серной кислоты на хлористый натрий. Эта реакция описана в середине XVII в. Глаубером. Василий Валентин, подвергая перегонке смесь железного купороса с поваренной солью, получил жидкость, свойства которой, изложенные им (Basilii Valentini, *Chymische Schriften*, Bd. I, S. 396—398), позволяют считать, что это была соляная кислота.

II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

⁵² О простодушном алхимике XV в. Бернарде Тревизане см. интересную книгу В. Jaffe, *La conquista della materia. Dall'alchimica alla radioattività artificielle*, перевод Факини, Milano, Mondatori, 1937. Сочинение Тревизана «О химическом чуде, которое называют философским камнем» (*De Chymico miraculo, quod Lapidem Philosophiae appellant*), Basileae, 1583) показательны в этом отношении.

^{53*} *Turbitto minerale* (итал.), *turpethum minerale* (позднелат.). По своему действию на организм этот препарат подобен растению *Pomea turpethum*. R. Вг. семейства *Convolvulaceae* (вьюнковых), которое по-арабски называется турпит или турбуд [Абу Али Ибн Сина (Авиценна), *Канон врачебной науки*, кн. 2, Ташкент, 1956, стр. 621]; применялось как рвотное и слабительное.

^{54*} Алхимические трактаты, опубликованные под именем Фомы Аквинского, обычно считаются подложными. О противоположной точке зрения см. предисловие к переводу его двух алхимических трактатов в кн.: *Saint Thomas d'Aquin, Traité sur la pierre philosophale*, Paris, 1898, p. 7—36.

^{55*} Этим названием обозначались все нелетучие остатки после перегонки, в частности окись железа, получаемая после прокаливания железного купороса.

^{56*} Колькотар — коричнево-красный остаток от прокаливания железного купороса, состоящий из окиси железа. Название дано Парацельсом.

^{57*} Называемой сурьмяным блеском, антимонием и антимонитом.

^{58*} Начиная с 1774 г. сочинение Теофила неоднократно печаталось и в латинском подлиннике, и в переводах на западноевропейские языки. Новейшее издание: *Theophilus, The Treatise on divers arts, translated... by J. G. Hawthorne and C. J. Smith*, Chicago, 1963. Трактат состоит из трех книг. В первой излагаются рецепты красок и лаков для живописи, во второй описано искусство стеклоделия и в третьей — плавка и обработка металлов, а также изготовление изделий из золота и серебра с украшениями из черни и эмали. В предисловии Теофил пишет: «если вы прилежно изучите этот трактат, вы найдете здесь все то, чему научились русские в обработке эмалей и разнообразии украшения чернью» (цит. соч., стр. 13).

⁵⁹ *Op. cit.*, S. 50. [См. Э. Мейер, цит. соч., стр. 39.]

⁶⁰ Согласно Бертло (*Ann. chim. phys.* (6), 23, 469 (1891)), перегонка вина для получения спирта практиковалась уже во времена Марка Грека (около VIII в.), в то время как, согласно Липпману (*Chem. Zeitg.*, 1913, S. 1313), нельзя говорить о настоящей перегонке вина ранее XII в.

⁶¹ О водяной бане см. Kopp, *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, I, Braunschweig, 1869, S. 102.

^{62*} *Die Alchemie des Geber, Übersetzt und erklärt von E. Darmstädter*, Berlin, 1922.

ПЕРИОД
ОБЪЕДИНЕНИЯ.

ЯТРОХИМИЯ

III

1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

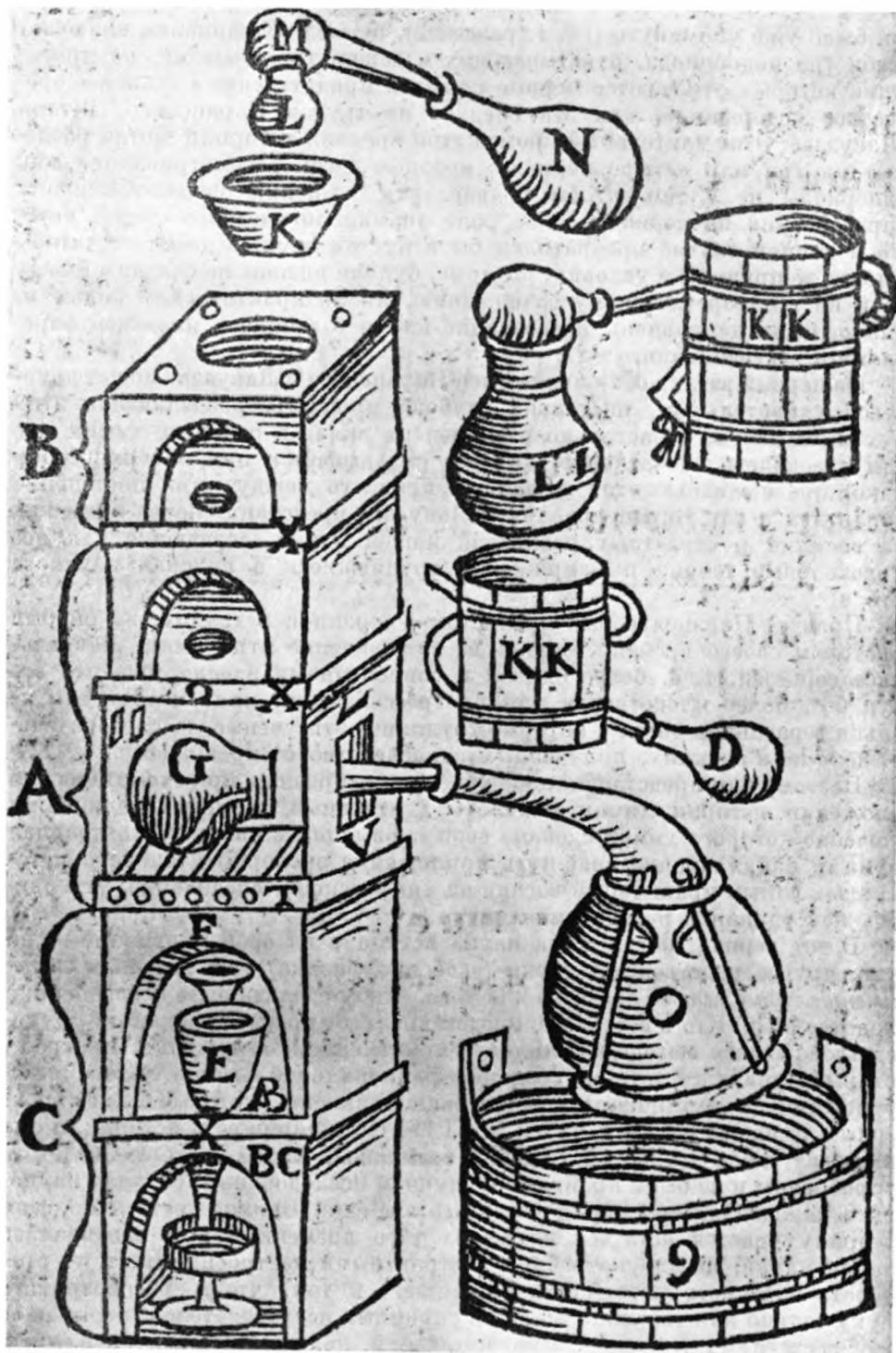
Как было уже упомянуто (гл. I, раздел 2), период объединения включает в себя три подпериода, охватывающих в общем три столетия, на протяжении которых отмечаются первые попытки придать химии единое теоретическое содержание, как это следует из трудов Парацельса, Штала и Лавуазье. Этот длительный промежуток времени историки химии разделяют на три или четыре периода, которые здесь рассматриваются как подпериоды не с тем, чтобы подвергнуть сомнению целесообразность подразделения на периоды, и не ради терминологического спора, который в данном случае превратился бы в пустой звук, а для того, чтобы выявить те причины и условия, которые, будучи внешне не связаны между собой ни по теоретическому содержанию, ни по практическим знаниям, однако, были направлены на создание науки о природе, имеющей определенные устремления.

На первый взгляд сближение имен Парацельса и Лавуазье может показаться удивительным, настолько глубока пропасть, разделяющая этих двух мыслителей, и настолько различен их вклад в развитие химии. Но если преодолеть впечатление, которое складывается при поверхностном знакомстве с жизнью этих людей, то пропасть между ними постепенно заполнится и как Парацельс, так и Лавуазье предстанут перед нами как два великих и страстных ревнителя нашей науки, создавшие для нее плодотворные теории и напряженно трудившиеся в поисках научного метода.

Правда, Парацельс был фантастом в жизни и в трудах, но он был новатором своего времени, борясь за утверждение ятрохимии. Лавуазье более серьезен, т. е. более близок к современному идеалу ученого, его труд был более плодотворен для прогресса науки, причем тут дело не только в различии эпох, в которые трудились эти ученые, и, следовательно, дело не в знаниях, полученных в наследство от прошлого.

Поэтому нам представляется более целесообразным при схематическом изложении истории химии выделить длительный период объединения, в течение которого химия сделала свои первые шаги как самостоятельная наука и, найдя наконец свой путь приложения экспериментального метода, а тем самым правильный взгляд на химическое исследование, утвердилось как единая и независимая наука.

В тот период, когда наша наука вступала на свой подвижнический путь, другие родственные науки (особенно физика) уже нашли в *экспериментальном методе* средство для того, чтобы сделать поле исследования плодотворным. Кто в состоянии представить себе прогресс механики, руководствовавшейся методом Галилея с применением математики, прогресс, который привел к быстрому созданию рациональной физики, у того вызовут недоумение эмпиризм и ложная рациональность, которые были характерны для нашей науки в XVI и XVII вв. Но история есть история, и она не ставит своей целью обсуждение возможных путей, которые не были испробованы и не были пройдены в научном исследовании. Каждая наука, как и каждая истина, есть дочь своего времени. Вполне достаточно, если историку удастся остаться в рамках того времени, когда развивалась данная наука, не злоупотребляя абстрактными построениями, т. е. преодолеть опасность упрощения, состоящего в том, чтобы рассматривать науку только как творение гениев и скромных исследователей, отрывая ее от общественных условий¹. Конечно, гений, как принято говорить, предвосхищает время и накладывает на науку отпечаток своей оригинальности. Но наука, как и история человечества, не только дело гения, поскольку и сама научная мысль зависит от социальных условий.



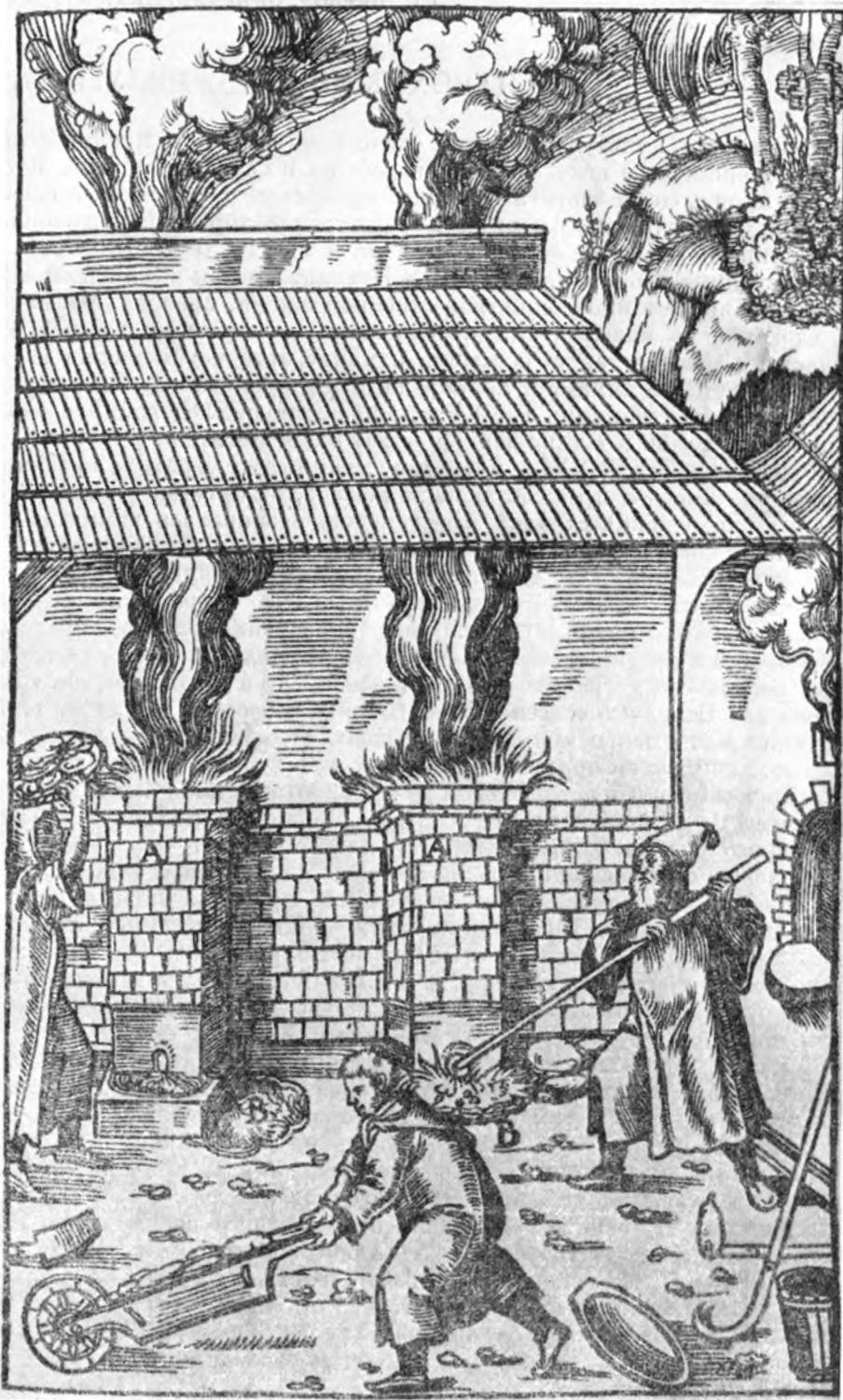
Многоэтажная печь и различные алембики. Иллюстрации из «Обозрения химии» (1602).

2. ЯТРОХИМИЯ И ЕЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Обновление культуры, которое стало проявляться в Италии с конца XIII в., ренессанс в искусстве, жизнь общин и связанная с этим потребность в производстве шерсти и шелка; проблемы, поставленные военным искусством², открытие Америки и расширение торговой деятельности, изобретение компаса и печатного шрифта и многие другие факторы прогресса, которые проявились сначала в Италии, а затем в Западной и Центральной Европе в изменении общественной жизни, повернули и научное исследование на новые пути, отличающиеся от прежних торных путей схоластики. Химия также испытала влияние этой новой жизни и, отделившись от старой алхимии, приобрела некоторую свободу исследования. Возникновение ятрохимии в XVI в., множество исследований в области технической химии в тот же период — вот наиболее яркие признаки этого нового направления. В XVI в. в Италии алхимия уже утратила то значение, которое она имела в предшествующие века³; то же самое можно сказать о старых европейских странах, где успешно развивалась химия.

Основателем ятрохимии был швейцарский немец Теофраст Парацельс, утверждавший, что «настоящая цель химии заключается не в изготовлении золота, а в приготовлении лекарств». Ятрохимия выражала стремление слить медицину с химией, переоценивая роль химических превращений в организме и придавая определенным химическим соединениям способность устранять обнаруживающиеся в организме нарушения равновесия. Если человеческое тело состоит из особых веществ, то происходящие в них изменения должны вызвать болезни, которые могут быть излечены лишь путем применения лекарств, восстанавливающих нормальное химическое равновесие. Вот примерно выраженная на современном языке мысль, которой руководствовался Парацельс при развитии ятрохимического учения. Парацельсовская идея о том, что жизненные явления обладают химической природой и что здоровье зависит от нормального состава органов и соков, не может не быть привлекательной даже для современного биохимика. Однако научную ценность она приобрела только тогда, когда воедино слилась с экспериментальным методом и, следовательно, обратилась к достоверным способам определения химического состава органической материи. Ни Парацельс, ни другие ятрохимики не могли тогда сформулировать эту проблему в такой форме; они были сынами своего времени и поэтому обратили внимание на абстрактную сторону проблемы, как это позволяла тогда сделать наука. Нельзя сказать, что Парацельс не придавал никакого значения опыту, поскольку до него никто не проявил себя таким противником традиционной науки как в самом лагере схоластики, так и в области медицины, придерживавшейся еще древних принципов Галена. Но истолкование опытов было абстрактным, потому что еще не существовало настоящего экспериментального метода. Парацельс заимствовал из алхимической традиции учение о том, что существуют три основные составные части материи — ртуть, сера и соль, которым соответствуют свойства: летучесть, горючесть и твердость. Эти три элемента составляют основу *макрокосма* [вселенной], но относятся и к *микрокосму* [человеку], образованному духом, душой и телом.

Переходя затем к определению причин болезней, Парацельс утверждает, что лихорадка и чума происходят от избытка в организме серы, при избытке ртути наступают параличи, а избыток соли может вызвать



Плавильные печи с передним горном. Иллюстрация к книге «О горном деле и металлургии» Георгия Агриколы (Базель, 1556).



Теофраст Парацельс. Портрет работы неизвестного автора.

расстройство желудка и водянку. Далее он перечисляет многие другие болезни, приписываемые им избытку или недостатку этих трех основных элементов. Среди причин болезней Парацельс указывает также на «тар-тар»⁴, который вызывает образование отложений (почечных камней), подобных тем, которые отлагаются в винных бочках⁵.

Кроме этих основных веществ, в живом организме, по представлениям Парацельса, действует духовный регулятор всех функций, названный им «Археем»⁶; когда заболевает эта основа, то нарушается равновесие и возникают болезни, с которыми может бороться медицина или магия.

Значение, придаваемое Парацельсом химии, вытекает из его суждения о том, что медицина покоится на четырех опорах, а именно на философии, астрономии, химии и добродетели. Химия должна идти вперед в согласии с медициной, потому что этот союз приведет к прогрессу обеих наук, — таков принцип, которого придерживались все ятрохимики.

Ван Гельмонт, выступивший на сцену после Парацельса и своими важными открытиями способствовавший развитию химии более своего учителя, также не был противником этой идеи и, не будучи в состоянии освободиться полностью от признания «Архея», применил свои химические знания к объяснению жизни, заметно отклоняясь от концепции Парацельса. Так, пищеварение, по Ван Гельмонту, регулируется не «Археем», а кислотой, содержащейся в желудочном соке: избыток или



Иоганн Баптист Ван Гельмонт. Гравюра 1683 г.

недостаток ее вызывает болезни желудка, с которыми надо бороться щелочными лекарствами в первом случае и кислотными — во втором. Легко видеть, насколько Ван Гельмонт в этом объяснении в отличие от Парацельса опирается на реальную основу.

Кроме двух уже названных главнейших представителей, выдающимися представителями ятрохимического направления были Сала, Тюрке де Майерн, Либавий, Кроль, Ван Минзихт, Сильвий и другие. Это направление способствовало прогрессу химии не только благодаря своим более правильным взглядам на некоторые общие явления, как, например, признание аналогии между процессами горения, обжигания металлов и дыханием, объяснение химического соединения на основе сил взаимодействия, возникающих между его составными частями; ятрохимикам удалось приготовить и открыть различные препараты, важные для фармации. В этой

связи напомним о железной тинктуре ⁷ и лаудануме ⁸, введенных Парацельсом, рвотном камне Ван Минзихта, колхикуме ⁹ Даниеля Зеннерта, ацетате аммония Раймунда Миндерера (1570—1621), серном эфире, введенном около 1560 г. под названием «истинного услащенного купоросного масла» (*Oleum vitrioli dulce vegum*), и, наконец, о многих препаратах сурьмы, мышьяка, ртути, железа и т. д., используемых в медицине.

Хотя арабские алхимики дали значительный толчок развитию фармации и ее организации, они не были знакомы с настоящей фармацевтической химией, которую, можно считать, создали ятрохимики. «Архей» Парацельса постепенно приобретал у ятрохимиков черты современного «активного начала» фармацевтических препаратов и поэтому служил путеводной нитью при приготовлении некоторых лекарственных средств.

Необходимо выяснить, насколько обстоятельно было знакомство ятрохимиков с химическими соединениями. Техническая химия, о достижениях которой будет сказано ниже, способствовала лучшему изучению минеральных кислот. Приготовление кислот и их большая доступность для лабораторий привели как следствие к изучению их действия на самые разнообразные вещества. Так, действием соляной кислоты на металлы и их окислы были получены многие хлориды (именно этим способом Глаубер приготовил хлориды меди, цинка, олова и мышьяка). В больших количествах производилась селитра, необходимая для приготовления пороха; она была также объектом особого изучения со стороны химиков, работавших в области прикладной химии (например, Агриколы). Хлористый калий применялся как лекарство Сильвием и был известен под названием «сильвиева противохорадочная соль» (*Sal febrifugum Silvii*). Сульфат натрия, или глауберова соль, применялся как слабительное под названием *Sal mirabilis*. Неорганические соли аммония были приготовлены и подробно описаны Либавием, Глаубером и Тахением. Ацетат аммония широко применялся в медицине под названием «миндереров спирт» (*Spiritus Mindereri*). Ятрохимики способствовали широкому применению в медицине препаратов сурьмы, мышьяка, ртути и серебра.

Хотя неумеренное употребление препаратов сурьмы приводило к тяжелым последствиям, они рекомендовались врачами-ятрохимиками, а металлическая сурьма даже прописывалась в виде «вечных пилюль». Введенный Парацельсом «огнепостоянный мышьяк» (*arsenicum fixum*) представляет собой арсенат калия. Кроме тонкоизмельченной ртути, в пилюлях применялись различные ее соединения, такие, как каломель, минеральный турпет ¹⁰ и белый преципитат ¹¹; сулема была также давно известна в медицине. «Адский камень» (нитрат серебра) рекомендовал для медицинских целей Анджело Сала.

Ятрохимиками довольно тщательно были изучены и многие органические соединения. Перегонкой ацетата меди была получена крепкая уксусная кислота, названная «медным спиртом» или «коренным уксусом». Она не была еще обнаружена среди продуктов сухой перегонки дерева, хотя уже Глаубер близко подошел к этому открытию.

Из солей винной кислоты, кроме винного камня, известного алхимикам, были получены нейтральный тартрат калия (*tartarus tartarisatus*) и тартрат натрия и калия, или «сеньетова соль» [по имени Эли Сеньета (1632—1698), который получил ее впервые около 1655 г.] ^{11a}. Рвотный камень, полученный, как уже говорилось, Ван Минзихтом действием окиси сурьмы на винный камень, стал известен также благодаря Глауберу. Сала в «Тартарологии» описал *Tartarus chalybeatus*, который, вероят-

III. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ

но, представлял собой тартрат железа¹². Виннокаменный спирт (*Spiritus tartari*), рекомендованный Парацельсом, являлся продуктом пиролиза винного камня и содержал также пировиноградную кислоту. В последующий период была открыта виннокаменная кислота. Сухой перегонкой янтара был получен янтарный цвет (*flos succini*)¹³, однако он еще не был идентифицирован как янтарная кислота; напротив, Либавий и Кроль принимали этот продукт за соль¹⁴. *Tinctura martis pomata*¹⁵ приготавливалась из сока яблок и других фруктов.

Бензойная кислота была получена перегонкой бензойной смолы (росного ладана); действительно, Алессиндо Пьемонтский в «Тайнах» (Рим, 1557)¹⁶ и Блез де Виженер в «Трактате об огне и соли» (1608)¹⁷ описывают ее получение.

3. ЯТРОХИМИКИ

Теофраст Парацельс (1493—1541). Его настоящее имя было Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм. Родился в Эпцеле, близ Эйнзидельна в Швейцарии, изучал медицину в Базеле и умер в Зальцбурге. Вел очень подвижную жизнь: во время своих странствий побывал почти во всех странах Европы.

Идеи Парацельса, которые поставили его во главе ятрохимии, изложены выше. Его многообразные труды были источником, питавшим аптекарское искусство, которое он стремился включить в медицинскую науку, соединив с химическими знаниями. С этой точки зрения можно рассматривать Парацельса как основателя фармацевтической химии.

Жизнь Парацельса продолжает оставаться тайной: она была приукрашена его поклонниками и выставлена в дурном свете недоброжелателями. Мы не останавливаемся на биографических подробностях¹⁸, которые не представляют интереса, и не рассматриваем литературу о Парацельсе как философе¹⁹. По случаю четырехсотлетия со дня смерти Парацельса в Германии и Швейцарии были проведены торжественные чествования его памяти. Укажем на литературу, представляющую большой интерес для истории химии²⁰. Из сочинений Парацельса²¹ отметим следующие: «О болезнях, происходящих от тартара», «О средствах и составах», «Высшее зерно, в котором описываются четыре столпа (философия, астрономия, алхимия и особые черты врача)», «Изумительное чудо о пяти существах всех болезней», «Изумительное чудо, часть вторая», «О минералах», «О происхождении природных тел», «О превращении природных тел», «Высшая медицинская наука»²².

Парацельсу обязана фармакология введением препаратов опия и ртути; в области чистой химии Парацельс внес немалый вклад в изучение соединений мышьяка и сурьмы [он обратил внимание на мышьяковую кислоту, открытие которой иногда приписывают Макеру (1746) и Шееле (1775)], минеральных кислот и винного спирта. В 1537 г. он разработал способ приготовления крепкой уксусной кислоты перегонкой.

Иоганн Баптист Ван Гельмонт (1577—1644). Родился в Брюсселе, принадлежал к знатному роду. Был по профессии врачом; после того как отказался от господствовавших тогда принципов Галена, обратился к учению Парацельса, которое принял в значительной части. Еще больше, чем сам основатель ятрохимии, обогатил химию важными открытиями и наблюдениями. После долгого путешествия по Европе в 1609 г. вернулся в Вильвард близ Брюсселя, где посвятил себя, по его собственным словам, экспериментальным исследованиям «пиротехнии»²³ и утешению бедных». Имя Ван Гельмонта²⁴ связано с историей химии благодаря его исследованиям газов²⁵, что позволило ему идентифицировать угольный ангидрид²⁶, который в те времена не отличали от воздуха. Так как Ван Гельмонт еще не знал методов собирания газов, ему не удалось охарактеризовать природу других газов, например водорода, который он тем не менее описал как разновидность воздуха.

Ван Гельмонт написал несколько трудов по медицине, которые в 1648 г. были собраны его сыном Франциском Меркурием²⁷, также химиком, под названием «Заря медицины или полное собрание сочинений»²⁸. Об одном из сочинений, относящихся к химии, сообщил Делякр²⁹; это сочинение было написано на фламандском языке и имело название «Заря расцвета медицины и скрытые основные законы природы» (Лейден, 1615). Бельгийский историк Ван Гельмонта Роммелер³⁰ утверждает, что изложенные здесь идеи воспроизведены в «Заре медицины», однако последний сборник дает ясные указания лишь на активность Ван Гельмонта как писателя.

Идеи Ван Гельмонта, относящиеся к конституции материи, частично заимствованы у Аристотеля и частично являются смесью аристотелевских и оригинальных воззрений; однако они не дают оснований поставить этого мыслителя в один ряд с другими представителями экспериментального Ренессанса.

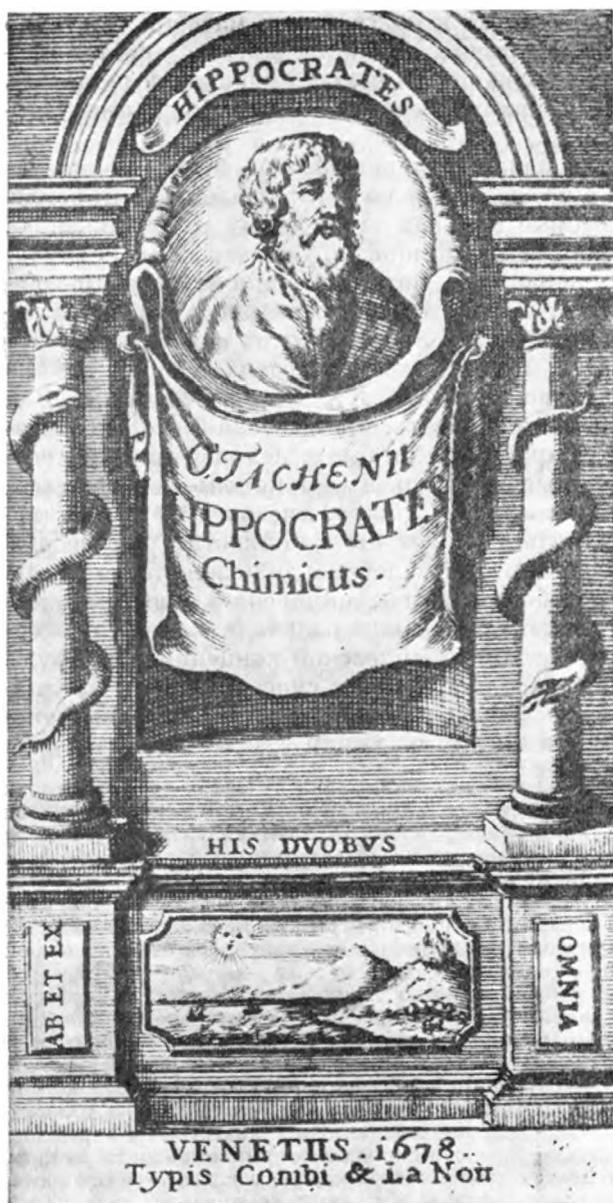
Ван Гельмонт сохраняет в качестве первичных элементов (*elementa primigenia*) воду и воздух и в то же время не считает элементами землю и огонь; но соображения, которые привели его к этому разграничению, находятся еще в орбите перипатетической школы. Согласно Ван Гельмонту, воздух и вода — элементы первичные, потому что они не могут превратиться один в другой; напротив, чистая и простая земля (хотя и считавшаяся сначала элементом), по-видимому, происходит из воды, потому что при помощи некоторых средств может быть переведена в воду: однако огонь — ни элемент, ни вещество. В главе XX «Зари медицины» Ван Гельмонт утверждает: «Теперь надо показать, что все тела (которые считались смешанными), какой бы природы они ни были, непрозрачные и прозрачные, твердые и жидкие, сходные и несходные (как камень, металл, мед, воск, жир, охра, мозг, хрящи, дерево, кора, листья и т. д.), составлены фактически из простой воды и могут быть полностью переведены в безвкусную воду, причем не остается ни малейшей доли земляного мира». Подобные мысли не могли способствовать возникновению новых методов экспериментального исследования; все же они означали конец переходного периода между перипатетической и бойлевской концепциями. Труды Ван Гельмонта, однако, в значительной степени способствовали признанию важности химических процессов в жизненных явлениях, а также положили начало пневматической химии, т. е. химии газов³¹.

Франциск де ла Бое (Дюбуа) Сильвий (1614—1672). Родился в Ганау, был сначала врачом, затем профессором в Лейдене. Как медик пользовался большой славой; примкнув к ятрохимическому учению, устранил из него духовные начала, введенные Парацельсом и Ван Гельмонтом. Он рассматривал, таким образом, пищеварение как чисто химический процесс, при котором пища перерабатывается с помощью слюны, желудочного сока и желчи. В изучении медицины также придавал большое значение химии. Кроме препаратов сурьмы и ртути, он предложил в качестве лекарства хлористый калий, получивший название сильвиевой противохолерической соли.

Отто Тахений. О его жизни известно очень мало. Родился в Герфорде (Вестфалия); после получения диплома в Падуе в 1644 г. работал врачом в Венеции. Вначале был также аптекарем. Его главное сочинение «Химический Гиппократ»³² (Венеция, 1678). В истории ятрохимии занимает независимое положение вследствие критики концепции Парацельса. В вопросе о конституции тел^{32а} он больше, чем его предшественники, приближался к химической трактовке, причем прибегал к химическому анализу, который в то время только зарождался. Он количественно определил увеличение веса при обжигании свинца, установил понятие соли как продукта реакции кислоты со щелочью и применил многие химические препараты в качестве лекарств. Как ятрохимик Тахений³³ был сторонником идей Сильвия.

Анджело Сала (1576—1637), врач и химик, родом из Виченцы, работал врачом в Цюрихе, Гамбурге, а после 1625 г. при Мекленбургском дворе. Как и Тахений, Сала занимает важное место в истории ятрохимии. Он обладал весьма обширными для своего времени химическими познаниями, что послужило на пользу и химии, и фармации. Кроме способа приготовления серной кислоты с использованием колокола³⁴, ему был известен способ получения фосфорной кислоты из костей; он изучал соли аммония, оксалаты, брожение и т. д. В 1647 г. его сочинения издал Ф. Бейер в виде сборника под заглавием «Все существующие медико-химические труды вичентинца Анджело Сала, блистательнейшего химиката и архиката [придворного врача] Меганополитанского [Мекленбургского]»³⁵. Для химии представляют интерес: «Сахарология», «Тартарология» и «Обзор ятрохимических афоризмов»³⁶. Химические труды этого итальянского исследователя нашли освещение в работах различных историков³⁷.

Жан Рей (1583—1645). По профессии скорее врач, чем ятрохимик; его следует считать предшественником Лавуазье, потому что в своем сочинении «Опыты для

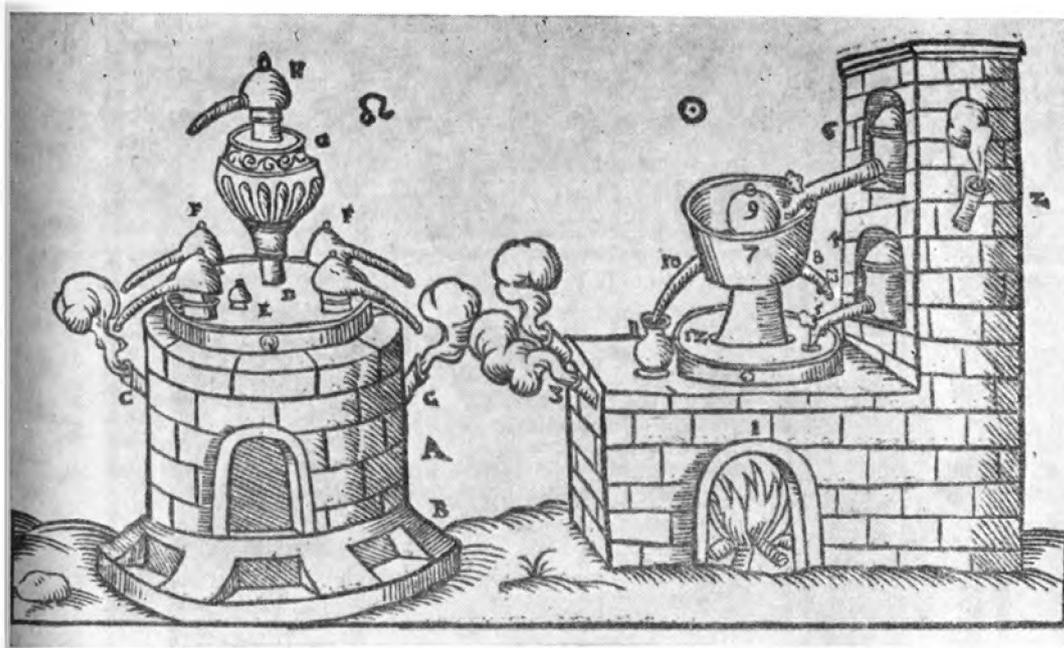


Титульный лист «Химического Гипократа»
О. Тахения (Венеция, 1678).

отыскания причины, почему олово и свинец увеличиваются в весе при прокаливании»³⁸ (1630) он высказывает предположение, что увеличение в весе обязано воздуху³⁹. Был оригинальным человеком и тонким наблюдателем.

Тюрке де Майерн (1573—1655). Родился в Женеве, занимался медициной в Париже и Англии, где был королевским врачом. Но, следуя школе Парацельса, проявлял большую уравновешенность и был сторонником рационального применения лекарств⁴⁰.

Андрей Либавий. Родился в Галле (около 1540 г.), был врачом в Ротенбурге, умер в 1616 г. Признавая большую важность химии для медицины, он указывал на недостатки последователей Парацельса. Занимался историческими и филологическими исследованиями (был также директором гимназии в Кобурге); обладал знаниями по химии, что видно из его трудов: «Начертания вопросов химии в виде писем к неко-



Печи для перегонки. Гравюра из «Алхимии» А. Либавия (Франкфурт, 1606).

торым выдающимся германским философам и врачам... книги I, II, III», «Алхимия», «Об оценке минеральных вод»⁴¹.

Сочинения Либавия вышли в свет незадолго до его смерти в трех томах под заглавием «Полное собрание медико-химических сочинений»⁴².

Наблюдения, сделанные Либавием, способствовали развитию металлургии, изучению серной кислоты, солей аммония, свинца и т. д. Он открыл хлорное олово, которое назвал спиртом сулемы (*Spiritus argenti vivi sublimati*), потому что получил его перегонкой амальгамы олова с сулемой; впоследствии хлорное олово было названо дымящим спиртом Либавия (*Spiritus fumans Libavii*). Перегонкой янтара получил янтарную кислоту (*flos succini* — янтарный цвет). Он проявлял интерес к рациональной организации химической лаборатории, как это видно из вышеупомянутого очерка Дармштедтера.

Томас Уиллис (1622—1675). Английский врач, был сторонником идей, подобных идеям ятрохимиков; к трем парацельсовским началам [ртути, сере и соли] прибавил землю и воду^{42a}.

Представления Уиллиса о процессе брожения имели некоторое сходство с химической теорией Либиха.

4. НАЧАТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В XVI И XVII ВВ.

Причины, существенно благоприятствовавшие научным успехам и открытиям, не могли не повлиять на техническую химию, элементы которой в ее главнейших направлениях можно найти в XVI и XVII вв. Следует отметить как характерный факт, что в эти два века появляются систематические описания некоторых отраслей техники, посвященные не только обобщению традиционных приемов, но и общедоступному описанию химических процессов без употребления доступного лишь для посвященных герметического или фантастического языка. Можно сказать, что открытие Гутенберга обновило химическую литературу не только по язы-



Титульный лист «Алхимии» А. Либавия (Франкфурт, 1606).



Титульный лист «Пликтто [сборник сведений] об искусстве крашения, обучающий окраске шерстяных, полотняных и шелковых тканей как особым, так и обычным способом» Джованни Вентуры Россетти (Венеция, 1548).



Одна из стадий работы по крашению тканей. Гравюра из «Пликт» Джованни Вентуры Россетти.

ку, но и по содержанию. Наиболее важными из дошедших до нас трактатов являются следующие: Бирингуччо, «О пиротехнии» (*De la Pirotechnia*) (1540); Пиккольпассо, «Три книги о гончарном искусстве» (*Tre libri dell'arte del vasaio*) (1548); Палисси, «Гончарное искусство» (*De l'art de terre*) (1557—1580); Агрикола, «О горном деле и металлургии» (*De re metallica*) (1530—1546); Россетти, «Собрание сведений об искусстве крашения» (*Plicto de l'arte de tentori*) (1540); Порты, «Натуральная магия» (*Magia naturalis*) (1558); Нери, «Об искусстве стеклоделия» (*De arte vitraria*) (1612). Эти сочинения ценны не только благодаря изложению специальных вопросов технической химии — изложению, положившему начало также той отрасли химической литературы, которая способствовала и способствует прогрессу нашей науки, но также благодаря тому, что их авторы, став независимыми от главной цели алхимических исканий, специализировались в отдельных отраслях практической деятельности. Поэтому без преувеличения можно сказать, что в упомянутых выше сочинениях заложены начатки технической химии. Два труда Бирингуччо и Агриколы относятся к металлургии, Россетти — к крашению, Пиккольпассо, Палисси и Порты — к керамике и, наконец, Нери — к стеклоделию. Однако в этих трактатах описаны не все направления технической химии, которыми занимались специалисты, потому что некоторые другие химико-технические открытия, так же как и некоторые новые приложения в ремеслах, тоже относятся к этому периоду.

Производство керамики началось в различных европейских странах (Италии, Франции, Испании, Нидерландах), но особенное развитие оно

получило в Италии, достигнув столь высокого художественного совершенства, что уже в XV и XVI вв. некоторые итальянские мастера этого искусства и художники (например, пизанец Николосо ди Франческо и Делла Роббья) передавали секреты производства различным странам Европы. Оно развивалось особенно в Центральной Италии (Умбрия, Тоскана и Эмилия). В течение XV в. город Фаенца⁴³ занимал ведущее положение в керамическом производстве: за двадцатилетие, 1530—1550 гг., в нем было создано свыше тридцати фабрик.

Август Гиршфогель после долгого пребывания в Венеции распространил в Германии художественную керамику.

Во Франции развитие керамического производства связано с именем Палисси.

Производство фарфора в Европе возникло в последующий период, некоторые приписывают открытие его Иоганну Фридриху Бёттгеру (1685—1719), другие — Е. В. фон Чирнхаусу (1651—1708). В 1710 г. возникла фарфоровая мануфактура в Мейссене близ Дрездена (руководимая Бёттгером), а в 1763 г. — в Берлине; в 1769 г. благодаря трудам Реомюра и позднее Макера возникла северская мануфактура во Франции⁴⁴.

Стеклозное производство достигло большего развития в Венеции еще в XV в. на фабриках Мурано⁴⁵. Уже тогда были известны способы приготовления художественно окрашенных стекол и глазури.

Книга «Об искусстве стеклоделия» флорентинца Антонио Нери⁴⁶ (умер в 1614 г.) представляет собой не простую компиляцию — она содержит много точных прописей. Очень полезной оказалась книга «Плико искусства крашения», написанная Джованни Вентурой Россетти (или Розетти), «мастером в Арсенале светлейшего Венецианского Сената» Плико, т. е. собрание сведений о процессах крашения (от *πλίκτος* — сплетение); она была опубликована в 1540 г. в Венеции Франческо Рампадзетто и переиздана в 1548 г. Агостино Биндони. Автор — техник, большой знаток искусства крашения.

С усовершенствованием различных стадий производства изготовления бумаги, которое существовало в Испании, Франции, Германии и Италии с XII в., также получило развитие в этот период; в следующем столетии только в Фабриано насчитывалось около сорока фабрик, сырьем для которых служило льняное тряпье. В полной мере промышленное производство бумаги развилось, однако, в последующие века. Уже в XIV в. в Италии применялась толчея, работавшая от водяного колеса, которую в 1670 г. голландцы заменили машиной барабанного типа⁴⁷. Непрерывно действующая бумагоделательная машина была сконструирована Луи Никола Робером (1798); впоследствии ее усовершенствовали Денкин (1822) и Кансон (1826).

По мере расширения потребления спиртных напитков усовершенствовались также методы дистилляции; можно утверждать, что техника была освоена уже в XVI в. Об этом свидетельствуют различные сочинения, в том числе «Натуральная магия» и «О перегонке» Дж. Б. делла Порты. Изменявшиеся общественные условия и более высокий уровень жизни буржуазии, уже создавшей себе положение в некоторых странах благодаря обладанию материальными средствами, равными (если не превосходящими) средствам земельной знати, сказались на ряде отраслей производства, в том числе на производстве мыла. Можно считать, что оно было налажено уже в XVI в. Широко применявшийся процесс производства был основан на омылении жиров щелочами.



Титульный лист «Пиротехнии» Ванноччо Бирингуччо (Венеция, 1558).

Одна из проблем, связанных с развитием технической химии, заключалась не только в исследовании готовых продуктов, но и исходных веществ; это предопределило возникновение аналитической химии, как необходимой помощницы химика в его поисках. Нельзя считать, что в XVI в. существовали настоящие аналитические методы. Хотя и были известны некоторые реакции неорганических веществ, протекающие при нагревании, однако им не было дано еще правильного объяснения. Тем не менее ятрохимики внесли определенный вклад, разработав мокрые способы качественного химического анализа. Так, уже говорилось, что осаждение серебра соляной кислотой из азотнокислого раствора применялось для распознавания как серебра, так и соляной кислоты. Тахений, Сильвий, Ван Гельмонт и другие пользовались различными реакциями осаждения и цветными реакциями для распознавания металлов в растворе; с этой целью применялись щелочные растворы (гидроокиси, карбонаты) и настои дубильных орешков. Ятрохимики были еще очень далеки от настоящего систематического метода анализа, но уже догадывались о возможности придать таким поискам точно определенную цель, а именно распознавание составных частей тел. Немного позднее Бойлю удалось уяснить эту цель и создать настоящую качественную аналитическую химию на научных основах.

Необходимость исследования соединений и продуктов, применяемых в обыденной жизни и технике, обусловила потребность в многочисленных производственных лабораториях, прежде всего металлургических. Практика испытания металлов и минералов установилась в предшествовавшие периоды. Достаточно вспомнить об умении отличать чистое золото от его сплавов с другими металлами и от фальшивого золота, известного в древности. Так, Плиний⁴⁸ утверждает, что римлянам был известен пробирный камень для сортировки различных сплавов золота.

О признании важности аналитических лабораторий для химии свидетельствует тот факт, что в 1686 г. под руководством техника Йерне⁴⁹ в Швеции была организована лаборатория для анализа минералов, естественных продуктов и т. д.

Распространению таких лабораторий способствовала также фармация, которая в тот период под влиянием ятрохимиков все больше укреплялась на рациональных основаниях. В первые периоды образования различных направлений химии именно фармация со своей традиционной организацией сильно содействовала уяснению многих данных, полученных в химической практике.

После ознакомления с развитием технической химии нам остается рассказать о жизни и трудах наиболее крупных химиков-техников. Это — Бирингуччо, Агрикола, Глаубер, делла Порта, Палисси и Чезальпино.

5. ХИМИКИ-ТЕХНИКИ

В а н н о ч ч о Б и р и н г у ч ч о (1480—1539). Родился в Сьене, занимался сначала алхимией, а затем был директором монетного двора. За изменение состава монетного сплава его в соответствии с правительственным указом 1515 г. изгнали из родного города. Жил в Италии и Германии; в 1529 г. занимался военной техникой на службе Флорентийской республики, в 1531—1535 гг. снова в Сьене, а в 1538 г. в Риме на службе у папы Павла III. Его ставший классическим труд «Широтехния»⁵⁰ напечатан в Венеции в 1540 г.⁵¹ Он содержит десять книг, в которых речь идет о рудниках, испытании минералов, приготовлении металлов и металлических сплавов, плавлении металлов, перегонке, военном искусстве и фейерверках. Бирингуччо приводит сведения

III. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ



Печи для перегонки. Гравюра из «Пиротехнии» Ванноччо Бирингуччо.

о месторождениях ртути, сурьмы и серы, о римских квасцах, о способе очистки серебра посредством купеляции, об искусстве перегонки, о гончарном искусстве, о технических нормах в минном и артиллерийском деле. О важности этого труда Бирингуччо свидетельствует аначительное число его переводаний. Главная заслуга Бирингуччо состоит в стремлении устранить на основе опытных данных всякую алхимическую неясность в истолковании технических процессов. Однако он эмпирик, и его поэтому нельзя считать предшественником галилеевского метода.

Георгий Агрикола (1494—1555). Родился в Глаухау, умер в Хемнице. Учился в Болонье, Падуе и Венеции и, хотя был врачом, занимался не ятрохимией, а вопросами минералогии и металлургии; был также филологом. Его наиболее важное сочинение «О горном деле и металлургии, 12 книг»⁵² (1530—1546); кроме того, заслуживают упоминания труды «О природе ископаемых, 10 книг»⁵³, «О возникновении подземных тел и его причинах, 5 книг»⁵⁴.

Сочинения Агриколы, так же как и Бирингуччо, отличаются большой ясностью и хорошим стилем, далеким от алхимического.

Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1670). Голландский химик, развивал свою деятельность также в Австрии и Германии. Хотя ему не были чужды алхимические странности и фантастические сопоставления, он проявил большую проницательность в истолковании различных химических данных. Он способствовал изучению и приготовлению солей аммония, жидкого стекла и сульфата натрия, который получил, действуя на поваренную соль серной кислотой. Сульфат натрия с 10 молекулами кристаллизационной воды известен как *глауберова соль*⁵⁵.

Джованни Баттиста делла Порта (1537—1615). Неаполитанский естествоиспытатель, был также сведущ в математике. В его сочинении «Натуральная магия» (1560) собраны сведения по практической химии того времени. Он занимался керамическим производством, стеклом, искусственными драгоценными камнями, перегонкой (напомним по этому поводу о его сочинении «О перегонке», 1606) и ятрохимией⁵⁶.

«Магия» делла Порта была переведена на итальянский (Венеция, Аванци, 1560), английский (1658) и немецкий (1713) языки.

Бернар Палисси (1499—1589)⁵⁷ был самым знаменитым химиком Франции в течение XVI в.; его труды, более чем алхимические и ятрохимические абстракции, посвящены наблюдениям над природными явлениями и исследованиям. Хотя было бы преувеличением считать его сторонником научного экспериментального метода, он ясно сознавал роль наблюдения и исследования для науки; в этом смысле его следует признать предшественником Фрэнсиса Бэкона⁵⁸. «Я не имел иной книги,— утверждал он,— кроме неба и земли, которая известна каждому, и каждый может узнать и пречесть эту прекрасную книгу». Человек огромной энергии. Палисси от простого гончара



Система для обогащения руды. Чертеж из книги «О горном деле и металлургии»
Георгия Агриколы.

III. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ



Получение кислот (соляной и азотной) перегонкой. Рисунок из книги «О горном деле и металлургии» Георгия Агриколы. А — печь; В — круглое отверстие; С — отверстие для воздуха; D — отверстие топки; E — поддувало; F — тигель; G — коилба; H — перегонный шлем; I — его клюв; K — приемник; L — корзина, в которую ставят приемники.

сумел подняться до самых вершин техники⁵⁹. Он занимался керамическим производством и, используя опыт итальянцев, внес в него большой вклад, особенно в производство глазури. В своих сочинениях критиковал как учение Парацельса, так и алхимические поиски философского камня; из его сочинений укажем на «Трактат о питьевом золоте», «Гончарное искусство», «Трактат о металлах»⁶⁰.

Бартеlemi Фожа де Сен-Фон и Н. Гобе подготовили сборник сочинений Палисси, изданный в 1777 г. Рюлем (Париж). Полное собрание трудов было издано Капом в 1844 г.⁶¹

В 1880 г. А. Франс издал «Труды» Б. Палисси, в которых открывается энергичная личность автора и его простота: действительно, у него ровный стиль, лишенный алхимических прикрас.

Палисси утверждал, что минеральные соли необходимы в жизни растений, и поэтому рекомендовал прибавление растворимых солей и мергеля (уже употреблявшегося, по свидетельству Плиния, для той же цели римскими агрономами) к навозу и аналогичным удобрениям.

Андреа Чезальпино (1520—1603). Этот великий натуралист, который как врач проявил самую высокую одаренность, занимался также вопросами прикладной химии. Напомним о его сочинении «О металлах» (1590), интересном также наблюдениями над кристаллизацией различных веществ.

6. АТОМИСТИКА И МЕТАФИЗИКИ ЭПОХИ ВОЗРОЖДЕНИЯ

Теперь следует упомянуть об атомистических представлениях некоторых мыслителей эпохи Возрождения — о представлениях, которые хотя и не вылились в настоящую научную доктрину, но имели заслугой то, что привлекли внимание к вопросу о дискретности вещества. Так, известно, что уже в 1348 г. в Париже Никола д'Отрекур⁶² по приговору должен был отречься от некоторых утверждений, распространившихся вместе с неоплатонизмом, в том числе от следующего: «В явлениях природы нет ничего иного, кроме движения атомов, которые соединяются и разделяются»⁶³. Один из крупнейших представителей неоплатонизма Николлай Кребс, прозванный Кузанским (1401—1464), составил пространственный трактат об атомизме. Он первым указал на *относительность понятия атома*. Но тем мыслителем, который детально развивал атомистику, был Джордано Бруно (1548—1600). Хотя некоторые историки (например, Мабильо) отрицают какую-либо ценность трудов Бруно в области атомистического учения, нельзя не признать, что они действительно важны. Такого мнения придерживаются Лассвиц и Феличе Токко⁶⁴. Для истолкования атомистики Бруно следует иметь в виду прежде всего его латинские работы и среди них в первую очередь «О треугольнике, наименьшем и о мере»⁶⁵.

Согласно Бруно, все тела состоят из неизменяемых и непроницаемых атомов, которые он называет также *малостями* или *монадами*. Весь телесный мир есть результат соединения этих первичных элементов. Между атомами может иметь место смешение, но не в схоластическом смысле, что Бруно отрицал, а в смысле физического, т. е. явление, сводящееся к соединению и разъединению этих конечных частичек. Относительно делимости вещества Бруно в противоположность аристотелевской теории утверждал, что оно не может продолжаться до бесконечности. Для обоснования этого Бруно ввел представление о существовании между атомами *вакуума* или *эфира*, мирового духа, проникающего в каждое тело. Эфир Бруно есть небо, бесконечное пространство, неизменное и неразрушимое, как и *малость*. Такое спиритуалистическое начало (душа, воля, активная сила) находится в согласии с пантеистическими воззрениями этого мученика за свободную мысль.

Бруно, подобно Кузанскому, утверждал относительность познания, и его атомистические труды не погибли полностью, а послужили тропинкой, ведущей от античности к научному возрождению в XVII в.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См. Н. Butterfield, The origin of modern science, London, Bell, 1957.

² Мы можем создать себе представление об этих проблемах по Trattato di scienze d'arme (1553) di Camillo Agrippa.

³ Это становится очевидным из Questione sulla verità o falsità dell'alchimia di Benedetto Varchi [«Вопрос об истинности или ложности алхимии»] 1544 г.; опубликовано Морени (Moreni), Флоренция, 1827.

^{4*} Tartarus (от греч. Τάρταρος — подземное царство или ад в древнегреческой мифологии; у Гомера — пропасть, в которую Зевс низверг Крона и Титанов) — содержащаяся в крови материя, из которой, как полагал Парацельс, в организме человека возникают камни (желчные, почечные и др.). О другом значении этого термина см. примечание 5.

III. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ

⁵ Боченочный «тартар» [кислый виннокислый калий, содержащий растительные красящие вещества и другие примеси] был известен с алхимического периода и применялся также для приготовления поташа [для чего его прокаливали до удаления всех органических веществ]. «Тартаром» в алхимический период [и позднее] называли также различные соли, получаемые медленным осаждением [а также продукты взаимодействия кислого тартрата калия с другими солями].

⁶ Archeus от греч. ἀρχή — начало, основание, управление.

^{7*} Железная тинктура (Tinctura Martis) — родовое название жидких лекарств, содержащих соединения железа.

^{8*} Лауданум — название сложных лекарственных препаратов, главной составной частью которых был опиум.

^{9*} Колхикум, также безвременник, зимовник — род растений семейства лилейных. Известно около 60 видов колхикума, все они содержат ядовитый алкалоид колхицин.

^{10*} Основной сульфат ртути $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ (см. примеч. 53 к гл. II).

^{11*} От лат. praecipitatum — осадок. Различают: 1) неплавкий белый преципитат (хлористый меркураммоний HgNH_2Cl) и 2) плавкий белый преципитат [хлористый меркуридиаммоний $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$].

^{11а*} Открытие этой соли обычно датируется 1672 г. и ошибочно приписывается Пьеру Сеньету (1660—1719), которому тогда едва исполнилось 12 лет. Способ приготовления сеньетовой соли держался в секрете и был раскрыт только в 1731 г. парижскими химиками С. Бульдюком и К. Ж. Жоффруа (H. S. van Klooster, Three Centuries of Rochelle Salt, J. Chem. Educ., 1959, vol. 36, № 7, p. 314—318).

^{12*} Tartarus chalybeatus (от греч. χαλυψ, род. п. χαλυβος — сталь) — железный винный камень (франц. tartre chalybé, немец. Eisenweinstein) — препарат, который получали кипячением винного камня с водой и железными опилками. По мнению Г. Фриде (H. Friede, 1930), этот препарат тождествен комплексной соли $\text{K}[\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., System № 59, Eisen, Teil B, Lief. 5, Berlin, 1932, S. 941—942).

^{13*} Химическими цветами (flores chemici) или просто цветами (flores) назывались порошкообразные продукты конденсации паров на холодной поверхности.

^{14*} В XVII и XVIII вв. (до реформы Лавуазье) солями назывались все вещества, растворимые в воде.

^{15*} Железно-яблочная тинктура — фармацевтический препарат, приготовлявшийся из железного купороса, винного камня, яблочного сока и разбавленного спирта или вина. (C. Neumann, Chymiae medicae dogmatico-experimentalis tomi primi, pars secunda... Züllichau, 1749, S. 186—187.)

^{16*} Alessio Piemontese, De Secreti..., Romae (?), 1557.

^{17*} Blaise Vignére. Traicté du feu et du sel, Paris, 1608.

¹⁸ См. М. В. Lessing, Paracelsus, sein Leben und Denken, Berlin, 1839; F. Strunz, Th. Paracelsus, sein Leben und seine Persönlichkeit, Jena, 1904; Strunz, в кн.: Bugge, Buch der grossen Chemiker, Berlin, 1929, B. I, S. 85. [В. Проскуряков, Парацельс, ЖЗЛ, вып. 8 (56), М., 1935.]

¹⁹ См. Hartmann, Grundriss der Lehren des Theophrastus Paracelsus vom Hohenheim, Leipzig, 1890; Pompeo Colonna, Abrégé de la doctrine de Paracelse et de ses archidoxes, Paris, 1874.

²⁰ Кроме исследований, цитированных Штрунцом как лучшие по полноте информации и беспристрастности, см. следующие, в которых обсуждается химическая и фармакологическая деятельность Парацельса: H. Stadlinger, Paracelsus, Chem. Zeitg., 65, 349 (1944); P. Walden, Paracelsus als Chemiker, Chem. Zeitg., 65, 351; F. Walker, Journ. Chem. Education, 8, 885 (1931); O. Zekert, Theoph. Bombast vom Hohenheim (Paracelsus), Arch. Pharm., 279, 280 (1941).

Кроме того, G. Testi, Paracelso e l'interpretazione chimico-fisica della vita, Roma, Mediterraneo, 1942. [См. также главу о Парацельсе в кн. J. R. Partington, A history of chemistry, vol. 2, London, 1961, p. 115—151 (имеется подробная библиография трудов Парацельса и литературы о нем).]

²¹ Сочинения Парацельса были опубликованы Хузером в 10 томах в 1589 г. в Базеле; новое издание под заглавием Hohenheim Paracelsus, Sämtliche Werke состоит из 14 томов, из которых 10 томов опубликованы издательством Ольденбург и 4 тома — издательством Барт в Мюнхене (1922—1933). Сочинения Paragranum и Paragranum (I и II) также опубликовал и снабдил комментариями Штрунц (Изд. Дидерих, Лейпциг, 1913). [Имеются также сокращенные издания (Schriften, herausge-

geben von J. Kayser, Leipzig, 1921; Sämtliche Werke in Zeitgemässer Kurzer Auswahl, herausgegeben von J. Strebel, Bd. 1—8, St.-Gallen, 1944—1949; The Hermetic and Alchemical Writings of ... Paracelsus..., vol. 1—2, London, 1894; Selected Writings, ed. J. Jacobi, London, 1951.)]

^{22*} «De morbis ex tartaro oriundis», «De gradibus et compositionibus», «Paragranum in quo columnae quatuor (philosophia, astronomia, alchymia et proprietates medici) describuntur», «Paramirum de quinque entibus omnium morborum», «Paramirum aliud», «De mineralibus», «De ortu rerum naturalium», «De transformatione rerum naturalium», «Archidoxa medicinae». Приведены полные заглавия сочинений Парацельса (по кн. Partington, vol. 2, p. 125).

^{23*} Пиротехния (от греч. πῦρ — огонь, τέχνη — искусство) — здесь то же, что алхимия или химия. Ван Гельмонт называл себя «philosophus per ignem» (Partington, vol. 2, p. 217), т. е. философом, через огонь действующим (М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1951, стр. 358), а алхимию — пиротехнией (Partington, там же, стр. 218).

^{24*} См. главу о Ван Гельмонте в кн.: Partington, A history of chemistry, vol. 2, p. 209—243 (имеется список работ Ван Гельмонта и литература о нем), а также статью: J. R. Partington, «Annals of Science», vol. I, p. 359—384, 1936; перепечатана в кн.: Great Chemists, ed. by E. Farber, New York — London, 1961, p. 81—115.

²⁵ Ван Гельмонт впервые употребил слово «газ (gaz)»; он избрал его, имея в виду хаос. Впоследствии предпочтение было отдано слову «gas».

²⁶ Ван Гельмонт назвал угольный ангидрид «лесным газом» [«gas silvestre»] и отметил, что он образуется при действии кислот на известняк или растительную золу, при горении угля, при брожении молодого вина (в то же время Ван Гельмонт заметил, что угольный ангидрид не образуется из составных частей вина); кроме того, он установил присутствие угольного ангидрида в различных минеральных водах и в продуктах дыхания.

^{27*} J. V. van Helmont, Ortus medicinae..., vol. 1—2, Amsterodami, 1648; перевод издавался под несколько измененными заглавиями, последнее (4-е) имеет подзаголовок «vel Opera omnia», Hafniae, 1707.

²⁸ Гефер, кроме того, ссылается на два издания этих трудов в Венеции (1651 и в 1652 гг.), одно в Лионе (1656) и три во Франкфурте (1661, 1681 и 1707). В 1662 г. появился английский перевод трудов Ван Гельмонта, а в 1671 г. — французский, сделанный Жаком Ле Контом.

²⁹ M. Delacoe, Histoire de la chimie, Paris, Gauthier-Villars, 1920, p. 74.

³⁰ W. Rommelaere, Études sur J. V. van Helmont, Mémoires de l'Académie de Médecine de Belgique, 1868. Цитируется по Делякру.

³¹ Кроме цитированных работ о Ван Гельмонте, см. также J. M. Caillau, Mémoires sur J. V. van Helmont et ses écrits, Bordeaux, 1819; H. Masson, Essai sur la vie et les ouvrages de van Helmont, Bruxelles, 1857; F. Strunz, J. V. van Helmont, Ein Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften, Leipzig und Wien, 1907; кроме того, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 142; T. L. Davis, J. Chem. Education, 5, 671 (1928); van Kloster, Ibid., 24, 319 (1947); Redgrove, J. V. van Helmont, Alchemist. Physician and Philosopher, London, 1922.

^{32*} O. Tachenius, Hippocrates chemicus..., Venetiis, 1666; Parisii, 1669 [известны и другие издания, последнее Venetiis, 1697].

³³ О Тахении см. Benedicenti. Malati, medici e farmacisti, Milano, 1924, p. 797. [См. также Partington, vol. 2, p. 291—296 (имеется библиография).]

^{34*} Речь идет о получении водного раствора серной и сернистой кислот сжиганием серы под стеклянным колоколом (лат. и итал. campana) в присутствии водяного пара; продукт реакции назывался Spiritus sulphuris per campanam, т. е. серный спирт [полученный] с помощью колокола.

^{35*} Angeli Salae Vicentini chymiatři candidissimi et archiatři Megapolitani opera medico-chymica quae extant omnia, Francofurti, 1647.

^{36*} O. Tachenius, Saccharologia, Rostock, 1637; Tartarologia, Rostock, 1632; Aphorismorum chymiatricorum synopsis, Bremen, 1620.

³⁷ См. R. Capobus, Angelo Sala, Berlin, Verlag Chemie, 1933; A. Cossa, Angelo Sala, medico e chimico vicentino del sec. XVII, Vicenza, 1894; Giulio Provenzal, Profili di chimici Italiani, Roma, 1938, p. 11. [См. также Partington, vol. 2, p. 276—280; имеется библиография.]

^{38*} Essais de Jean Rey, docteur en médecine. Sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine, A. Bazas, 1630.

III. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ

Эта редчайшая книга неоднократно переиздавалась. См. *Essais de Jean Rey...*, édition nouvelle avec commentaire, publiée par Maurice Petit, Paris, 1907; имеется факсимильное издание с введением и примечаниями D. McKie (London, 1951) и немецкий перевод в серии *Ostwald's Klassiker*, № 172, Leipzig, 1909.

³⁹ Hoefler, *op. cit.*, t. II, p. 254; Kopp, *Geschichte der Chemie*, III, S. 131. [Историко-критический анализ работы Рея и библиографию см. Partington, vol. 2, p. 631—635. См. также Лемэ, Жан Рей, предшественник Паскаля, Торричелли и Лавуазье, *Успехи химии*, 1939, т. 8, вып. 4, стр. 616—618.]

⁴⁰ Benedicenti, *op. cit.*, p. 539 [Partington, vol. 2, p. 172—174].

^{41*} *Rerum chymicarum epistolica forma ad philosophos et medicos quasdam in Germania excellentes descriptarum... libri I—III*, Francofurti, 1599; *Alchemia...*, Francofurti, 1597, *De iudicio aquarum mineralium*.

⁴² E. Darmstaedter, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 107; Ottmann, *Verhandlungen der Ges. deut. Naturforscher*, 1894, II, p. 79. [Partington, vol. 2, p. 244—267; имеется библиография.]

^{42a} * Учение о пяти началах: трех активных — спирте (ртути), масле (сере), соли — и двух пассивных — земле и флегме (воде) — впервые высказал в 1621 г. Себастьяно Бассо. Это учение, основанное на наблюдениях над деструктивной перегонкой растительных и животных веществ, было широко распространено среди химиков до конца XVII в.

^{43*} Отсюда название фаянс (по-итальянски *faenza*).

^{44*} В 1744 г. в Петербурге был основан один из первых заводов твердого фарфора (ныне Фарфоровый завод имени М. В. Ломоносова). Здесь Д. И. Виноградов в 1746—1747 гг. открыл рецепт масс и глазури для твердого фарфора; в 1753 г. завод начал принимать заказы. См. М. А. Безбородов, Дмитрий Иванович Виноградов — создатель русского фарфора, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.

⁴⁵ Относительно стекольного ремесла и венецианских фабрик подробные данные приведены в работе: Bussolin, *Guida delle fabbriche vetrarie di Murano, Venezia*, 1842; см., кроме того: Pio Molmenti, *Storia di Venezia*, vol. I, Bergamo, 1927. Самый древний документ относительно венецианского стекольного ремесла восходит, кажется, к 1090 г. См. по этому вопросу U. Forti, *Storia della tecnica italiana*, Firenze, Sansoni, 1941, p. 28.

^{46*} Эта книга очень долго была наиболее авторитетным руководством по производству стекла и много раз переиздавалась. Назовем амстердамское издание с примечаниями и дополнениями X. Меррета (*Antonii Neri florentini de arte vitraria libri VII et in eosdem Christophori Merretti observationes et notae... Amsteraedami*, 1686). Немецкий перевод его, дополненный И. Кункелем, вышел в трех изданиях (*Johannis Kunkelii, Ars vitraria experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst*, Nürnberg, 3 Edition, 1743); имеется французский перевод, сделанный П. Гольбахом (*A. Neri, Ch. Merret et J. Kunkel, Art de la verrerie...*, Paris, 1752).

^{47*} Речь идет о голландере или ролле — машине для измельчения волокнистых материалов, служащих для изготовления бумажной массы; эта машина состоит из резервуара, в котором вращается барабан с насаженными на него ножами.

⁴⁸ [C. Plinius Secundus]. *Hist[oria] nat[uralis]...*, lib.] XXXIII, 41, 42, 43.

^{49*} Урбан Иерне (1644—1724) — шведский врач, химик и металлург. В 1683 г. ему было поручено реорганизовать «Королевскую химическую лабораторию», основанную в 1637 г. в Стокгольме одновременно с Берг-коллегией, но постепенно пришедшую в упадок (J. A. Almqvist, *Bergskollegium och Bergslagsstaterna*, 1637—1857. Stockholm, 1909; цит. по кн.: C. Benedicks, *Metallographic researches*, New York, 1926, p. 205). См. Я. П. Страдынь, П. И. Страдынь, *Шведский ученый XVIII в. Урбан Иерне и его связи с Прибалтикой*, в сб. *Из истории медицины*, I, Рига, 1957, стр. 57—62; Partington, *A history of Chemistry*, vol. 3, London, 1962, p. 162—164 (следует иметь в виду, что эти авторы приводят ошибочную дату основания стокгольмской лаборатории — 1683 г.). Труды этой лаборатории издал в 1753 г. Ю. Г. Валлерийус.

^{50*} Есть немецкий перевод: V. Biringuccio, *Pirotechnia...*, übers. von O. Johannsen, Braunschweig, 1925. Как видно из дальнейшего, Бирингуччо подразумевает под пиротехнией все области техники того времени, связанные с использованием огня.

⁵¹ На заслуги Бирингуччо впервые обратил внимание Гуарески в глубоком исследовании, опубликованном в *Suppl. Ann.*, 22, 419 (1904). Первую часть «Пиротехнии» опубликовал с примечаниями А. Миели (Бари, 1914). О Бирингуччо см., кроме того, O. Johannsen, *Buch der Grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 70; G. Provenzal, *Profili di chimici italiani*, Roma, 1938, p. 5 [Partington, vol. 2, p. 32—37].

^{52*} Georgii Agricolae, De re metallica libri XII. Basileae, 1556.

^{53*} De natura fossilium, libri X (имеется английский перевод: Agricola, De natura fossilium... transl. by M. C. Bandy and J. A. Bandy, Geological Society of America, Special Paper № 63, New York, 1955); De ortu et causis subterraneorum.

⁵⁴ Технические сочинения Агриколы переведены на немецкий язык К. Шиффнером и опубликованы с введением Дармштедтера [Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen..., Berlin, 1928]; английский перевод «De la metallica» опубликован Гувером в 1912 г. [De re metallica... Translated by H. C. and L. H. Hoover, London, 1912; есть перепечатка (New York, 1950). Недавно в серии «Классики науки» вышел русский перевод: Г. Агрикола, О горном деле и металлургии, в 12 кн., Изд. АН СССР, М., 1962.] Об Агриколе см., кроме того, L. Darmstädter, G. Agricola, München, 1926 и Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, 1929; G. H. Jacobi, Der Mineralog G. Agricola und sein Verhältnis, f. Wissenschaft seiner Zeit, Leipzig, 1889; O. Vogel, Stahl und Eisen, 36, 405 (1916). [С. В. Шухардин, Георгий Агрикола, М., Изд. АН СССР, 1955; Partington, vol. 2, p. 42—62.]

⁵⁵ О Глаубере см. P. Walden, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, 1929, S. 191. [Partington, vol. 2, p. 341—361.]

⁵⁶ См. Hoefel, op. cit., II, p. 105.

^{57*} Годы жизни Палисси точно не установлены; обычно указывают 1509 или 1510—1589 или 1590.

⁵⁸ См. H. B. Hauschmann, Bernhard Palissy, der Künstler, Naturforscher und Schriftsteller als Vater der induktiven Wissenschaftsmethode des Baco von Verulam, Leipzig, 1903.

⁵⁹ См. Hoefel, op. cit., II, p. 92; M. L. Foster, Journ. Chem. Education, 8, 1045 (1931). [Partington, vol. 2, p. 69—77.]

^{60*} Traité de l'or potable; De l'art de terre; Traité des métaux.

^{61*} B. Palissy, Oeuvres, revues... et avec des notes par M. Faujas de Saint-Fond et M. Gobet, Paris, 1777; Oeuvres complètes; Paris, 1844; перепечатки: Paris, 1880; Nouveau tirage, augmenté d'un avant-propos de J. Orsel, Paris.

^{62*} См. В. П. Зубов, Николай из Отрекура и древнегреческие атомисты, Труды Ин-та истории естествозн. и техн., 10, 338 (1956).

⁶³ Lange, Histoire de matérialisme, I, p. 209.

⁶⁴ Felice Tocco, Le opere latine di Giordano Bruno, Firenze, 1889.

^{65*} G. Bruno, De triplici minimi et mensura... Francofurti, 1591.

1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Ятрохимия принесла значительную пользу химии, поскольку способствовала освобождению ее от наслоений алхимии и расширила сведения о жизненно важных соединениях, оказав тем самым благотворное влияние и на фармацию. Но на протяжении долгого времени ятрохимия также была помехой для развития химии, потому что сужала поле ее исследований. Фармация еще не химия, а поэтому ятрохимия не могла решить полностью сложную проблему, поставленную перед нашей наукой в процессе ее формирования. Это видно из того, что наряду с ятрохимиками немало деятелей технической химии избирали совершенно иной путь, внедряя химию в жизнь и ставя ее на службу человеку. Но техническая химия, особенно в тот период, не могла ни поставить, ни решить основные проблемы химии как науки, а именно те, которые относились к составу тел. И вот различными путями выходят на сцену исследователи, которые в XVII и XVIII вв. своими открытиями способствовали созданию первых научных теорий химии.

Одно из важных направлений создали химики, работавшие с газами (химики-пневматики), которые, пожалуй, скорее, бессознательно, чем сознательно, поставили своей целью изучение веществ в газообразном состоянии. Не следует, однако, удивляться тому, что химическое изучение газов позволило открыть физические законы зависимости объема газов от давления и температуры: влияние давления на объем газа было установлено Бойлем в 1660 г. и Мариоттом в 1677 г.; гораздо позднее Вольта (1792) и Гей-Люссак (1802) установили влияние температуры. Эти законы вместе с законом Гей-Люссака об объемных отношениях при соединении газов составляют основу *пневматологии*, или науки, имеющей целью изучение вещества в газообразном состоянии. В настоящее время пневматологию не рассматривают как отдельную ветвь естествознания, потому что она вошла в две очень важные науки — физику и химию, но иное положение было в XVII и XVIII вв.

Основоположителем пневматической химии был Ван Гельмонт, который не только ввел термин *газ* (*gaz* или *gas*), но и положил основание пневматической химии своими наблюдениями над образованием непохожего на воздух «лесного газа» (*gas silvestre*) при действии кислот на известняк, при брожении молодого вина и при приготовлении пива, а также при горении угля. Эти наблюдения, сделанные в первой половине XVII в., когда газы, выделявшиеся во время лабораторных работ, рассматривались как разновидность воздуха, имели большое значение.

И все же крупнейшим представителем пневматической химии следует считать Бойля и не только потому, что им был открыт закон, носящий его имя, но и потому, что он ввел первые аппараты для собирания воздуха и тем самым дал в руки химиков важнейшее средство для выделения и изучения других газов.

Из химиков, деятельность которых протекала в XVIII в., следует упомянуть следующих: Блэка, более подробно изучившего «лесной газ» и давшего ему название «*связывающийся воздух*» вследствие его способности поглощаться концентрированными щелочами и известью; Кавендиша, который впервые (1766 г.) описал водород, или «горючий воздух», и более тщательно изучил атмосферный воздух и «связывающийся воздух»; Даниеля Резерфорда (1749—1819), который выделил из воздуха азот (1772); Пристли, открывшего кислород (1774); Шееле, который независимо от Пристли открыл и изучил кислород; Лавуазье, изучившего кислород и выяснившего истинную роль его в процессах горе-

ния, обжигания и дыхания; Фонтану, который одним из первых применил аппараты для измерения газов, открыл водяной газ и провел в 1766 г. важные исследования «селитряного воздуха» [окси азота].

Открытие и изучение газов главным образом привело к падению теории флогистона и, следовательно, к созданию новой химии. Это является немалой заслугой, которая заставляет нас теперь оценивать весьма положительно пневматическую химию, тем более что химики-пневматики в своих трудах частично примыкали к теории флогистона, господствовавшей в XVIII в., но одновременно закладывали экспериментальные основы главных химических процессов — от химического взаимодействия вообще до явлений горения в особенности. Период от Бойля до Лавуазье — это время расцвета экспериментальных исследований, которые не потеряли своего значения для новой химии; весьма важной была и деятельность многочисленных других исследователей, приверженцев теории флогистона.

Прежде чем приводить биографические сведения о наиболее крупных химиках и излагать теорию флогистона, следует обратить внимание еще на один вклад химиков-пневматиков, относящийся к методам исследования газов. Первые попытки манипулирования с газами наталкивались на немалые трудности, как это видно из опытов Ван Гельмонта и Бойля, хотя последний уже ввел некоторые приборы для получения и собирания газов. В этом отношении внесли свой вклад также С т и в е н Х е й л з (1677—1761) и Р и ч а р д К и р в а н (1733—1812).

Трудность собирания таких хорошо растворимых в воде газообразных соединений, как аммиак, хлористый водород, сернистый ангидрид и т. д., была устранена Пристли, который начал использовать ртуть вместо применявшейся до того воды; тем самым была открыта возможность для изучения самых различных газов. Правда, представление об индивидуальности газов и об их составе все еще оставалось довольно неясным вплоть до конца XVIII в., но никто из исследователей не сомневался, что их следует отличать от атмосферного воздуха, всегда рассматривавшегося как прототип газообразного вещества, от которого должны брать начало все остальные газы. Этому способствовала и аристотелевская концепция элементов, долго удерживавшаяся и в новую эпоху. Ни наблюдения Бойля, согласно которым в процессах горения, обжигания, а также дыхания принимает участие составная часть воздуха, ни важные наблюдения Мейова, согласно которым в воздухе присутствует «огненно-воздушное» или «селитряно-воздушное» вещество (*ignoaëreus* или *nitroaëreus*), необходимое для процессов горения и играющее активную роль в дыхании, поскольку оно превращает венозную кровь в артериальную, — ничто не поколебало убеждения в том, что воздух представляет собой простое вещество. Когда Резерфорд отделил азот от «сгоревшего воздуха» (а до него Шееле в 1770 г. выделил азот таким же способом, но не сообщил об этом) и когда Пристли и Шееле нашли, что кислород представляет собой другую составную часть воздуха, способную поддерживать горение и дыхание, только тогда воздух стали рассматривать как смесь газов. Представления теории флогистона помешали этим двум химикам дать правильное истолкование роли кислорода в явлениях горения и дыхания; заслуга такого объяснения принадлежит Лавуазье. Тем не менее экспериментально было установлено, что атмосферный воздух является смесью; для того времени это было важным результатом ¹.

2. РОБЕРТ БОЙЛЬ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ И АТОМИСТИКА XVII в.

В истории науки редко встречаются такие мыслители, как Роберт Бойль, в котором выдающаяся способность к аналитическому мышлению сочеталась с даром наблюдательности и искусством экспериментатора.

Бойль родился в замке Лисмор в Ирландии 25 января 1627 г. седьмым мальчиком из четырнадцати детей графа Корка, учился в Итоне и Женеве, много путешествовал по Европе. Вернувшись на свою виллу в Стэлбридже, посвятил себя занятиям и исследованиям в области естественных наук; в 1654 г. он переселился в Оксфорд, где продолжал свои занятия. Наряду с этим, вероятно под влиянием знакомства во время путешествий по Италии и Франции с происходившим там обменом мнений между учеными и философами, он уделил большое внимание развитию «Невидимой коллегии»², научного общества, составившего ядро основанного в 1663 г. Королевского общества в Лондоне. В 1668 г. Бойль переселился в Лондон, где продолжал свою деятельность в области научных исследований и культуры; особенно много он сделал для развития Королевского общества. Бойль отличался редкой скромностью и большой добротой; будучи очень религиозным, он избегал личных столкновений и уклонялся даже от научной полемики.

На химию Бойль имел совершенно особый взгляд; он считал ее наукой, способной добиться истинной самостоятельности путем отделения как от алхимии, так и от медицины³. В только что цитированной работе Мейер приводит нечто вроде научной программы, заимствованной из «Предварительного рассуждения» Бойля и позволяющей сделать вывод не только о новизне его идей, но и о его заслугах в развитии экспериментальных методов. «Химики, — утверждал Бойль, — до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они усматривали свою задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я смотрю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями. Если бы люди принимали успехи истинной науки ближе к сердцу, нежели свои личные интересы, тогда можно было бы легко доказать им, что они оказывали бы миру величайшие услуги, если бы посвятили все свои силы производству опытов, собиранию наблюдений и не устанавливали бы никаких теорий, не проверивши предварительно их справедливости путем опытным»⁴.

Тот же Мейер полагает, что «экспериментальный метод и связанное с ним тщательное наблюдение явлений должны, следовательно, по мнению Бойля, составлять единственно верную основу научных спекуляций. Это положение, благодаря которому химия и стала стремиться к установлению основных законов исключительно экспериментальным путем, составляет бессмертную заслугу Бойля»⁵.

Мейер переоценивает значение деятельности Бойля в разработке экспериментального метода, введенного в том же веке в физику Галилеем. Наблюдение и эксперимент у Бойля более тесно связаны с взглядами Френсиса Бэкона, чем Галилея: первое является эмпирическим, второй — рациональным, причем речь идет о рационализме особого рода, в котором галилеевский метод и эмпирическое наблюдение соединены иным образом. Однако нельзя отрицать, что Бойль в своих исследованиях газов испытал влияние школы Галилея. В опытах, которые привели Бойля к открытию



Роберт Бойль. Гравюра XVII в. (Университетская библиотека, Базель).

его хорошо известного закона, чувствуется сильное влияние опытов Торричелли по изучению атмосферного давления. С галилеевскими трудами Бойль познакомился не только во время путешествий в Италию, но и по сочинению «О теле» философа Гоббса⁶, где особо отмечены законы движения, открытые Галилеем. Бойль, однако, не был настолько подготовленным (конечно, состояние химии в то время и не допускало этого), чтобы применить галилеевский метод в химии, иначе он предвосхитил бы труды Лавуазье и Дальтона. Наоборот, доктрина Бойля не выходит еще из сферы абстракции и в ней ощущается влияние основателей Королевского общества, в особенности Глэнвила, который в своем сочинении «Научный скептицизм»⁷ (1665) придал натуральной философии характер анимизма. Эмпиризм Бойля, безусловно, оказал влияние на молодого философа Локка, друга и почитателя Бойля.

Научные труды Бойля можно разделить на три части:

- 1) *физические исследования,*
- 2) *химические исследования,*
- 3) *корпускулярная теория.*

Физические исследования достигли своей кульминации — они привели к открытию известного закона, носящего имя Бойля и Мариотта. Этим исследованиям мы касаться не будем.

Благодаря химическим исследованиям Бойля с его именем связаны различные отрасли химии — теоретической, аналитической и неоргани-

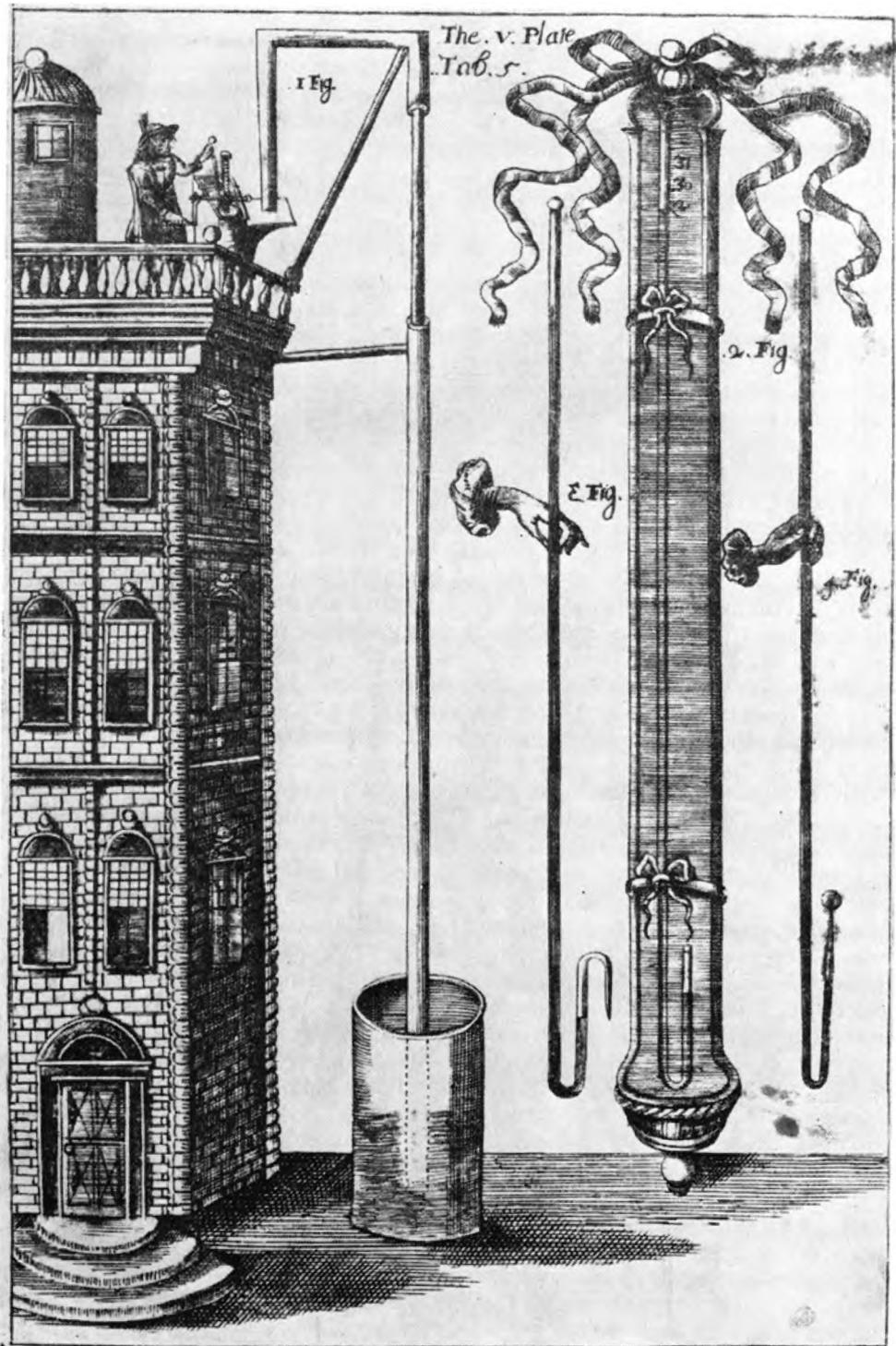
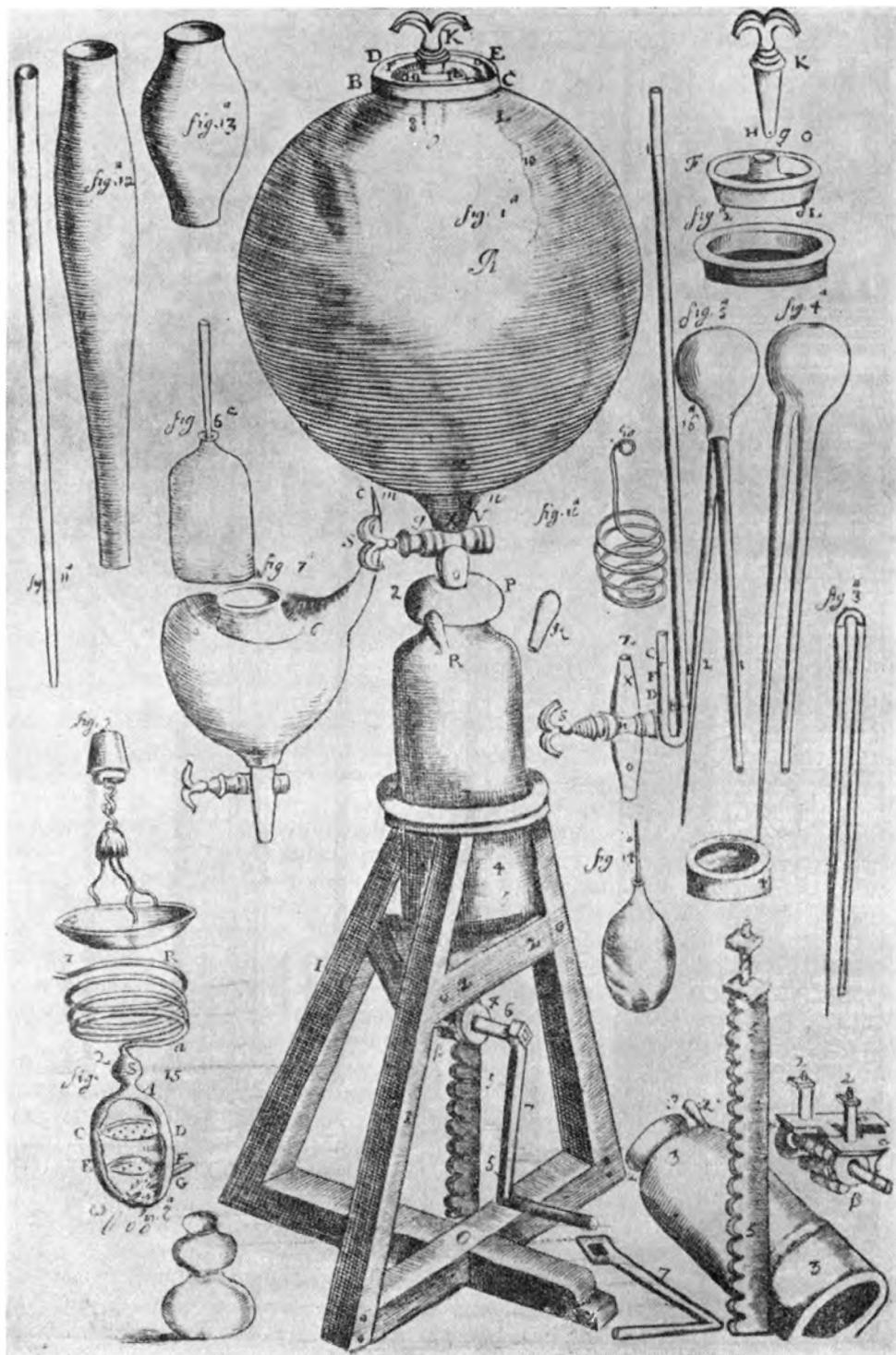


Рисунок из дополнений к книге «Химик-скептик» Р. Бойля (Женева, 1694).



Фронтиспис книги «Новые опыты» Р. Бойля с изображением воздушного насоса.

ческой. Краткий обзор этих исследований позволит познакомиться с разнообразными наблюдениями Бойля, имеющими важное значение.

Под влиянием алхимической традиции Бойль изучал явления горения, обжигания металлов и дыхания; он обнаружил, что в этих процессах принимает активное участие какая-то составная часть воздуха. Это наблюдение, будь оно несколько углублено, привело бы его к открытию кислорода; хотя этого и не произошло, все же наблюдение Бойля имело значение для правильного истолкования тех же явлений в следующем столетии. Бойлю также принадлежит заслуга освобождения этого наблюдения от пелены, в которую его закутали последователи алхимии. Для Бойля было ясно, что химические реакции связаны с соединением весомых элементов; от его наблюдательности также не ускользнуло, что при горении органических веществ, таких, как винный спирт, воск, бальзамы и т. д., всегда образуется вода. Кроме того, пользуясь весами, он показал, что при обжигании металлов происходит увеличение веса; он также наблюдал почернение хлористого серебра, но причину этого видел в действии воздуха, а не света.

Важное значение имеют также исследования фосфора, начатые Бойлем после того, как алхимик Бранд из Гамбурга (1663) обнаружил, что продукт перегонки сухого остатка от выпаривания мочи светится в темноте (т. е. дает «холодное пламя») и что фосфоресценция обусловлена, как утверждал немного позднее Эльсгольц, «светящимся камнем» или «фосфором». Тогда были известны и другие фосфоресцирующие продукты, например «болонский камень», «солнечный камень» Кашороло и Бегателло (1602) и «фосфор Болдуина» (1674). Через некоего доктора Крафта из Дрездена Бойль получил указания, необходимые для воспроизведения опытов Бранда, и в 1680 г. ему удалось получить фосфор (который некоторое время называли «фосфором Бойля») ⁸. Занимаясь получением фосфора, Бойль пришел к открытию фосфорной кислоты и фосфористого водорода. Изучая продукты перегонки дерева, он заметил, что «пиродревесная» кислота тождественна кислоте, получаемой при перегонке уксуса. Кроме количественного изучения различных химических реакций, Бойль систематически использовал некоторые реакции для распознавания веществ; он ввел наименование «анализ» для обозначения соответствующих операций и прибегал также к применению *индикаторов*, получаемых из растений. Для определения кислот, щелочной и нейтральной реакций он пользовался «реактивными бумажками» (например, лакмусовой). Реакции осаждения также не ускользнули от его наблюдательности. Исследование процесса окрашивания солей железа экстрактами веществ, содержащих танин (листья дуба, чернильные орешки), позволило ему получить черные чернила и дать точную пропись их изготовления. Лабораторное оборудование и аппараты для работы, требующей большой точности, были значительно усовершенствованы Бойлем, который ввел градуированные приборы для измерения газов и жидкостей. Опыты Бойля представляют подлинный прогресс как в отношении аппаратуры, так и по ставившимся целям.

Исследования Бойля вели к объяснению химических реакций на основе понятия *элемента*. Отрицая научное значение аристотелевских и алхимических элементов, слишком многочисленных и недостаточных для объяснения всех известных фактов, он утверждал, что элементы суть неразлагаемые дальше составные части тел, и считал, что их число должно быть больше числа, которое позволяли предвидеть ранее предложенные теории. Его корпускулярная теория, которая, по существу, представляет собой атомистику, стремится отчасти опереться на химические факты.

CHYMISTA SCEPTICVS
VEL
DV BIA ET PARADOXA
CHYMICO-PHYSICA,
Circa SPAGYRICORVM Principia, vulgò dicta HYPOSTATICA,
Prout proponi & propugnari solent à Turba
ALCHYMISTARUM
Cui Pars præmittitur
Al. erius cujusdam Dissertationis ad idem Argumentum spectans.
Ab Honoratissimo
ROBERTO BOYLE
NOBILI ANGLO, è SOCIETATE REGIA.



COLONIAE ALLOBROGVM,
Apud SAMVELEM DE TOURNES.

M. DC. LXXVII.

Титульный лист книги Бойля «Химик-скептик или химико-физические сомнения и парадоксы, касающиеся спагирических начал, часто называемых гипостатическими, как их обычно предлагает и защищает большинство алхимиков, чему предпослана часть другого рассуждения на ту же тему». Женева, у Самюэля де Турна, 1677.

Так, наблюдая изменения некоторых тел при действии определенных реагентов, которые как бы разрушают природу этих тел, но не их «сущность», Бойль заключил, что «корпускулы», из которых образованы тела, остаются неизменными при различных превращениях последних. Например, если мы действуем на золото царской водкой, а на серебро, медь и ртуть — азотной кислотой, то видим, как эти металлы исчезают, но их корпускулы, растворенные в кислоте, должны сохраниться без изменения, потому что из этих растворов можно снова получить исходные металлы.

Только что приведенные принципы были действительно новыми (более того, можно сказать, что они были необходимы для создания химической теории атомов и мы вновь встречаем их в теории Дальтона), но этого оказалось недостаточно для построения научной теории, потому что отсутствовало понятие атомного веса. Бойль заимствовал у древних идею универсальной материи, общей для всех тел и непроницаемой⁹. Тела возникают из этой универсальной материи, обладающей тремя основными свойствами: *формой, величиной и движением* (или *покоем*) благодаря *акциденциям*, среди которых первое место принадлежит движению. Акциденции бывают первичными и вторичными; корпускулы также могут быть первичного и вторичного порядка. Первичные корпускулы суть *элементы*, т. е. *непосредственные начала* различных видов тел; при их соединении возникают химические вещества или смеси. Соединение происходит благодаря особому рода сродству или притяжению. Герман Кошп¹⁰ приходит к довольно сомнительному утверждению, согласно которому Бойль тем самым показал себя приверженцем теории притяжения между атомами, что историк материализма Ланге более склонен приписать Ньютоу. Для истории химии эта деталь, однако, имеет относительный интерес, потому что ни Бойль, ни Ньютон в последующем такой идеи не развивали. В действительности термин «сродство» (*affinitas*) до Бойля употреблял Альберт Великий, чтобы обозначить соединение сходных веществ (по аналогии с аксиомой древних «подобные с подобными» — *similia similibus*), а также Глаубер. Но как химическое понятие это представление оказалось плодотворным только в XVIII в. главным образом благодаря Бергману и Жоффруа.

При помощи своей корпускулярной концепции Бойль объяснял различные агрегатные состояния материи. Газообразное состояние, согласно его представлениям, характерно главным образом для воздуха, состоящего из частиц самой разнообразной формы, что обуславливает его упругость. Корпускулы жидкости соприкасаются только в немногих местах своих поверхностей и поэтому обладают некоторой свободой движения, в то время как в твердых телах они соединены между собой настолько прочно, что не могут взаимно перемещаться. Твердое состояние возможно благодаря плотности корпускул, нахождению их в состоянии покоя и сближенности.

Результаты своих исследований Бойль публиковал в журнале Лондонского королевского общества «*Philosophical Transactions*». Его главные сочинения: «Химик-скептик» (Лондон, 1661)¹¹, «Опыты и рассуждения о цветах» (1663), «Некоторые опыты и рассуждения по физиологии» (1661), «Возникновение форм и качеств, согласно корпускулярной философии» (1666), «О совместимости специфических лекарств с корпускулярной философией» (1685).^{11а}

«Химик-скептик» — одно из самых важных сочинений Бойля, напечатанное сначала анонимно, а затем под фамилией автора; имело большой

успех также в латинском переводе. Это сочинение опубликовано во 2-м томе «Полного собрания сочинений», изданного в Венеции¹².

Как уже говорилось, в корпускулярной теории Бойля отсутствовало понятие атомного веса; даже при уточнении и большой конкретизации понятия элемента эта теория не стала необходимой для экспериментальной химии. Это связано прежде всего с отсутствием количественных принципов, позволявших определять атомный вес элемента. Даже будучи последователем экспериментального метода, Бойль выступает двояко: с одной стороны, его трудам присуща новизна, и они в некотором отношении являются действительно новаторскими; с другой стороны, эти труды несут следы перипатетической науки, разработанной схоластикой.

В XVII в., кроме Бойля, было много других атомистов, которые, хотя и не способствовали непосредственно успехам химии, заслуживают упоминания; эти атомисты были философами, врачами и физиками. Для лучшей характеристики различных течений атомистической мысли мы будем различать атомизм метафизический,¹ естественно-исторический и физический.

Метафизический атомизм в XVII в. был представлен Гассенди, Кордемуа и Кадворсом; первый из них довольно хорошо известен как натурфилософ, двое других менее известны.

Пьер Гассенди (1592—1655). Вернувшись к атомистике Эпикура, Гассенди в основу учения о строении материи положил представления об атомах и пустоте между ними. Тем самым он выступил как антикартезианец. Согласно Гассенди, атомы отличаются между собой по величине, форме и весу; кроме того, они неделимы, непроницаемы и способны к движению. В результате соударений скорость их движения может увеличиваться и уменьшаться. Согласно Ланге¹³, Гассенди отождествил вес атомов с их природной способностью к движению. Таким образом, речь идет о некоей абстракции, а не о научном понятии. Атомистическая система Гассенди изложена в его труде «О жизни, нравах и учении Эпикура» (1647)¹⁴.

Жиро де Кордемуа (1620—1684) следовал картезианскому образу мыслей; он допускал делимость вещества вплоть до атомов, которые получают движение от духовной силы, руководящей толчками и остановками¹⁵.

Неоплатоник Ралф Кадворс (1617—1688) для объяснения конституции материи принял корпускулярную теорию: он считал, что движение атомов регулирует духовный формообразующий посредник¹⁶.

Из многих представителей *естественноисторического* атомизма XVII в. следует упомянуть Бассо, Зеннерта, Маньяна и Беригара; все они, кроме последнего, были врачами и находились под влиянием ятрохимического учения. Они, однако, не были экспериментаторами и не внесли реального вклада в развитие химии.

Себастьяно Бассо, о жизни которого известно мало¹⁷, изложил свою атомистическую концепцию в сочинении «Философия природы против Аристотеля» (Женева, 1621); в разработке ее он примыкает к итальянской естественноисторической мысли, особенно к Телезио. Исходя из неоплатонизма и опираясь на воззрения Лукреция, Бассо стремился согласовать учения Анаксагора и Демокрита. Под влиянием ятрохимических представлений Бассо расширил атомистическую концепцию, приняв, что образование веществ происходит путем соединения элементов, а разложение веществ на те же самые элементы вызывается определенной физической причиной. Таким образом, Бассо в неявной форме высказывает мысль о том, что элементы, принимающие участие в образовании соединений, остаются неизменными и могут быть получены снова в процессе разложения. На формирование взглядов Бассо, вероятно, повлияли работы венецианца Анджело Салы. Бассо проявил себя противником аристотелевского учения об элементах, но в то же время он не дал объяснения свойств элементарных частиц. Поэтому не следует переоценивать научного значения атомистики Бассо¹⁸.

IV. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ГАЗОВ)

Другим ятрохимиком был Д а н и е л ь З е н н е р т (1572—1637), который независимо от Бассо, но под влиянием Фракасторо (1478—1553)¹⁹ и Агийона (1566—1617) пытался реалистически подойти к проблеме материи, однако его сочинения показывают, что он не освободился полностью от спиритуалистических воззрений.

Из сочинений Зеннерта наибольший интерес представляют следующие: «Краткое изложение естественной науки» (1618), «О согласии и несогласии химиков со сторонниками Аристотеля и Галена» (1619) и «Физические записки» (1635).

Зеннерт, которого мы упоминали в связи с данной им рекомендацией употреблять безвременник против подагры, сознавал важность знакомства с химией и стремился освободить ее от выводов, сделанных сторонниками Парацельса. Корпускулярная теория Зеннерта, однако, совсем не была оригинальной²⁰.

Точно так же французский врач Жан Кривостом Маньян в сочинении «Воскресший Демокрит или об атомах» (1646) пытался согласовать физику Аристотеля с материалистической системой Демокрита²¹. Маньян был профессором медицины в Павии.

К л о д Ж и л л е р м е д е Б е р и г а р²² был профессором в Пизе и Падуе; в сочинении «Пизанские круги или диалоги о древней и перипатетической философии» (1643—1647) проявил себя сторонником корпускулярной теории²³.

Представителями *физического атомизма* были ван Горль, Юнгиус, Дигби и Гульельмини.

Д а в и д в а н Г о р л ь, прозванный Горлеусом²⁴, обсуждал атомистику в сочинении «Работы по философии...», изданные после смерти автора²⁵ (1620); он принимал, что однородные тела состоят из сходных атомов, неоднородные тела — из несходных²⁶.

И о а х и м Ю н г и у с (1587—1657) проводил атомистические взгляды в «Лекциях по физике» (1629—1631) и «Сокращенном изложении физики» (1636). Он применял весы в некоторых опытах и заметил увеличение веса при обжигании металлов. Его корпускулярная теория имела отвлеченный характер, что довольно сильно сближало ее с метафизикой материалистов древности и натуралистов Возрождения. Корпускулярная теория Юнгиуса имеет большую аналогию с теорией Бойля²⁷.

Д и г б и (1603—1665)²⁸ отстаивал корпускулярно-кинетическую теорию, в рамках которой при помощи механических представлений объяснял чувственно-осязаемые свойства вещества. Он пришел к этой теории, опираясь на положение о дискретности материи²⁹. Корпускула для Дигби—реальность: силы, вызывающие уплотнение и разрежение, действуют механически.

Д о м е н и к о Г у л ь е л ь м и н и (1655—1710) — болонский математик. В монографиях «Философские рассуждения, навеянные внешним видом солей» (1688) и «Рассуждение о солях, изложенное в форме писем» (1705) он рационально применил корпускулярную теорию для объяснения формы кристаллов. Он выступает против взглядов древних на кристаллы как на игру природы и, наоборот, утверждает, что они получаются под действием молекулярных сил, подчиняющихся неизменным законам. Таким путем Гульельмини заложил основы научной кристаллографии³⁰.

Не исключено, что на Гульельмини оказали влияние «Неделимые» Б о н а в е н т у р ы К а в а л ь е р и (1598—1647), который развивал подобный взгляд в период, богатый корпускулярными представлениями о веществе, в книге «Геометрия, изложенная новым способом при помощи неделимых непрерывного»³¹ (1635), и корпускулярная концепция Д ж о в а н н и А л ь ф о н с о Б о р е л л и (1608—1679), основателя ятромеханики, изложенной в книге «О силе отражения и об естественных движениях, зависящих от тяжести».

Таким образом, деятельность Гульельмини протекала в традициях галилеевской школы.

Небольшое число только что упомянутых имен достаточно, чтобы показать, что атомистика XVII в. не получила по-настоящему научного определения и ограничивалась абстрактными построениями. Однако ее

заслугой было то, что она сохранила для научного исследования проблему дискретности вещества и косвенно показала невозможность применить такую теорию к химическим проблемам одним только умозрительным путем. Кроме того, был достигнут еще один важный результат — определение элемента, к которому пришли через работы Бойля; химия больше не оставит этого понятия, настолько оно оказалось необходимым для понимания явлений, связанных с реакциями между различными телами.

3. СОВРЕМЕННОКИ БОЙЛЯ

В XVII в. на химию наложила отпечаток деятельность выдающегося ученого Бойля. Тем не менее не только в самой Англии, но и в ряде других стран в тот период трудилось много химиков, из которых можно упомянуть Бехера, Годфри, Гомберга, Гука, Кункеля, Лемери и Мейова.

Из сочинений по химии, опубликованных в XVII в. в Италии, напомним о «Химической практике в диалоге между Термико и Анджелико» Франческо Мариа Муссати (Неаполь, 1678) и о «Химическом путеводителе» Карло Ланчилотти (Венеция, 1687).

Иоганн Иоахим Бехер (1635—1682) родился в Шпейере и умер в Лондоне, прожив бурную жизнь. Был алхимиком при разных дворах (Майнц, Мюнхен, Вена и т. д.), проявил себя как человек честный и чуждый обману. Был скорее фантазером, чем химиком-практиком; его считают предтечей теории флогистона. Действительно, рассуждая о составе неорганических веществ, он принял вместо ртути, соли и серы существование трех «земель»: «ртутной», «стеклюющей» и «горючей»; от различия количеств этих земель в образующихся телах зависят свойства последних. Горючая земля, названная Бехером жирной землей (*terra pinguis*), выделяется во время горения; тело тем горючее, чем больше содержит *terra pinguis*. «Подземная физика» (Франкфурт, 1669)³² и «Химические рассуждения» (1682) — наиболее важные сочинения этого замечательного мечтателя³³.

Амброзий Годфри (1669—1756) работал вместе с Бойлем над исследованием фосфора. Как об ученике Бойля о нем писал Смит³⁴, который, собственно, и обратил внимание на работы этого скромного химика.

Вильгельм Гомберг (1652—1715). Голландец по рождению, учился в Падуе, Болонье и Риме, жил в Париже в качестве «химика» герцога Орлеанского. Хотя Гомберг был еще заражен алхимическими представлениями, отстаивая по сути идею трех начал (ртуть, сера и соль), он внес вклад и в развитие практической химии. Гомбергу принадлежит открытие борной кислоты (1702). Он изучал свойства фосфора и нейтрализацию оснований кислотами.

Роберт Гук (1638—1703). Был сторонником Бойля. Принадлежал к той немногочисленной группе экспериментаторов, которые в XVII в. отметили увеличение веса при обжигании металлов и подчеркнули роль воздуха в этой реакции, но не смогли выяснить при этом истинную роль кислорода.

Иоганн Кункель (1638—1703). Алхимик при Лауенбургском дворе, саксонском курфюрсте и великом курфюрсте бранденбургском, достиг большой славы как самый выдающийся химик в Германии во времена Бойля³⁵. Он был убежден в возможности превращения неблагородных металлов в благородные. Участвовал в развитии прикладной химии³⁶ и написал практическое руководство «Экспериментальный физико-химический курс или химическая лаборатория», опубликованное в Гамбурге в 1716 г.³⁷

Николя Лемери (1645—1715). Противник алхимиков (он определил алхимию как «искусство без умения»), был блестящим преподавателем и популяризатором химии, как о том свидетельствует его «Курс химии»³⁸ (1675), получивший широкое распространение благодаря своей ясности и способу истолкования основных понятий. Сам Лемери подготовил 11 изданий этой книги, из которых последнее вышло посмертно в 1730 г.³⁹ Новое издание появилось в 1756 г. под редакцией Теодора Барона⁴⁰. Лемери определяет химию как «искусство разделять различные вещества, которые находятся в смеси»⁴¹. К смесям он относит минералы, растения и животных соответственно трем царствам природы, принимавшимся в естествознании того времени. Лемери, однако, не высказывает оригинальных идей ни о конституции тел, ни о химических



Фронтиспис книги «Подземная физика» Иоганна Иохима Бехера (Лейпциг, 1738).

EXPLICATION des plus communs Caractères Chymiques.

<p>(1) <i>Acier, Fer, ou Mars</i>.....♂</p> <p><i>Aunant</i>.....♁</p> <p><i>Air</i>.....△</p> <p><i>Alambic</i>.....⊗</p> <p>(5) <i>Alun</i>.....□</p> <p><i>Amalgame</i>.....⊕</p> <p><i>Antimoine</i>.....♁</p> <p><i>Aquarius</i>.....≡</p> <p><i>Argent ou Lune</i>.....☾</p> <p>(10) <i>Argent vif ou Mercure</i>.....☿</p> <p><i>Aries</i>.....♈</p> <p><i>Arsenic</i>.....♁</p> <p><i>Bain</i>.....B</p> <p><i>Bain marie</i>.....MB</p> <p>(15) <i>Bain vapoureux</i>.....VB</p> <p><i>Balance, Signe céleste</i>.....⚖</p> <p><i>Borax</i>.....W</p> <p><i>Brique</i>.....■</p> <p><i>Calcaner</i>.....⤿</p> <p>(20) <i>Camphre</i>.....⊖</p> <p><i>Cancer, ou Ecrevisse</i>.....♋</p> <p><i>Capricorne</i>.....♏</p> <p><i>Cendres gravelées</i>.....⊥</p> <p><i>Cendres</i>.....E</p> <p>(25) <i>Ceruse</i>.....†</p> <p><i>Chaux</i>.....CG</p> <p><i>Chaux vive</i>.....♁</p> <p><i>Ciment</i>.....⤿</p>	<p><i>Cinabre</i>.....♁ 33</p> <p>(30) <i>Cire</i>.....⊕</p> <p><i>Coaguler</i>.....HE</p> <p><i>Corne de Cerf</i>.....CC</p> <p><i>Cresset</i>.....+ ∇ ⊕</p> <p><i>Cristal</i>.....G</p> <p>(35) <i>Cuivre ou Venus</i>.....♀</p> <p><i>Cuivre brulé ou Aes ustum</i>.....♁</p> <p>.....♁ ♂ ♀</p> <p><i>Digerer</i>.....♁</p> <p><i>Distiller</i>.....♁</p> <p><i>Eau</i>.....∇ ≡</p> <p>(40) <i>Eau forte</i>.....∇</p> <p><i>Eau regale</i>.....∇</p> <p><i>Eau de vie</i>.....♁</p> <p><i>Esprit de vin</i>.....∇</p> <p><i>Esprit</i>.....— S P S P</p> <p>(45) <i>Estain ou Jupiter</i>.....♃</p> <p><i>Feu</i>.....△</p> <p><i>Fixer</i>.....♁</p> <p><i>Feu de Roue</i>.....⊖</p> <p><i>Farine de Briques</i>.....■</p> <p>(50) <i>Filtrer</i>.....3 3</p> <p><i>Fleurs d'Antimoine</i>.....♁</p> <p><i>Comme</i>.....♁</p> <p><i>Heure</i>.....♁</p> <p><i>Huile</i>.....⊖</p>
--	---

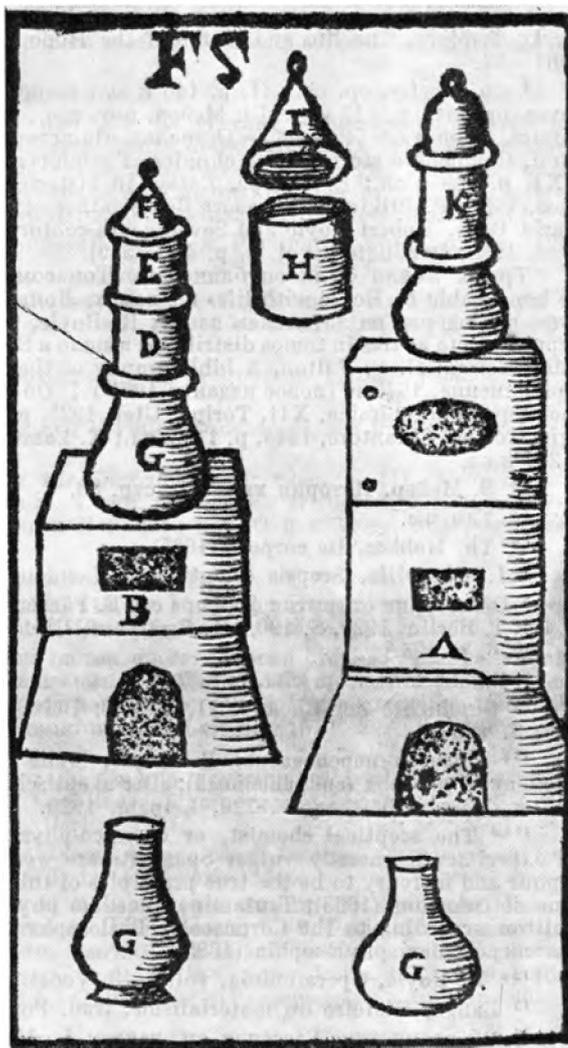
SUITE DES CARACTERES CHYMIQUES.

(55) Jow.....	♃♄	Savon.....	◇
Jumeaux, Signe céleste.....	♊	Scorpion Signe céleste.....	♏
Limaille d'Acier.....	♁→	Sel Alkali.....	☞ ♂
Lion Signe céleste.....	♌	(85) Sel Ammoniac.....	*
Litharge.....	♃	Sel commun.....	⊙ ⊙ ♂ ♀
(60) Lit sur lit, ou stratum.....		Sel gemme.....	♃ ⚔
super stratum.....	SSS FFF	Soude.....	↘
Luter.....	N	Soufre.....	♁ ♂
Marchasite.....	♁ ♂	(90) Soufre vivif.....	♁ ↘
Mercuré sublime.....	♁ ♂	Soufre noir.....	♁ ♂
Mercuré précipité.....	♁ ♂	Soufre des Philosophes.....	♁ ♂
(65) Mois.....	☒	Sublimer.....	♁ ⚔
Nitre ou Salpêtre.....	⊙	Tale.....	X
Nuit.....	☾☾	(95) Tartre.....	☞ ⚔ X
Or.....	♁ ♂	Terre.....	♁ ♂
Orpiment.....	♁ ♂	Taureau Signe céleste.....	♉
(70) Plomb.....	♃ ♃ ♃ ♃ ♃ ♃	Teste morte.....	⊙
Poissons, Signe céleste.....	♐	Tube.....	♁
Poudre.....	♁ ♂	(100) Verre.....	☞
Précipiter.....	☞	Vert de gris.....	⊙
Purifier.....	☞	Vin.....	V
(75) Quinte Essence.....	℞ E	Vinaigre.....	⊕ X
Realgar.....	X ♂ ♂	Vinaigre distillé.....	X ⊕
Retorte ou Cornue.....	⊖ ⊖	(105) Vitriol.....	☞
Sable.....	♁	Vitriol blanc.....	☞ ☞
Safran de Mars.....	♁ ♂	Vitriol bleu.....	♁ ♂
(80) Safran de Venus.....	♁ ♂ ♂	Vrine.....	☞
Sagittaire.....	♐		

FIN



Аппаратура, изображенная на таблице 6 «Курса химии» Н. Лемери (Париж, 1756) ⁴⁵.



Печи и химические сосуды.
Иллюстрация к «Руководству
по химии» Карло Ланчиллотти
(Венеция, 1697).

реакциях ⁴². Труды Лемери способствовали развитию фармации и распространению химических знаний.

Джон Мейов (1645—1679) считается предшественником Лавуазье ⁴³, поскольку ему удалось заметить, что в воздухе находится вещество, необходимое для процессов горения и дыхания (см. стр. 86). Мейов испытывал большое влияние Бойля, но высказал более оригинальные мысли как относительно горения, так и относительно дыхания, признавая существование между ними большой аналогии. По профессии Мейов был врачом.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Об истории открытия кислорода см. S. M. Jørgensen, Die Entdeckung des Sauerstoffes, Stuttgart, Enke, 1909; M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer, Stuttgart, Enke, 1910. [Л. А. Чугаев, Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира, Пгр., 1919; то же в кн.: Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. 3, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 350—394.]

^{2*} «Invisible college» (англ.) — так в шутку называли частный кружок естествоиспытателей, возникший в 1645 г. и собиравшийся то в Лондоне, то в Оксфорде; сами

члены этого кружка называли его «Philosophical college» («Философская коллегия»). См. L. T. More, *The life and works of the Honourable Robert Boyle*, London, 1944, p. 61—62.

³ Ср. Hoefler, *op. cit.*, II, p. 146 и сл.; Kopp, *Gesch. d. Chemie*, II, S. 307; E. v. Meyer, *op. cit.*, p. 112 и сл. [Э. Мейер, *цит. соч.*, стр. 85 и сл.]; W. Ramsay, *Chimia e chimici*, p. 55 и сл. [Рамсей — Оствальд, *Из истории химии*, СПб., 1909, стр. 61—74]; Selmi, *Compendio storico della chimica*, *Enciclopedia di chimica*, Torino, Pomba, 1872, t. XI, p. 569 и сл.; E. Thorpe, *Essays in historical chemistry*, Cambridge, University Press, 1958; P. Pilkington, *Robert Boyle father of Chemistry*, London, J. Murray, 1959 [Marie Boas, *Robert Boyle and Seventeenth-century Chemistry*, Cambridge, University Press, 1958; Partington, vol. 2, p. 486—549].

Труды Бойля были опубликованы Томасом Берчем под заглавием: «Works of the honourable R. Boyle with life» в 5 томах, Лондон, 1744. Издание 1772 г. состоит из 6 томов. Издание на латинском языке: R. Boyle, *Opera omnia*, Nunc primum in unum corpus redacta ac tres in tomos distributa, вышло в Венеции в 1697 г. Библиография сочинений Бойля: G. F. Fulton, *A bibliography of the honourable R. Boyle*, Oxford, 1933, и дополнение, 1940 г. [новое издание 1961 г.]. Об атомистике Бойля см. Giua, *Nuova Enciclopedia di chimica*, XII, Torino, Utet, 1925, p. 591; *Storia delle Scienze e epistemologia*, Torino, Chiantore, 1945, p. 176 и сл.; K. Lasswitz, *Geschichte der Atomistik*, Bd. I, S. 261 и сл.

4* Э. Мейер, *История химии...*, стр. 86.

5* Там же.

6* Th. Hobbes, *De corpore* (1665).

7 J. Glanville, *Scep sis scientifica...* London, 1665.

⁸ Об истории открытия фосфора см. E. Färber, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 190. [M. E. Weeks, *Discovery of the elements*. 5th ed. Easton, Pa., 1956, p. 126.]

⁹ См. Lasswitz, *op. cit.*, I, S. 261.

¹⁰ *Geschichte der Chemie*, II, S. 307; *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, III, 1875, S. 169.

^{11*} Имеется перепечатка: R. Boyle, «The sceptical chemist», London, 1949, и немецкий перевод (сокращенный): «Der skeptische Chemiker, Ostwalds' Klassiker der exakten Wissenschaften», № 229, Leipzig, 1929.

^{11a*} The sceptical chemist, or chemico-physical doubts and paradoxes touching the experiments whereby vulgar Spagyrits are wont to endeavour to evince their salt, sulphur and mercury to be the true principles of things (1661); *Experimenta et consideratione de coloribus* (1663); *Tentamina quaedam physiologica* (1664), *Origin of forms and qualities according to the Corpuscular Philosophy* (1666), *De specificorum remedium cum corpusculari phylosophia* (1685).

^{12*} R. Boyle, *Opera omnia*, vol. 1—3, Venetiis, 1696—1697.

¹³ Lange, *Histoire du matérialisme*, trad. Pommerol, vol. I, Paris, 1877, p. 229.

¹⁴ Об атомистике Гассенди см. также: L. Mabillean, *Histoire de la philosophie atomistique*, Paris, 1895, p. 400; F. Thomas, *La philosophie de Gassendi*, Paris, 1889. [Partington, vol. 2, p. 458—466; В. П. Зубов, Пьер Гассенди, *Вопросы истории естеств. и техн.*, вып. 2 (1956), стр. 61.]

¹⁵ См. Pillon, *L'évolution historique de l'atomisme*, *Année philosophique*, 1891, p. 72.

¹⁶ См. P. Janet, *Essai sur le médiateur plastique de Cudworth*, Paris, Alcan.

¹⁷ См. I. Guareschi, *La teoria atomica e Sebastiano Basso*, *Memorie Academia Lincei*, II, 289 (1916).

¹⁸ Как, например, это делает Лассвиц в своей *Geschichte der Atomistik vom Mittelalter bis Newton*, послужившей отправной точкой для работы Ичилио Гуарески.

^{19*} Джироламо Фракасторо — итальянский врач и астроном.

²⁰ Лассвиц (*цит. соч.*, I, стр. 436 и сл.) переоценивает атомистику Зеннерта, приписывая ей научное значение. [О Зеннерте см. также Partington, vol. 2, p. 271—276.]

²¹ См. Lasswitz, *op. cit.*, I, S. 498 etc.

^{22*} Де Беригар (1578 или 1591—1663) — французский физик.

²³ Кроме Лассвица, *цит. соч.*, I, стр. 487, см. P. Ragnisco, *Da Giacomo Zabarella a Claudio Beringardo*, *Atti R. Istituto Veneto*, 1893—1894, p. 492 [Partington, vol. 2, p. 422—423].

IV. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ГАЗОВ)

- ^{24*} Давид Ван Горль — голландский ученый (1591 или 1592—1621).
- ^{25*} *Excercitationes philosophiae... post mortem Auctoris editae, Lugduni Batavorum, 1620.*
- ²⁶ См. Lasswitz, *op. cit.*, I, S. 455.
- ²⁷ См. E. Wohlwill, J. Jungius und die Erneuerung atomistischer Lehren in 17. Jahrhundert, упоминается в E. v. Meyer, *Storia della chimica*, p. 116; кроме того, Lasswitz, *op. cit.*, I, S. 245. [Partington, vol. 2, p. 415—422; H. Kangro, Joachim Jungius' Experimente und Gedanken zur Begründung der Chemie als Wissenschaft. Ein Beitrag zur Geistesgeschichte des 17. Jahrhunderts, Franz Steiner Verl., Wiesbaden, 1968.]
- ^{28*} Об английском алхимике (и пирате!) Дигби см. Partington, vol. 2, p. 423—426.
- ²⁹ Lasswitz, *op. cit.*, II, S. 188.
- ³⁰ См. I. Guareschi, *La storia delle scienze e D. Guglielmini*, *Atti Società per il progresso delle scienze*, 1933; D. Guglielmini e la sua opera scientifica, *Suppl. ann.*, 30, 399 (1914).
- ^{31*} *Geometria indivisibilibus continuorum nova quadam ratione promota* [есть русский перевод, М.—Л., 1940].
- ^{32*} J. J. Becher, *Actorum Laboratorii chymici Monacensis, seu Physicae Subterraneae libri duo...* Francofurti, 1669.
- ³³ О Бехере см. Kopp. *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, III, 1875, S. 197. [Б. Яффе, *Успехи химии*, 1939, т. 8, вып. 4, стр. 618—629; Partington, vol. 2, p. 637—652.] *Physica* Бехера была переиздана в Лейпциге в 1703 и 1738 гг. под редакцией и с дополнениями Штала.
- ³⁴ E. F. Smith, *Journ. Chem. Education*, 3, 39 (1926).
- ³⁵ См. Meyer, *Storia della chimica*, p. 118. [Э. Мейер, *цит. соч.*, стр. 90]; иное мнение высказал Копп: *Beiträge*, III, S. 197. [См. Partington, vol. 2, p. 361—377.]
- ^{36*} Кункель был крупным специалистом по технологии стекла; он опубликовал перевод трактата А. Нери «О стеклоделии» (см. стр. 72 наст. кн.) со своими многочисленными примечаниями и дополнениями под заглавием: «*Ars vitraria experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst...*» Frankfurt und Leipzig, 1679; 2 Aufl., 1689; 3 u. 4 Aufl., Nürnberg, 1743, 1756.
- ^{37*} J. Kunckel, *Collegium physico-chymicum experimentale oder Laboratorium chymicum...*, herausgegeben von J. C. Engelleder, Hamburg und Leipzig, 1716; 2 Aufl., 1722; 3 Aufl., Hamburg, 1938; 4 Aufl., Berlin, 1767.
- ³⁸ N. Lemery, *Cours de Chymie, contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la Médecine...*, Paris, 1675, 11^e éd., Paris, 1716.
- ³⁹ Во Франции до появления труда Лемери курсы химии опубликовали Николая Лефевре [(1616—1669) (N. Lefèvre, *Traité de la Chymie*, t. 1—2, Paris, 1660, много раз переиздавался и переводился на другие языки)] и под тем же названием К. Глазер [(1628—1673 или 1678). (Christofle Glaser, *Traité de la Chymie*, Paris, 1663; между 1663 и 1710 гг. выдержал 13 или 14 изданий.) О Лефевре и Глазере см. Partington, vol. 3, p. 17—26].
- ^{40*} N. Lemery, *Cours de chymie...*, nouvelle édition, revue, corrigée et augmentée par Th. Baron, Paris, 1756. Теодор Барон (1715—1768) — французский химик; был приверженцем теории флогистона. Поэтому, оставив в тексте все объяснения химических процессов, данные Лемери, Барон систематически истолковывал их с точки зрения теории флогистона.
- ^{41*} «La Chymie est un art qui enseigne à séparer les différentes substances qui se rencontrent dans un mixte» (N. Lemery, *Cours de Chymie*, 11^e éd. Leyde, 1716, p. 2).
- ^{42*} Лемери был убежденным картезианцем и пытался объяснять все химические явления движением, размерами и конфигурацией мельчайших частиц (корпускул), из которых состоят все тела. Историко-критический анализ воззрений Лемери см. в кн.: H. Metzger, *Les doctrines chimiques en France du début du XVII à la fin du XVIII siècle. Première partie*, Paris, 1923, p. 281—338.
- ⁴³ См. M. Speter, John Mayow und das Schicksal seiner Lehren, *Chem. Zeitg.*, 1910, S. 946. [T. S. Patterson, John Mayow, in contemporary setting, *Isis*, 1931, vol. 15, p. 47—96, 504—546; Partington, vol. 2, p. 577—613.]
- ^{44*} Пояснение химических знаков:

1 — сталь, железо или Марс	4 — алембик
2 — магнит	5 — квасцы
3 — воздух	6 — амальгама

IV. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ГАЗОВ)

- | | |
|---|---|
| 7 — антимоний [природная Sb_2S_3] | 58 — Лев [знак Зодиака] |
| 8 — Водолей [знак Зодиака] | 59 — глёт [окись свинца] |
| 9 — серебро или Луна | 60 — слой на слое |
| 10 — живое серебро или Меркурий [ртуть] | 61 — замазывать, обмазывать |
| 11 — Овен [знак Зодиака] | 62 — марказит |
| 12 — мышьяк [белый, т. е. As_2O_3] | 63 — сулема |
| 13 — баня | 64 — ртутный осадок [красный— HgO ; белый— $HgNH_2Cl$] |
| 14 — водяная баня | 65 — месяц [«философский», состоящий из 40 суток] |
| 15 — паровая баня | 66 — селитра |
| 16 — Весы [знак Зодиака] | 67 — ночь |
| 17 — бура | 68 — золото |
| 18 — кирпич | 69 — аурипигмент [As_2S_3] |
| 19 — обжигать | 70 — свинец |
| 20 — камфора | 71 — Рыбы [знак Зодиака] |
| 21 — Рак [знак Зодиака] | 72 — порошок |
| 22 — Козерог [знак Зодиака] | 73 — осаждать |
| 23 — поташ из древесной золы | 74 — очищать |
| 24 — зола, пепел | 75 — квинтэссенция |
| 25 — свинцовые белила | 76 — реальгар [As_4S_4] |
| 26 — известь | 77 — реторта |
| 27 — негашеная известь | 78 — песок |
| 28 — цементировать | 79 — железный шафран [Fe_2O_3] |
| 29 — киноварь | 80 — медный шафран [Cu_2O] |
| 30 — воск | 81 — Стрелец [знак Зодиака] |
| 31 — свертывать | 82 — мыло |
| 32 — олений рог | 83 — Скорпион [знак Зодиака] |
| 33 — тигель | 84 — щелочная соль [поташ, сода] |
| 34 — кристалл | 85 — нашатырь |
| 35 — медь или Венера | 86 — поваренная соль |
| 36 — жженая медь | 87 — каменная соль |
| 37 — дигерировать | 88 — сода |
| 38 — перегонять | 89 — сера |
| 39 — вода | 90 — природная [неочищенная] сера |
| 40 — крепкая водка [азотная кислота] | 91 — черная сера [содержащая примесь битумов] |
| 41 — царская водка | 92 — сера философов [горючее, маслянистое начало] |
| 42 — водка | 93 — возгонять |
| 43 — винный спирт | 94 — тальк |
| 44 — спирт | 95 — винный камень |
| 45 — олово или Юпитер | 96 — земля |
| 46 — огонь | 97 — Телец [знак Зодиака] |
| 47 — фиксировать [делать огнестойным] | 98 — мертвая голова [нелетучий остаток после перегонки] |
| 48 — колесный [круговой] огонь | 99 — туция [нечистая окись цинка] |
| 49 — кирпичная мука | 100 — стекло |
| 50 — фильтровать | 101 — ярь-медянка [основной ацетат меди] |
| 51 — сурьмяные цветы [окись сурьмы] | 102 — вино |
| 52 — камедь | 103 — уксус |
| 53 — час | 104 — перегнаный уксус |
| 54 — масло [жидкое] | 105 — купорос [железный $FeSO_4 \cdot 7H_2O$] |
| 55 — день | |
| 56 — Близнецы [знак Зодиака] | |
| 57 — стальные опилки | |

IV. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ГАЗОВ)

106 — купорос белый [цинковый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$] 107 — купорос синий [медный $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]
108 — моча

^{45*} Аппаратура, изображенная на таблице.

A — медная водяная баня для перегонки из четырех алембиков; B — воронка для подливания в баню воды по мере ее испарения; C — железная печь, на которую ставят баню; D — водяная баня для перегонки из одного алембика; E — переносная печь для перегонки с песчаной баней; F — зольник и дверца; G — топка и дверца; H — перегонная колба на песчаной бане; I — шлем; K — приемник; L — перегонная колба отдельно; M — шлем отдельно; N — железная печь; O — форма для отливки бокалов из сурьмяного королька; PQ — соединенные сосуды; RS — глиняная плочка, накрытая бумажным конусом, для возгонки цветов росного ладана (бензойной кислоты); T — бокал для отгонки гвоздичного масла; U — кусок полотна, обвязанный вокруг бокала, содержащего гвоздику в порошке; X — глиняная чашка с горячей золой; Y — стеклянная ступка.

ПЕРИОД
ОБЪЕДИНЕНИЯ.
—
ФЛОГИСТИКА

V

1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ. ШТАЛЬ

Семнадцатый век, когда возник экспериментальный метод и начался подъем механики, обязанный Галилею и Ньютону, был плодотворен также для химии, как потому, что экспериментальный метод влиял на все естественные науки, так и потому, что труды Бойля получили широкое распространение, наметив новое направление в химическом исследовании. К сожалению, ни его современники, ни их непосредственные преемники не сумели оценить важность проведенного английским ученым разграничения между «элементом», «соединением» и «смесью». Однако для развития химии оказалась плодотворной его основная мысль, что исследование должно быть направлено главным образом на изучение химических реакций и веществ, которые принимают в них участие.

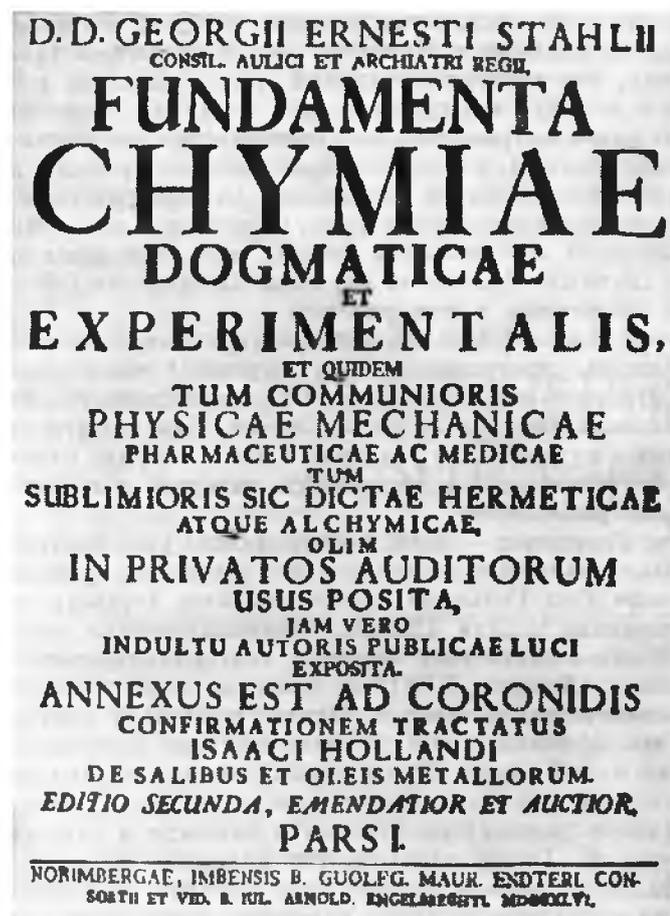
В предшествующие периоды западные алхимики и ятрохимики делали попытки объяснить процессы, протекающие при горении, обжигании металлов и дыхании, но сущность этих процессов оставалась неразгаданной и недоступной для экспериментальных исследований. Как раз эти-то процессы и стали отправным пунктом для создания единой теории, охватывающей все явления, относящиеся к превращению материи, и известной под названием теории *флогистона*.

Термин $\phi\lambda\omicron\upsilon\iota\sigma\tau\acute{o}\nu$ (от *флогистос* — воспламеняющийся) уже употреблялся врачами для указания на особое воспалительное состояние органов дыхания; Зеннерт, а также Ван Гельмонт применяли этот термин, не придавая ему общего значения¹. Для Шталя, основоположника этой теории, флогистон — составная часть всех горючих тел, выделяющаяся при горении или обжигании. Химики XVIII в. считали своей главной задачей изолировать гипотетический флогистон. Однако поскольку флогистон не существует, то эти попытки в том же веке привели благодаря гению Лавуазье к созданию новой химии. Во всяком случае, опыты, направленные теорией флогистона, не были безрезультатными для химии, потому что экспериментальные данные приобретаются навсегда и служат основанием для новых теорий. Таким образом, это является примером приложения экспериментального метода, первая фаза которого в формирующихся науках, еще не достигших полного развития, состоит всегда в наблюдении эмпирических фактов.

Шталь имел предшественника в лице Бехера, который называл «жирной землей» составную часть горючих тел. Но термин «флогистон» получил большее распространение как благодаря работам самого Шталя, так и потому, что его теория объединяла многочисленные сведения о горении и обжигании. Утверждение, что в этих реакциях теряется некая составная часть горючих тел, противоречило тому хорошо установленному различными исследователями в XVII в. факту, что при обжигании металлов происходит увеличение веса. Уже говорилось, что такое увеличение обнаружили Ж. Рей, Мейов, Бойль и другие и даже указывали на участие воздуха в обжигании металлов, но основатель теории флогистона не придавал большого значения этому факту, а его последователи, чтобы предупредить возражения, приписали флогистону отрицательный вес. Эта уловка для приспособления теории к фактам показывает, насколько мало химические исследования даже в XVIII в. прониклись духом галилеевского экспериментального метода.

Большое влияние на разработку теории флогистона имел, естественно, научный кругозор ее основателя, знаменитого медика Шталя.

Георг Эрнст Шталь родился в Ансбахе в 1659 г.^{1а}, был сначала профессором медицины в Иене, с 1693 г. — профессором медицины и химии в Галле, а в 1716 г. он был приглашен в Берлин в качестве врача короля Пруссии. В Берлине



Титульный лист вто-
рого издания «Осно-
ваний химии» Г. Э.
Шталя, напечатанно-
го в Нюрнберге
в 1746 г.

он также занимался исследованиями по химии вплоть до своей смерти в 1734 г. Его блестящее положение и личное обаяние² значительно способствовали распространению теории флогистона.

Идеи Шталя о явлениях горения и обжигания металлов, а также о природе тел изложены в трудах: «Основания зинотехники или общая теория брожения», «Бехеров пример» и «Основания догматической и экспериментальной химии»³.

Деятельность Шталя подробно описали Копп⁴ и Р. Кох⁵.

2. ДРУГИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

Теория флогистона основана на том положении, что чем больше флогистона содержит данное тело, тем более оно способно к горению; по Шта-лю, уголь состоит из почти чистого флогистона. Металлы, теряя флогис-тон, превращаются в извести, из которых, добавляя флогистон, можно снова получить металлы; если нагреть какую-либо окалину металла с уг-лем, металл «возрождается» при помощи флогистона. Очевидно, что эта теория давала логическое объяснение лишь внешней стороне явления. Нам эта ошибка сразу бросается в глаза, но не так эта теория представлялась химикам, которые сохраняли ей верность.

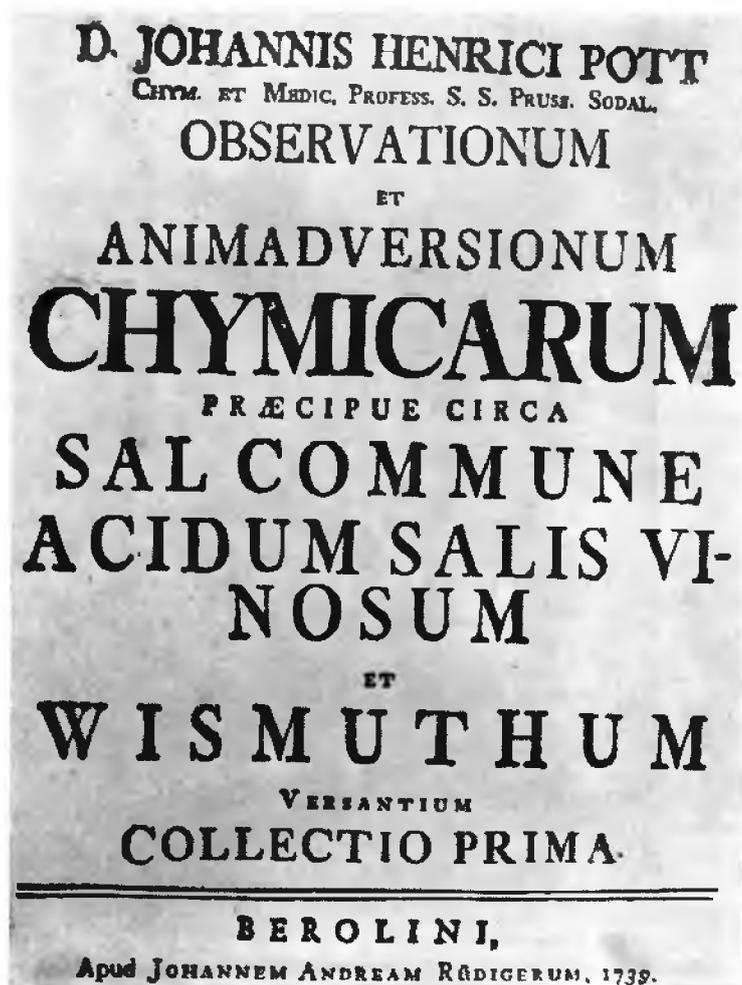


Георг Эрнст Шталь.
Портрет, предпосланный
к «Небольшим химико-
физико-медицинским
работам» (Галле, 1715).

Итак, реакция окисления отвечает потере флогистона, а восстановление — приобретению. Аналогичным образом можно было объяснить при помощи флогистона явление дыхания. Говоря о распространении теории флогистона, нельзя упускать из виду ее простоту, которая облегчала преподавание химии в университетах. Именно как на дидактическую теорию мы и должны смотреть на нее сегодня, спустя столько времени, когда она подвергается детальному обсуждению.

В своей теории Шталь не придавал никакого значения необходимости для химии уточнить понятие элемента, которое предложил Бойль; он считал металлы сложными веществами, а извести — веществами более простыми. Но, очевидно, в тот период для истолкования химических явлений было достаточным теоретическое упрощение, введенное Шталем, если такие исследователи, как Блэк, Кавендиш, Пристли и Шееле, не говоря уже о менее известных, прибегали к его помощи. Прежде чем перейти к подробному освещению трудов этих великих химиков XVIII в., надо сказать несколько слов о последователях теории флогистона в различных странах.

К а с п а р Н е й м а н (1683—1737) был профессором Медико-хирургического института в Берлине, его исследования относились к некоторым природным (кофе, чай, вино) и физиологическим (моча, муравьиная кислота) продуктам⁶.



Титульный лист книги Иоганна Генриха Потта о поваренной соли, винном соляном спирте [смеси соляной кислоты с винным спиртом] и висмуте (Берлин, 1739).

Иоганн Теодор Эллер (1689—1760) был коллегой Неймана, но занимался специально физиологическими исследованиями, которые не представляли большого интереса для развития химии⁷.

Иоганн Генрих Потт (1692—1777) был преемником Штала и продолжателем его деятельности. Как исследователь не оставил заметных следов в истории химии; можно напомнить только о его некоторых наблюдениях, относящихся к свойствам солей и сульфидов металлов. Он занимался также фарфоровым производством. Его сочинения по минеральной химии были переведены на французский язык в 1753 г. под заглавием «Литогеогнозия, или химическое исследование камней и земель вообще и талька, топаза и жировика в частности, с прибавлением рассуждения об огне и свете»⁸.

Андрей Сигизмунд Маргграф (1709—1782)⁹, ученик Неймана, работал в различных областях химии и металлургии; его способности экспериментатора получили возможность проявиться в высших школах Галле, Франкфурта-на-Одере и Фрейберга¹⁰. Одним из первых прибег к помощи микроскопа для распознавания различных веществ. Он показал различие между известью и глиноземом (1754), а также обнаружил присутствие сахара в свекловичном соке (1747); последнее наблюдение

было очень важным, потому что от него берет начало получение сахара в промышленном масштабе. Его ученик Франц Карл Ахард (1753—1821)¹¹ взялся за развитие этого производства, разработав процесс, который свидетельствует о широких познаниях в области практической химии. Маргграф изучал также превращение фосфора в фосфорную кислоту. Его исследования резюмировались в «Записках Берлинской академии»; более важные из них опубликованы в двухтомнике под заглавием «Химические сочинения» (1761—1767)¹².

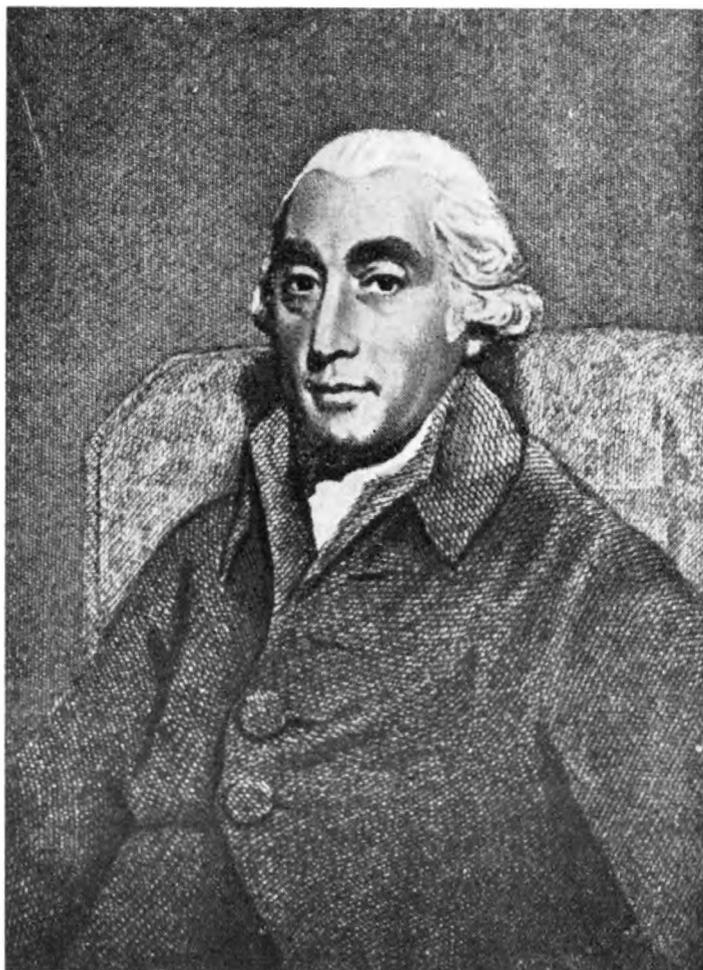
Среди химиков, которые высказывали в Германии взгляды, аналогичные идеям Шталя, были Лоренц Флоренц Фридрих фон Крелль (1744—1816), основатель «Химической летописи для друзей естествознания, фармакологии, домоводства и мануфактур»¹³ (1784—1804); Фридрих Альберт Карл Грен (1760—1798), автор «Систематического руководства по общей химии», новое издание которого опубликовал Клапрот в трех томах¹⁴ (1806—1807); Иоганн Христиан Виглеб (1732—1800), известный по различным исследованиям в области минералогической химии и по некоторым популярным работам¹⁵. Он открыл щавелевую кислоту, которую обнаружил в виде кальциевой соли ($\text{Ca}x \text{ saccharata}$) в различных растениях¹⁶.

Англия внесла значительный вклад в химию также и в XVIII в; после Бойля химия подробно разрабатывалась в этой стране и получила большое развитие. К этому периоду относятся работы трех замечательных исследователей: Блэка, Кавендиша и Пристли, труды которых следует рассмотреть отдельно. Из последователей Шталя необходимо упомянуть также Питера Шоу (1694—1763), который перевел на английский язык его труды и написал «Химические лекции»¹⁷ (1734), где приведены наблюдения, относящиеся к перегонке и металлургии.

3. БЛЭК. КАВЕНДИШ

Джозеф Блэк (1728—1799) родился около Бордо, родители были шотландцы, преподавал в университетах Глазго (1756) и Эдинбурга (1765). Один из самых выдающихся химиков XVIII в. Был искуснейшим экспериментатором. Ему принадлежит обнаружение скрытой теплоты плавления (1762)^{17a} и систематическое изучение щелочей, щелочных земель и угольного ангидрида, который он назвал «связанным воздухом», позднее переименованным в «связывающийся воздух». Это исследование, проведенное между 1754 и 1757 гг., принадлежит к самым интересным результатам, достигнутым к тому времени в области химии. Сначала Блэк установил различие между карбонатом магния и окисью магния. Оба вещества давали с кислотами одни и те же соли, но только действие кислот на карбонат, а не на окись сопровождалось шипением. Газ, который выделялся при этом, Блэк признал за составную часть поташа, магнезита, известняка. Позднее для «связывающегося воздуха» Блэка Бергман предложил название «воздушная кислота», а Лавуазье, проделав в 1775 г. количественный анализ, назвал его «меловой кислотой». Блэк установил, что «связывающийся воздух» отличается от атмосферного. Он заметил, что 12 частей магнезита при нагревании дают 5 частей жженой магнезии; кроме того, он обрабатывал жженую магнезию серной кислотой и осаждал раствор поташом. Промытый и высушенный осадок имел такой же вес, как и магнезия до опыта. Блэк заметил также, что негашеная известь, оставленная на воздухе, медленно поглощает присутствующий в нем «связывающийся воздух».

В течение долгого времени Блэк положительно относился к теории флогистона, но после открытия кислорода принял теорию горения Лавуазье. В этом отношении представляет интерес письмо, написанное ему Лавуазье 14 июля 1790 г., в котором более молодой французский химик выражает свою радость по поводу антифлогистической позиции Блэка¹⁸. «Ваше одобрение, — пишет Лавуазье, — рассеивает мои тревоги и придает мне дополнительное мужество. Я не успокоюсь, пока обстоятельства не



Джозеф Блэк.

позволят мне лично представить Вам доказательства моего восхищения и включиться в число Ваших учеников. Революция, происходящая во Франции, сделав, естественно, бесполезной часть прежних административных обязанностей, может быть, предоставит мне возможность насладиться радостью свободы, и я воспользуюсь этим прежде всего, чтобы совершить путешествия, особенно в Англию и в Эдинбург, чтобы там увидеть Вас, послушать Вас и воспользоваться Вашими лекциями и советами». Этот отрывок, кроме свидетельства об уважении, с которым Лавуазье относился к великому английскому химику, подтверждает возможность того, что революция, совершавшаяся в его стране, могла позволить ему насладиться по крайней мере свободой изгнанника. Но события приняли для него гораздо более трагический оборот.

Выполненные Блэком исследования карбонатов и «связывающегося воздуха» вызвали восторг одних химиков и отрицательное отношение других. К последним принадлежал немецкий химик И о г а н н Ф р и д р и х М е й е р (1705—1765), аптекарь из Оснабрюка, который в монографии «Химические опыты для более близкого познания негашеной извести как чистой сущности огня и первоначальной всеобщей кислоты»¹⁰ (1764)



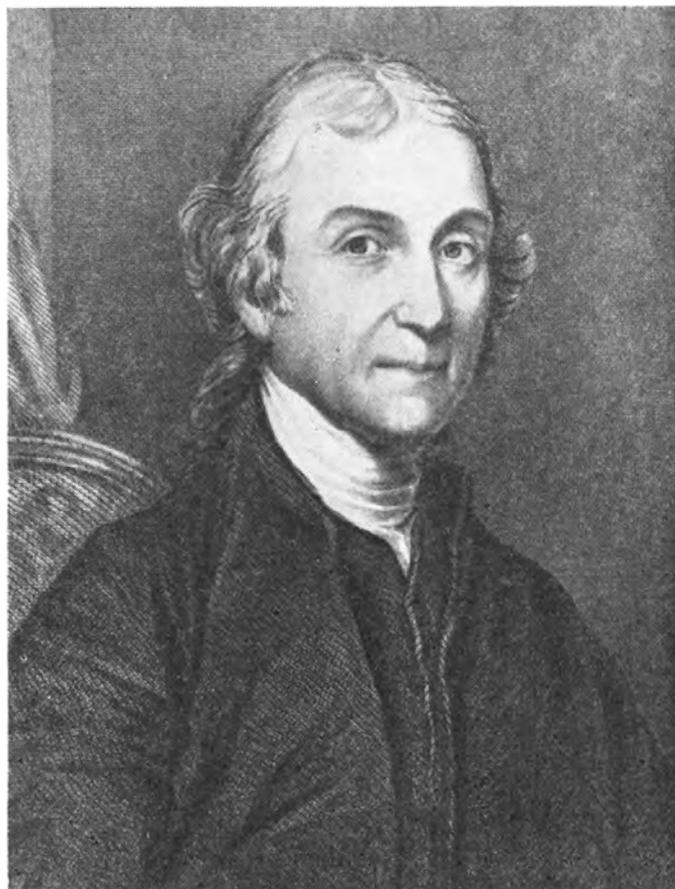
Генри Кавендиш

утверждал, что, хотя известняк при обжиге и теряет в весе, он приобретает «жирную кислоту» (*acidum pingue*) — вещество, подобное огню и свету.

Лавуазье также проявил известную холодность в ссылках на исследования Блэка, и это, так же как и переоценка монографии Мейера, вызвало осуждение со стороны некоторых историков²⁰. Только что приведенный отрывок из письма Лавуазье, по существу, лишает теперь основания любое недоброжелательное мнение.

Исследования газов ставят Блэка в ряды химиков-пневматиков²¹.

Генри Кавендиш (1731—1810). Родился в Ницце, сын лорда Кавендиша, состоявшего в родстве с герцогом Девонширским и герцогом Кентским, умер в Лондоне. Хотя получил значительное наследство, но жил скромно; был по природе больше женоненавистником, чем мизантропом. Он занимался исследованиями в области физики (удельный вес, удельная теплоемкость), но также обогатил и химию сведениями фундаментального значения. Исследования газов, проведенные Кавендишем, дали основание считать его отцом пневматической химии; он определил природу водорода как особого газа; подтвердил, что атмосферный воздух есть смесь кислорода и азота, что вода



Джозеф Пристли.

образуется из воздуха и водорода, и наблюдал, что при действии электрической искры на влажный воздух возникает азотная кислота. К алхимическому периоду принадлежало наблюдение, что при действии минеральных кислот на металлы выделяется «горючий воздух», однако при этом его природа не была выяснена; Кавендиш в 1766 г. не только получил этот «воздух» в чистом состоянии (действием серной кислоты на цинк), но четко отличил его от обычного воздуха по его способности к горению и назвал «горючим воздухом»; определив его плотность, он нашел, что этот газ в одиннадцать раз легче воздуха²².

В 1784 г., применяя эвдиометр, Кавендиш показал, что при взрыве смеси обычного воздуха с «горючим воздухом» образуется чистая вода²³. Эвдиометр был усовершенствован в 1777 г. Алессандро Вольтой (1745—1827)²⁴, который также ставил опыты по взрыву смесей обычного воздуха с «горючим воздухом» и обычного воздуха с болотным газом, но не смог выяснить сущности реакции. Эвдиометр в примитивном виде был сконструирован в 1745 г. Стивеном Хейлзом.

Англичанин Джон Уолтайр (1739—1810) заметил (в 1777), что при проскоке искры в эвдиометре, содержащем смесь обычного и горючего воздуха, образуется туман²⁵. В 1778 г. Макер описал такое же наблюдение. Опыты Кавендиша в 1784 г., которым хотя и предшествовали упомянутые наблюдения, имели, однако, то значение, что бесспорно доказали образование воды при взрыве смеси обычного воздуха с «горючим воздухом». «Резюмируя,— писал Кавендиш в статье «Опыты над воздухом» (1785),— можно заключить из этих опытов, что при взрыве горючего воздуха и обыч-

ного воздуха, взятых в подходящей пропорции, почти весь горючий воздух и около пятой части обычного воздуха теряют свою упругость и конденсируются в туман. Опыт показывает, что этот туман представляет собой обычную воду; следовательно, весь горючий воздух и около одной пятой обычного воздуха превращаются в чистую воду. Желая выяснить природу продукта, который конденсируется при взрыве смеси дефлогистированного воздуха с горючим, я взял баллон... Жидкость, сконденсировавшаяся в баллоне, представляет собой воду, содержащую небольшое количество селитряной кислоты... Все предыдущие опыты по взрывам горючего воздуха с дефлогистированным или обычным воздухом, за исключением опытов, относящихся к происхождению кислотности, были выполнены летом 1781 г.».

В 1785 г. Кавендиш ²⁶ сообщил, что при пропускании электрической искры через увлажненный воздух в эвдиометре над ртутью образуется селитряная [азотная] кислота.

Несмотря на эти опыты, указывавшие на особую роль кислорода, Кавендиш остался верен теории флогистона ²⁷. Тем не менее, так же как и его современник Пристли, он подготовил самые точные данные для реформы Лавуазье.[/]

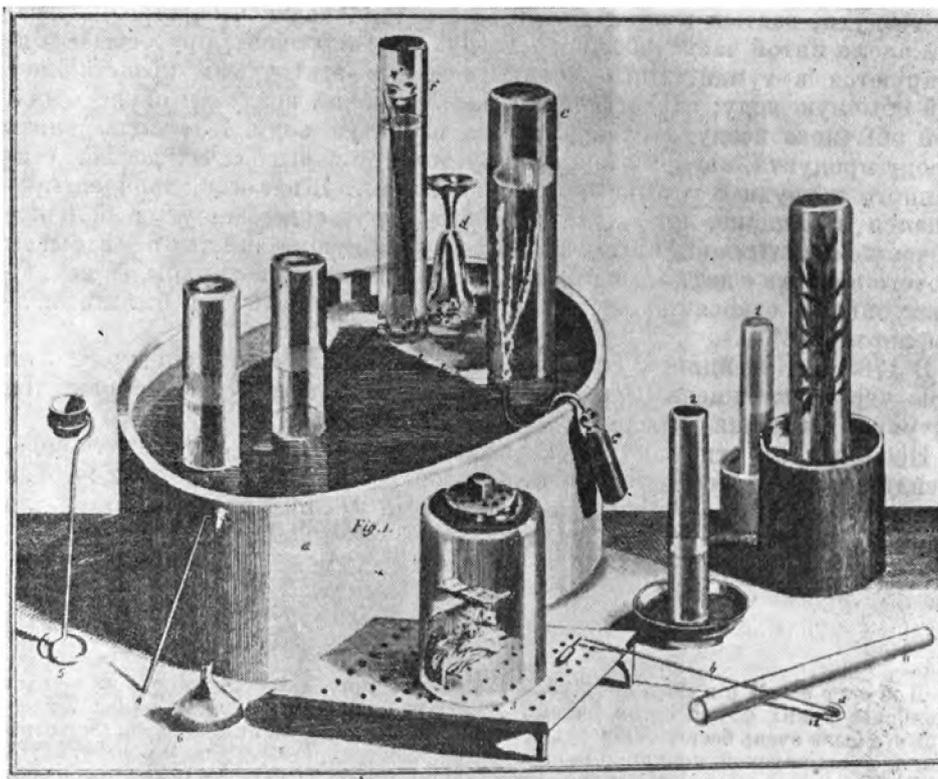
4. ПРИСТЛИ

Д ж о з е ф П р и с т л и (1733—1804) — теолог, философ и химик — одна из наиболее ярких фигур среди ученых XVIII в. Родился в Филдхеде близ Лидса. Жизнь его была очень беспокойной вследствие независимой позиции, занятой им в отношении к англиканской церкви. Сначала в течение трех лет он был проповедником в Саффолке, затем переехал в Нанвич в графстве Честер, где посвятил себя преподаванию и литературной деятельности; им опубликованы сочинения по грамматике, истории, ораторскому искусству; впоследствии стал профессором лингвистики в Уоррингтоне. В 1767 г. по совету Бенямина Франклина, с которым познакомился во время поездки в Лондон, написал свою «Историю и современное состояние электричества» ²⁸, за что был удостоен звания члена Королевского общества. В том же году он обосновался в Лидсе, где приступил к своим опытам над связывающимся воздухом. В 1773 г. вынужден был перейти на службу к лорду Шелберну в Уиллштайре и вместе с ним продолжительное время путешествовал по Европе. В 1774 г. познакомился в Париже с Лавуазье. Критическое отношение к англиканской церкви, с одной стороны, а с другой — восторженное отношение к французской революции, в связи с чем он получил французское гражданство и предложение представлять департамент Орн в Национальном собрании, особенно возбудили ненависть реакционеров в Бирмингеме, куда он переехал, приняв лабораторию, предложенную ему друзьями, среди которых были Уатт и Уэджвуд. В 1791 г., когда многие его друзья праздновали 14 июля (годовщину взятия Бастилии), дом его был подожжен и в пожаре погибли его научные записки ²⁹. Пристли с трудом удалось спастись от ярости толпы, и он в апреле 1794 г. эмигрировал в Соединенные Штаты Америки, где по протекции Джефферсона обрел убежище в уединенном месте Сасквиханна; до самой смерти он занимался религиозными проблемами ³⁰.

Интерес к экспериментальным наукам у Пристли появился до 1767 г., но его исследования принадлежат к более позднему времени. Первые его публикации в «Philosophical Transactions» относятся к 1772 г.

Деятельность Пристли как исследователя в области пневматологии и химии ограничена 1772—1777 гг. Эти исследования опубликованы в трех томах под заглавием «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха» ³¹ и позволяют нам составить представление о выдающихся способностях к экспериментированию и о заслугах этого крупного исследователя.

Исследования 1772 г. относятся к связывающемуся воздуху, горючему воздуху, селитряному воздуху и кислому воздуху; кроме того, При-



Рисунок, предпосланный первому тому «Опытов и наблюдений над различными видами воздуха» Дж. Пристли.

стли экспериментировал с азотом (воздухом, в котором сгорела свеча или сера), с воздухом, содержащем продукты дыхания или гниения, с воздухом, в котором помещалась смесь серы с железными опилками, с воздухом, загрязненным в результате горения угля, а также изучал влияние на воздух обжигания металлов и испарений от масляных красок (свинцовых белил). Во втором томе обсуждаются сернистый газ, дефлогистированный воздух (кислород) и состав атмосферы. В опытах над различными видами воздуха Пристли использовал главным образом мышей³².

Действием азотной кислоты на металлы Пристли получил селитряный воздух, или окись азота ($8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$). Оставляя этот газ на долгое время в соприкосновении с серой и железом, он заметил, что свойства газа изменяются: в то время как в селитряном воздухе зажженная свеча гаснет, в измененном селитряном воздухе (который он назвал «дефлогистированным селитряным воздухом») она продолжает гореть. Кроме того, дефлогистированный селитряный воздух не обладает свойством приобретать красный цвет при смешении с атмосферным воздухом. Следовательно, речь идет о новом газе, и действительно, в указанном Пристли опыте получается закись азота, образующаяся по реакции $6\text{NO} + 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{N}_2\text{O} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ вследствие процесса восстановления NO под действием увлажненного железа и серы. Закись азота получили в 1793 г. голландские химики И о г а н н Р у д о л ь ф Д е й-

ман (1743—1808) и Паэтс ван Троствейк (1752—1837) термическим разложением нитрата аммония ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$); ее состав был установлен Дэви в 1800 г.

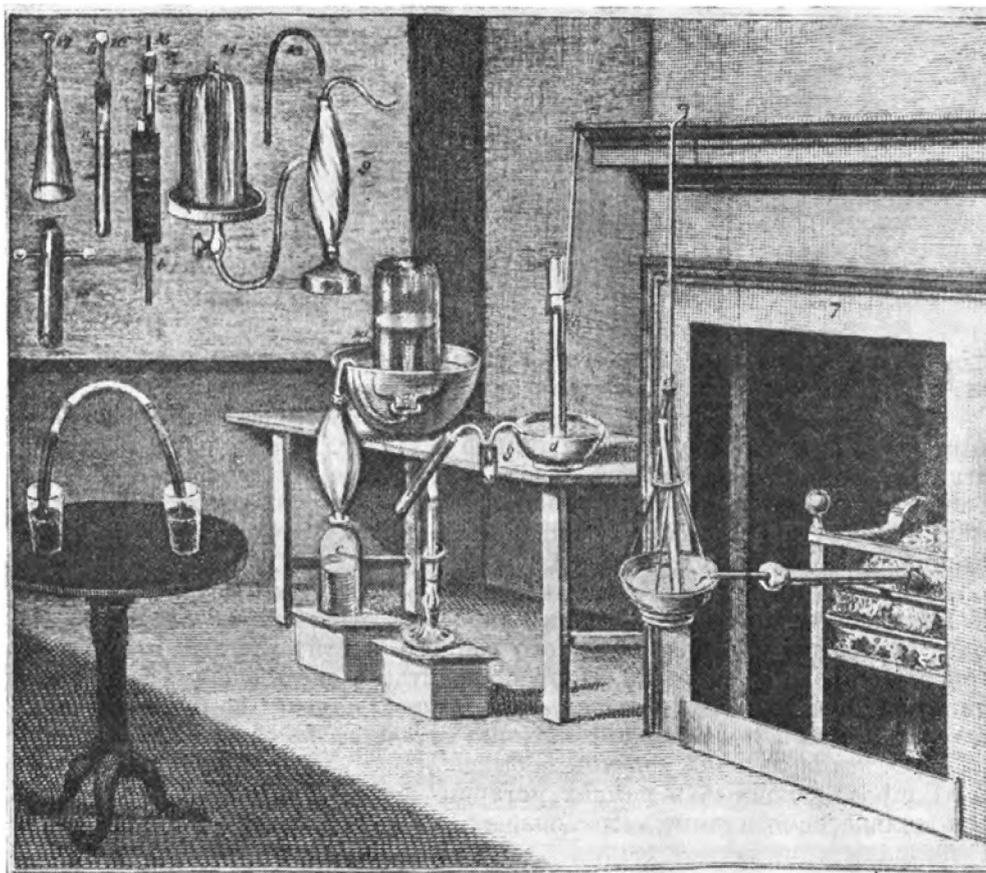
1774 г. знаменателен для истории химии тем, что в этом году Пристли открыл кислород, получив его двумя различными путями, а именно:

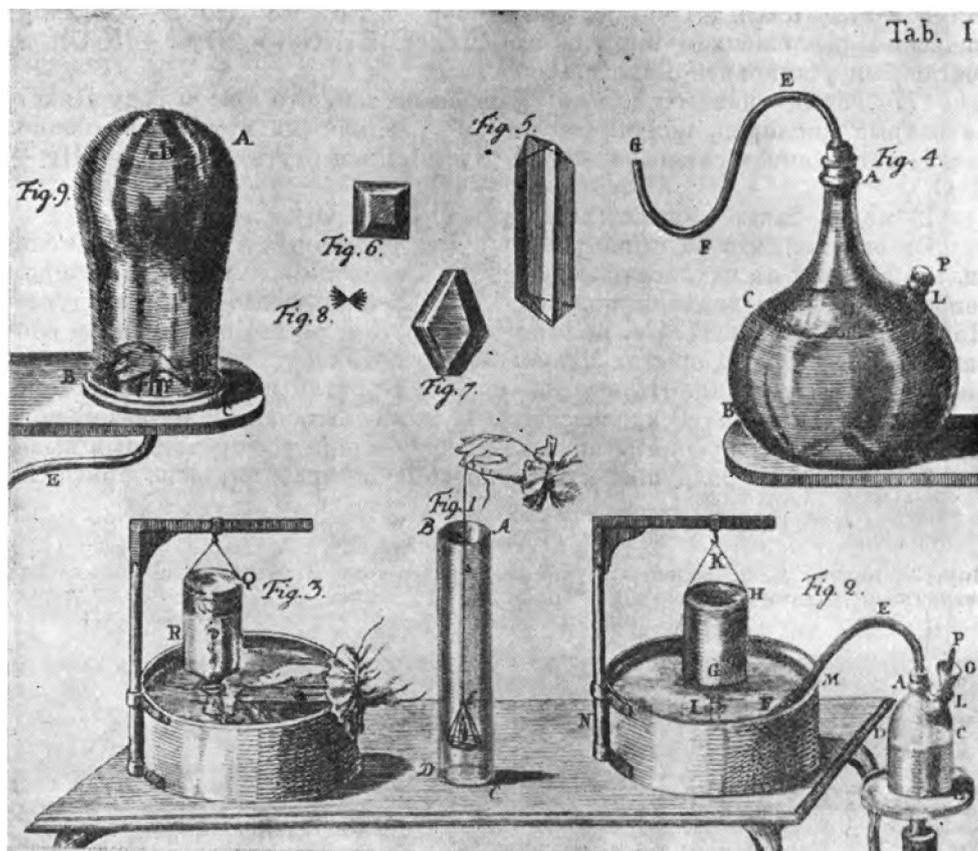
1) нагреванием самоосажденной ртути (окиси ртути) ($2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$),

2) нагреванием сурика ($2\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{PbO} + \text{O}_2$).

Он заметил, что «если направить пучок солнечных лучей при помощи сильной линзы на самоосажденную ртуть, получается воздух, в котором зажженная свеча горит ярко, как в измененном селитряном воздухе». Находясь в октябре 1774 г. в Париже, Пристли, по его собственным словам, сообщил о своих опытах Лавуазье; справедливость этого утверждения не вызывает сомнения. Но в то время как Пристли не сумел извлечь из открытия кислорода всех следствий, которые вытекают из тщательного анализа процесса горения, Лавуазье удалось прийти к правильным выводам и тем самым разрушить теоретические построения, основанные на

Внутренний вид лаборатории. Рисунок из первого тома «Опытов и наблюдений над различными видами воздуха» Дж. Пристли.





Аппаратура и химические опыты. Рисунок из «Небольших работ по физике и химии» Торберна Улафа Бергмана (Упсала, 1779).

флогистоне. Напротив, Пристли всегда оставался верен этой теории. Он назвал кислород «дефлогистированным воздухом».

Шееле открыл кислород за несколько лет до Пристли (1771—1773), но опубликовал свои результаты только в 1777 г.³³; он назвал кислород «огненным воздухом»; немного позднее Кондорсе наименовал его «жизненным воздухом», а Лавуазье — «кислородом» (oxigène) [от ὀξύς (оксис — кислый) и γεννάω (геннао — рождаю)], поскольку считал, что для образования кислоты необходим кислород.

Открытие кислорода, оспаривавшееся этими тремя колоссами химии XVIII в., ставит перед историком вопрос, от ответа на который зависит более или менее упрощение другого вопроса — относительно приоритета Пристли, Шееле и Лавуазье. Вопрос сводится к следующему: если допустить, что Пристли и Шееле открыли кислород независимо друг от друга, то были ли эти двое химиков в состоянии использовать сделанное открытие для объяснения явлений горения и дыхания?

Вопрос, законный в рамках истории науки, и ответ на него может быть только однозначным. Приверженность, проявленная и английским, и шведским химиками к теории флогистона, убеждает нас в том, что они не смогли бы оценить всю важность роли кислорода в процессах горения

V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

и дыхания. Напомним, что в 1774 г. Лавуазье опубликовал статью «О природе начала, которое соединяется с металлами во время их обжигания и увеличивает их вес»³⁴; уже само заглавие статьи объясняет смысл исследования. В другой статье (1776) «О существовании воздуха в селитряной кислоте и о способах разрушения и воссоздания этой кислоты»³⁵, отдавая должное Пристли за его исследование селитряной кислоты, Лавуазье не смог умолчать о том, что оно противоречит утверждению самого английского химика, считавшего атмосферный воздух соединением селитряной кислоты с землей. Обсуждая опыты Пристли, Лавуазье заключает, что «не селитряная кислота входит в состав воздуха, а, наоборот, воздух входит в нее как составная часть». В 1777 г. Лавуазье внес решающий вклад в теорию горения своими тремя статьями (см. ниже), которые вызвали отклики во всем химическом мире; эти статьи были написаны всего лишь через три года после того, как Пристли сообщил о своем открытии дефлогистированного воздуха. Понятно, что оба ученых, открывших этот воздух, оставаясь даже приверженцами теории флогистона, отстаивали свой приоритет в открытии кислорода. Но без исследований Лавуазье процессов горения это открытие не дало бы химии такого толчка для дальнейшего развития.

Все же кажется, что проблема открытия кислорода сама по себе не имеет такого значения, которое ей обычно приписывают в развитии химии. И поэтому не будет ошибкой датировать начало новой химии трудами Лавуазье, которые сделали очевидной роль кислорода в процессах горения, окисления и дыхания животных.

5 ШВЕДСКИЕ ХИМИКИ

Швеция уже издавна была страной, которая постоянно способствовала прогрессу химии; из шведских ученых XVIII в. следует рассказать о Бергмане и Шееле не только как о последователях теории флогистона, но и как о выдающихся химиках; кроме того, надо упомянуть о Гане и Ретциусе.

Торберн Улаф Бергман (1735—1784)³⁶ был профессором химии в Упсале. Обогатил минералогическую, аналитическую и теоретическую химию многими наблюдениями. Его первым исследованием было изучение угольного ангидрида (1774); Бергман определил растворимость его и аммиака (1782) в воде. В том же году опубликовал классификацию минералов на основе их химических свойств под заглавием «Обзор минерального царства»³⁷. Его имя связано с двумя различными областями химии — с качественным и количественным анализом и с развитием представлений о химическом сродстве. Бергман — пионер в аналитической химии; он не только широко применял паяльную трубку при анализах сухим путем, но и внес свой вклад в анализ мокрым путем. Он предложил систематическое разделение веществ посредством осаждения и дал полезный совет применять нелетучие щелочи для осаждения металлов из растворов и карбонаты щелочных металлов для перевода силикатов в разлагаемое кислотами состояние. Бергман использовал также нерастворимость осадков в воде для количественного определения некоторых веществ, положив начало важному методу количественного анализа. Химическое сродство Бергман назвал «простым избирательным притяжением»; изучая с 1775 г. отношение различных соединений друг к другу, Бергман пришел к предположению, что сила «притяжения» между химически взаимодействующими веществами постоянна и не зависит от их количеств. По сравнению с современной теорией сродства допущение Бергмана выглядит очень туманным, а значения, полученные им для сродства оснований и кислот, оказались неточными. В этом отношении Жоффруа превзошел Бергмана. Но идея о «притяжении», которое, по мысли Бергмана, вызывается всемирным тяготением, заслуживает упоминания, поскольку она вошла в его самые разнообразные труды.



Карл Вильгельм Шееле.
Статуя работы Бёрсона.

Статьи Бергмана публиковались в «Записках» Упсальской и Стокгольмской академий; они были собраны в пяти томах под заглавием «Небольшие работы по физике и химии» (1779—1788). Его различные научные сочинения были переведены на французский язык Гитоном де Морво под заглавием «Химические и физические сочинения...» (Дижон, 1780, в двух томах). В 1788—1791 гг. Паллен выпустил английское издание под заглавием «Физические и химические опыты...» (Эдинбург, в трех томах).

Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) родился в Штральаунде (Померания), принадлежавшем тогда Швеции. Еще в пятнадцатилетнем возрасте стал помощником некоего аптекаря Бауха в Готенбурге, затем был аптекарем в Мальме у П. М. Чельстрёма, где завязал дружбу с Юханом Ретцвусом, и в 1768 г. работал в Стокгольме в качестве управляющего аптекой Шаренбурга. Впоследствии переселился в Упсалу, где познакомился с Ганом и Бергманом; с последним Шееле часто обменивался взглядами в области химии (скромный аптекарь превосходил знаменитого академика

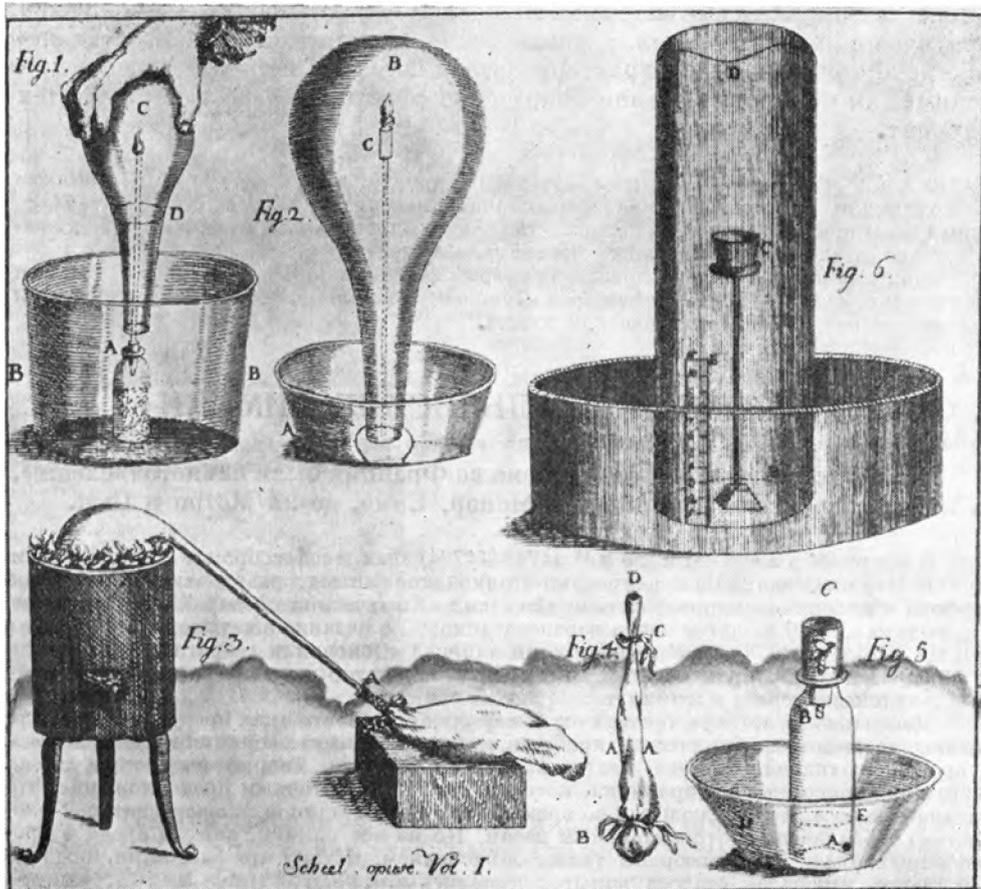
V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

в научных познаниях). В 1775 г. в Чейинге Шееле ставится управляющим аптекой, принадлежавшей вдове Маргарите Соннеман, которая за два дня до смерти Шееле стала его женой.

Несмотря на кроткий и несколько пелюдный характер, Шееле за свои большие научные заслуги получил много наград; уже в 32 года (1775) он был удостоен звания члена Стокгольмской академии наук, хотя был всего лишь аптекарским помощником. Ган хотел привлечь его в Фалун^{8а}, Бергман — в Упсалу: в результате хлопот Даламбера перед Фридрихом II ему было предложено место в Берлине с окладом в 1200 талеров. Однако эти предложения не отвлекли Шееле от его привычных занятий, и он предпочел по-прежнему оставаться аптекарем, что позволяло ему проводить исследования, не будучи связанным преподавательскими обязанностями или академическими отношениями.

Шееле печатал сообщения о своих исследованиях в «Записках» Упсальской и Стокгольмской академий. В 1777 г. он опубликовал результаты опытов, большей частью выполненных в Упсале, под заглавием «Химические статьи о воздухе и огне», где описал открытие кислорода независимо от Пристли и Лавуазье. Он приготовил этот «огненный воздух» различными путями: нагревая окись ртути (реакция, изученная также Пристли), карбонаты серебра и ртути ($2\text{MeCO}_3 \rightarrow 2\text{Me} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$), нитраты калия и магния [$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$], смесь пиролюзита с серной или мышьяковой кислотой ($2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Кроме опытов с кислородом, Шееле описал свои исследования воздуха, горения и дыхания. В вопросе о горении и дыхании Шееле следовал теории флогистона — и в этом, имея в виду

Аппаратура из «Небольших работ по химии и физике» Карла Вильгельма Шееле (Лейпциг, 1788).



V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

эмпирический склад ума Шееле, не следует исключать влияния Бергмана. Поэтому взгляды Шееле представляют чисто исторический интерес, тем более при сопоставлении с гениальной системой Лавуазье, которая созрела в этот период на основе исследований, теперь уже ставших классическими.

Гермбштедт семь лет спустя после смерти Шееле опубликовал на немецком языке его статьи в двух томах под заглавием «Полное собрание сочинений по физике и химии»³⁹ (Берлин, 1793). Спустя столетие А. Норденшюльд выпустил труд, представляющий исключительный исторический интерес: «Карл Вильгельм Шееле. Сохранившиеся письма и заметки»⁴⁰ (Стокгольм, 1892), где дана подробная картина той обстановки, в которой жил и работал этот замечательный ученый⁴¹.

Химическая интуиция Шееле была действительно поразительной, так что Дюма справедливо сказал, что Шееле «не мог прикоснуться к какому-либо телу, без того чтобы не сделать открытия». Несколько ниже будут упомянуты различные открытия Шееле; они охватывают почти все отрасли химии — от химии неорганической до органической химии, агрохимии, физиологической, аналитической и технической химии. Открытия Шееле хлора и кислорода — одни из самых важных. Но он способствовал также теоретическому развитию химии, заметив различные степени окисления некоторых металлов (железа, меди, ртути). Хотя в XIX в. неорганики и участвовали в ограниченной степени в разработке теории валентности, тем не менее нельзя не признать, что наблюдения Шееле и других химиков в конце XVIII в. над различными степенями соединения элементов между собой повлияли на разработку этой теории⁴². Не случайно, что при создании учения о способности к насыщению Франкланд в 1853 г. обратил внимание на металлоорганические соединения, т. е. на соединения, которые по своему характеру не являются ни полностью неорганическими, ни полностью органическими, но сочетают в себе характер и тех и других.

Ю х а н Г о т л и б Г а н (1745—1818), друг Шееле, был горным химиком и сотрудником Берцелиуса в некоторых аналитических исследованиях. В 1774 г. открыл марганец⁴³. Одним из первых стал употреблять паяльную трубку при химических анализах. Занимался также металлургией железа.

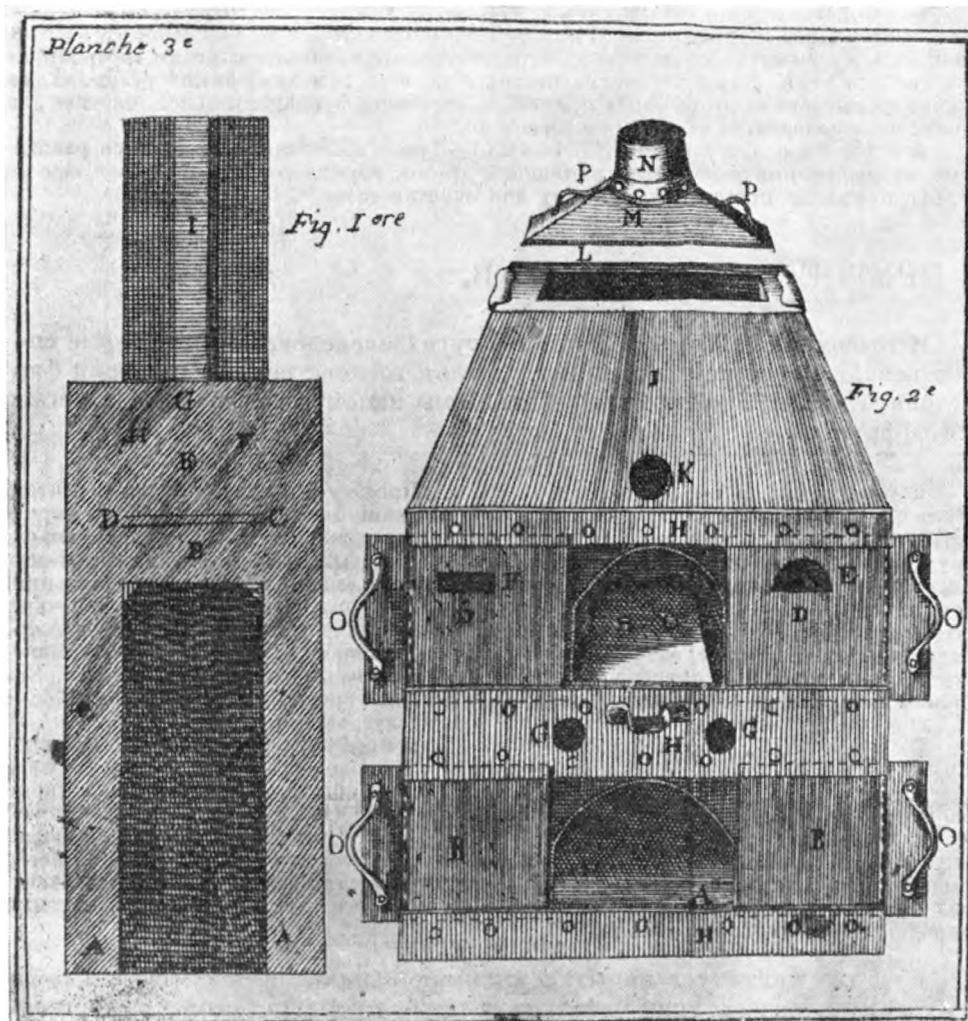
Одним из шведских последователей теории флогистона был А н д е р с Ю х а н Р е т ц и у с (1742—1821), профессор в Лунде и Стокгольме, известный различными исследованиями по минералогической химии.

6. ФРАНЦУЗСКИЕ И ИТАЛЬЯНСКИЕ ХИМИКИ

Последователи теории флогистона во Франции были немногочисленны, из них заслуживают упоминания Макер, Боме, де ла Метри и Саж.

П ь е р Ж о з е ф М а к е р⁴⁴ (1718—1784) был профессором в Ботаническом саду в Париже, занимался вопросами прикладной химии, разработкой получения фарфора и красильным производством. Составил «Химический словарь»⁴⁵ (1-е издание в двух томах, 1766 г., затем снова перепечатанное; 2-е издание в четырех томах вышло у Дидо (Didot) в 1778 г.). Кроме того, он написал «Основания теоретической химии» (1749) и «Основания практической химии»⁴⁶ (1751), которые имели значение для распространения интереса к химии.

Деятельность Макаера как химика⁴⁷ наряду с его работой как преподавателя была посвящена решению технических проблем, главным образом операциям, относящимся к крашению тканей. Открыл желтое синь-кали⁴⁸ (1749). Теория флогистона имела в его лице ревностного сторонника, который считал достаточным предположение, что увеличение веса, наблюдающееся во время обжигания металлов, вызвано потерей флогистона, обладающего отрицательным весом. Но не все химики, даже и среди второстепенных, были удовлетворены таким объяснением, потому что флогистон, подобно теплороду, ускользал от всех попыток выделить его.



Вид спереди и разрез печи для обжигания. Рисунок из «Оснований теоретической химии» Пьера Жозефа Макера.

Так, М а т ь ё Т и л л е (1714—1792) в связи с исследованием обжигания свинца, опубликованным в «Записках Парижской Академии наук» (1763), заметил, что увеличение веса при обжигании свинца еще не может быть объяснено каким-либо приемлемым способом.

А н т у а н Б о м е (1728—1804) — аптекарь, профессор фармации в Париже и торговец химическими продуктами — был одним из наиболее видных химиков-экспериментаторов XVIII в. Его трехтомная «Экспериментальная и систематическая химия» (Париж, Дидо, 1773) получила широкое распространение благодаря обстоятельству содержащихся в ней сведений. Боме принадлежит также распределение жидкостей в ряд в соответствии с их удельным весом.

В Италии теория флогистона имела различных представителей, но в XVIII в. химия, как утверждает Гуарески⁴⁹, зачахла. Из последователей теории флогистона заслуживают упоминания Фонтана и Салюцо.

V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

Дж. Ф. Феличе Фонтана (1730—1805) был профессором рациональной философии в Пизе и директором Музея естественной истории во Флоренции⁵⁰. Кроме его вклада в пневматическую химию, следует упомянуть об открытии им адсорбирующих свойств угля. Даже установив постоянство веса при химических реакциях, он не смог ни вывести из этого факта принципа, имеющего фундаментальное значение для химии, ни освободиться от теории флогистона.

Андреа Салюцо (1734—1800) — ученик Беккарии, занимался различными наблюдениями в области прикладной химии, изучал горение пороха и еще до Вульфа применил промывную склянку для очистки газов⁵¹.

7. ДРУГИЕ ХИМИКИ XVIII В.

В течение XVIII в. было много других исследователей, которые способствовали прогрессу химии, не разделяя господствовавшей теории флогистона. Из этих современников Штала мы напомним о Гофмане, Бургаве и Жоффруа.

Фридрих Гофман (1660—1742). Профессор медицины университета в Галле; приобрел известность различными исследованиями по аналитической и фармацевтической химии. Благодаря ему магнезию стали отличать от других земель; анализируя многочисленные естественные минеральные воды, Гофман обнаружил в них присутствие различных компонентов, таких, как угольный ангидрид, соли кальция, магния, натрия, железа и т. д. Кроме того, он нашел метод для распознавания щелочных и сернистых вод. Он ввел в медицину смесь эфира и спирта («Гофманские капли») и муравьиную кислоту («Гофманская вода великодушия»)⁵². Пытался также истолковать явления горения и обжигания, однако не внес здесь ничего оригинального. Его «Полное собрание физико-медицинских сочинений» (в восьми томах, Женева, 1748—1753 гг.) свидетельствует о его активности как исследователя.

Герман Бургаве (1686—1738). Был профессором медицины, ботаники и химии в Лейдене с 1709 г. до конца своей жизни. В большей степени, чем в связи с его исследованиями, о Бургаве упоминают благодаря его обширным познаниям, которые проявились в большом трактате «Основания химии»⁵³ (1732), и четкости, с которой ему удалось систематизировать известные тогда факты. Четкость изложения, по-видимому, присуща голландским химикам и сохраняется, может быть, по традиции после только что упомянутого труда Бургаве; достаточно вспомнить о позднейших сочинениях Вант-Гоффа, Розебома, Голлемана, Когена, Смита, чтобы признать за ними природный дар ясного изложения.

Бургаве критикует попытки алхимиков найти философский камень и их теорию конституции металлов, а также проявляет себя противником ятрохимии. Относительно теории флогистона он занимает эклектическую позицию.

Проблема обжигания металлов волновала Бургаве, так же как и многих других исследователей в этот период, однако ему не удалось прийти к правильному объяснению роли воздуха при превращении металлов в известь. Правда, он выступал как противник предположения, что во время обжигания приобретает весомая теплота, как то утверждали различные исследователи вслед за Бойлем, но этого было недостаточно для того, чтобы разъяснить проблему. В противоположность господствовавшему тогда мнению Бургаве утверждал, что между веществами, не сходными друг с другом, имеется большее стремление к химическому соединению⁵⁴.

Этьен Франсуа Жоффруа старший (1672—1731). Был профессором медицины в Парижском Ботаническом саду, но занимался и некоторыми химическими проблемами. Он также боролся с алхимиками и критиковал их наиболее слабые стороны; в одной представленной Парижской академии заметке о подлогах, связанных с получением философского камня, он беспощадно выступил против мошенничества алхимиков⁵⁵. Для своего времени имел значение его «Трактат по фармации» (1741—

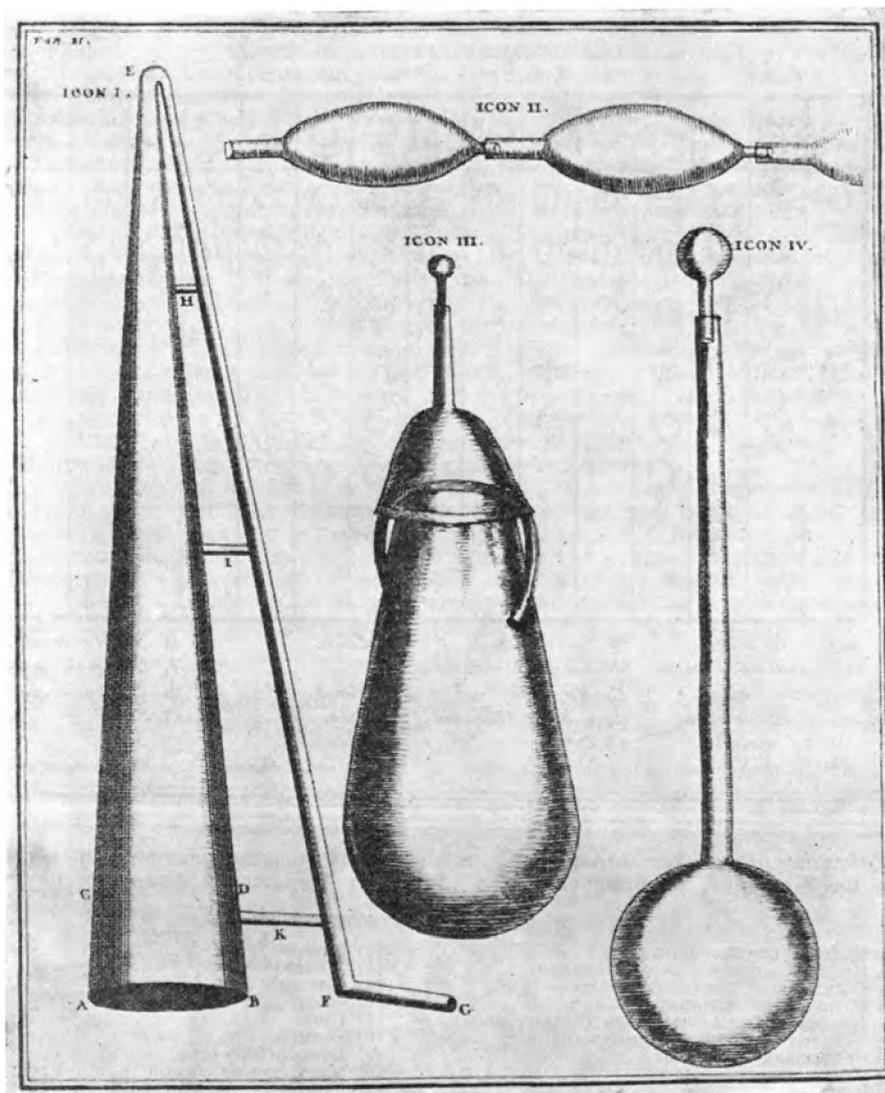


Рисунок из «Начал химии» Г. Бургаве (Париж, 1733).

I — оловянный шлем (дефлегматор) для ректификации спирта; II — стеклянные форштоссы; III — пеликан; IV — пеликан из двух круглых длинногорлых колб.

1743), но в истории химии Жоффруа упоминается благодаря его «Таблице различных отношений», которая суммировала его наблюдения над химическим сродством; она опубликована в 1718 г. в «Записках Парижской Академии наук». Эта таблица имеет большое историческое значение и заслуживает упоминания также из-за символов, примененных для обозначения различных веществ.

Жоффруа проанализировал много минеральных вод и природных продуктов (губки, кораллы и т. д.); он описал также различные процессы приготовления неорганических солей (горных квасцов⁵⁶, берлинской лазури и т. д.).

В истории фармации упоминается его племянник К л о д Ж о з е ф Ж о ф ф р у а (1685—1752) в связи с его анализами природных продуктов и изучением состава нашатыря⁵⁷.

*TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS
observés entre différentes substances.*

Memoire de L'Acad. 1788. Pl. II. pag. 112.

☉	⊖	☉	⊕	▽	⊖	⊕	SM	♁	♀	♁	♀	☾	♂	☉	▽
⊖	♂	♁	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	☉	☾	♀	♁	☉	♂	▽	☉
⊕	☉	♀	⊖	⊖	⊖	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♂	⊖	☉
▽	♀	♁	⊕	⊖	⊖	⊖	♀	♁							
SM	☾	♀	▽		♁		♁	♂	♀						
	♀	☾	♂		♁		☾	♁							
			♀												
			☾												
	☉														

- ☉ Espris acides
- ⊖ Acide du sel marin.
- ☉ Acide nitreux.
- ♂ Acide nitrique.
- ⊕ Sel alcali fixe.
- ⊖ Sel alcali volatil.

- ▽ Terre absorbante
- SM Substances metalliques
- ♁ Mercure.
- ☉ Regule d'Antimoine.
- ☉ Or.
- ☾ Argent.

- ♀ Cuivre.
- ♂ Fer.
- ♁ Plomb.
- ♂ Etain.
- ♁ Zinc.
- PC Pierre Calaminaire.

- ♁ Soufre mineral.
- ♁ Principe Acide ou Soufre Primum
- ♁ Esprit de vinaigre.
- ▽ Eau.
- ⊖ Sel.
- ▽ Esprit de vin et Espris ardents

«Таблица различных отношений, наблюдаемых между различными веществами» Э. Ф. Жоффруа, опубликованная в «Записках Парижской Академии наук» (1718).

Условные обозначения:

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 1) Кислые спирты (кислоты) 2) Кислота морской соли (соляная) 3) Селитренная (азотная) кислота 4) Купоросная (серная) кислота 5) Нелетучая щелочная соль (поташ, сода) 6) Летучая щелочная соль (аммиак) 7) Поглощающая земля 8) Металлические вещества 9) Ртуть 10) Королек сурьмы 11) Золото 12) Серебро | <ul style="list-style-type: none"> 13) Медь 14) Железо 15) Свинцов 16) Олово 17) Цинк 18) Галмей 19) Ископаемая сера 20) Маслянистое начало или серное начало 21) Уксусный спирт (уксусная кислота) 22) Вода 23) Соль 24) Винный спирт или горючие спирты |
|--|---|

В XVIII в. работало много других химиков, чья научная деятельность не укладывается в схемы, которым обычно следуют, когда определяют различные направления. Эти химики, которые представляются нам эклектиками, имели, однако, отчетливое представление о том, что химия должна стать самостоятельной наукой, родственной другим отраслям естествознания, но не их служанкой. Напомним о Руэле, Дюамеле де Монсо, Ломоносове, Беккари и Беккари, помимо группы итальянских химиков, которых нельзя не упомянуть даже в кратком очерке по истории химии.

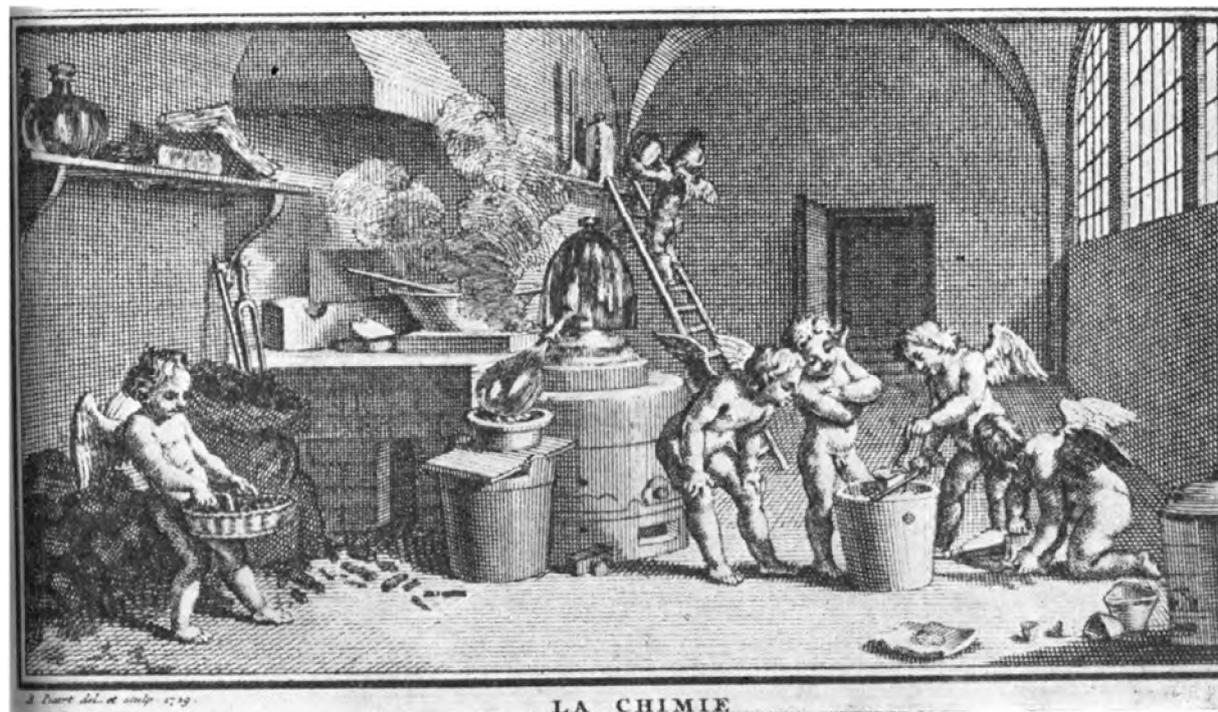
Гийом Франсуа Руэль (1703—1770). Профессор в «Королевском саду» (ставшем затем «Ботаническим садом») в Париже; безусловно, один из самых крупных химиков XVIII в. Он создал настоящую школу экспериментальной химии, и в числе

V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

его учеников были Лавуазье и Пруст. Его деятельность была направлена главным образом на разработку теоретических вопросов, им сделан ряд открытий, преподавание химии он подкреплял демонстрацией опытов. По этому поводу напомним, что одновременно с Руэлем в Париже преподавал химию Бурделен, который утомлял аудиторию абстрактными рассуждениями о химических явлениях, в то время как к Руэлю, кроме очень живого изложения, привлекали слушателей также и демонстрационные опыты⁸⁶. Теоретическая химия обязана Руэлю не только точным определением «соли» как продукта реакции кислоты с основанием, но также и установлением различия между «нейтральной», «кислой» и «основной» солями. Историк, занимающийся выяснением того, когда химия начала приобретать точные принципы, не может не изумиться проциательности и экспериментальному искусству Руэля. Не удивительно поэтому, что из его школы вышли два таких ученика, как Лавуазье и Пруст. Исследования природы солей были опубликованы в «Записках Парижской Академии наук» в 1745 г. Руэль способствовал успеху не только фармации, но и химии. В области прикладной химии он ввел процесс концентрирования азотной кислоты путем перегонки с серной кислотой. В 1754 г. получил кислый сульфат калия, обрабатывая нейтральный сульфат серной кислотой. Его брат И л е р М а р з е н Р у э л ь (1718—1779) был его преемником в «Королевском саду» и в 1773 г. открыл мочевины, составную часть мочи человека, однако не выяснил ее природу; это сделали впоследствии Фуркруа и Воклен (1799), а также Праут (1824), который установил ее химический состав.

А н р и Лу и Д ю а м е л ь д е М о н с о (1700—1781). Парижский химик, физик, ботаник и врач; его деятельность была обращена главным образом на решение практических вопросов химии и сельского хозяйства. Он впервые приготовил карбонат натрия в чистом состоянии и показал таким образом его отличие от поташа; кроме того, он обнаружил, что каменная соль, глауберова соль и бура содержат одно и то же основание — «натр». Способствовал также расширению знаний по химии древесины, бумаги и исследовал клей, чернила, порох и т. д.

Аллегорическое изображение химии. Гравюра Б. Пикара из «Похвальных слов академикам Королевской академии наук» в томе III Сочинений Б. де Фонтенеля (Гаага, 1729).



V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765). Россия даже в XVIII в. не была в стороне от химических исследований⁵⁹. Одним из самых видных представителей химии был Ломоносов, чьи труды были извлечены из забвения Б. Н. Меншуткиным и М. Шнестером, опубликовавшими на немецком языке некоторые его физико-химические сочинения⁶⁰; из них следует, что еще до Лавуазье Ломоносов высказал идею, согласно которой увеличение веса, проявляющееся при обжигании металлов, следует приписать частицам воздуха. В противоположность Лавуазье, считавшему теплоту весомой^{60а}, Ломоносов утверждал, что она представляет собой форму движения. Он высказал также оригинальные идеи относительно корпускулярного строения материи⁶¹.

Якопо Бартоломео Беккари (1682—1766). Профессор медицины и химии в Болонском университете, был учителем Гальвани. В 1728 г. открыл пшеничную клейковину; ему принадлежат также важные наблюдения над фосфоресценцией, над действием света на соли серебра и на краски⁶².

Джованни Баттиста Беккариа (1716—1771). Профессор экспериментальной физики Туринского университета; кроме изучения обжигания олова и свинца, сделал важные наблюдения над восстановлением металлических известей под действием электрических зарядов. Более обстоятельно труды Беккариа описаны в работе Гуараски⁶³.

Из итальянских химиков, сделавших определенный вклад в химию, несмотря на большие трудности, связанные с политической ситуацией на Апеннинском полуострове и отсутствием настоящих исследовательских лабораторий, должны быть упомянуты: Джованни Ардуино (1714—1795), проведший многочисленные анализы минеральных вод; Костанцо Бонвичино (1739—1812), изучавший ледяную уксусную кислоту; Марко Карбурри (1731—1808), который изучал

Химическая лаборатория. Гравюра, предпосланная «Курсу химии» Н. Лемери (Париж, 1756).



серный ангидрид; Витторио, Амедео Джоаннетти (1729—1815)— профессор в Турине; Антон Марио Лорнья (1735—1796), занимавшийся разнообразными анализами и обессоливанием морской воды; Паоло Маскани (1755—1815), анатом из Сьоны, который изучал борную кислоту лагун Вольтеррано; Винченцо Менгини (1705—1759), преемник Беккари по кафедре химии Болонского университета, обнаруживший в 1745 г. присутствие железа в крови позвоночных животных; Доменико Лино Мориккини (1773—1836), установивший, что в состав зубов входит фтор; Карло Лодовико Мороццо (1743—1804), который изучал обесцвечивающее действие сернистого ангидрида, вдыхание дефлогистированного воздуха (1784) и поглощение газов углем (1800); Риккардо Тупутти (1788—1836), изучавший соли никеля⁶⁴.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См. Н. Kopp, *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, III, S. 217 и сл. [Термин *φλογιστόν* (средний род от прилагательного *φλογιστός*) в смысле «горючее» или «воспламеняющееся» (подразумевается «вещество») встречается у Аристотеля, а также у многих авторов XVII в., в частности у швейцарского химика Николая Гапелиуса (1559—1622), который применил его в том же значении в 1606 г. (Partington, vol. 2, p. 667—668).]

^{1а*} Согласно выписке из книги о крещении церкви св. Иоанна в Ансбахе, Шталь родился 21 октября 1659 г. См. I. Strube, *Die Phlogistonlehre Georg Ernst Stahls (1659—1734) in ihrer historischen Bedeutung*, *Zeitschrift für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin*, 1961, Jg. I, Heft 2, S. 30.

^{2*} Существует и совершенно иная характеристика личности Штала. «Шталь был высокомерен, угрюм и желчен...; он поссорился со своим старшим коллегой Гофманом, которому был обязан своим назначением в Галле...; он редко отвечал на письма; относился с презрением ко всем, кто не разделял его взглядов, и бурно реагировал на критику» (Partington, vol. 2, p. 654).

^{3*} *Zymotechnia fundamentalis seu Fermentationis theoria generalis...* Halae, 1697 (перепечатано в кн.: G. E. Stahl, *Opusculum chimico-physico-medicum...* Halae Magdeburgicae, 1715); *Specimen Becherianum...* (дополнение к «Подземной физике» Бехера, см. гл. IV, разд. 3). *Fundamenta Chymiae dogmaticae et experimentalis...*, Norimbergae, 1723. Из других печатных работ Штала следует назвать: *Ausführliche Betrachtung und Zulänglichen Beweiss von den Saltzen...*, Halae, 1723; *Experimenta, observationes, animadversiones CCC numero chymicae et physicae...*, Berolini, 1731.

Шталь был весьма плодовитым писателем (список его главнейших трудов по химии см. Partington, vol. 2, p. 659—662). Ему принадлежат также работы по горному делу, металлургии и пробирному искусству (*Metallurgiae pyrotechnicae et docimasiae metallicae fundamenta*. In: *Opusculum...*, p. 765—850; *Programma de ortu venarum metalliferarum*, ibidem, p. 851—856. См. также *Fundamenta chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis...*, Pars III, Norimbergae, 1747, p. 343—508). Из этих работ видно, что Шталь был прекрасно знаком с техникой получения металлов из руд и с практикой пробирного искусства. Тесная связь между этими производственными познаниями Штала и разработкой им теории флогистона (т. е., по существу, теории окислительно-восстановительных реакций) совершенно несомненна, на что, однако, историки химии еще не обращали должного внимания.

Н. Kopp, *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, III, Braunschweig, 1875, S. 212.

⁵ R. Koch, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929. Кроме того, C. W. Beck, *J. Chem. Education*, 37, 507 (1960). [См. также монографии: J. H. White, *The history of the phlogiston theory*, London, 1932; J. C. Gregory, *The combustion from Heracleitos to Lavoisier*, London, 1934; Partington, vol. 2, p. 653—686. H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, Paris, 1930.]

^{6*} Нейман написал фундаментальное руководство по медицинской химии, опубликованное посмертно (C. Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis*, Bd. 1—4, Züllichau, 1749—1754, к т. I приложена биография Неймана).

^{7*} Необходимо отметить, что Эллеру принадлежат одни из первых исследований растворимости солей в воде в зависимости от температуры (опубликованы в *Histoire de l'Académie Royale des Sciences et des Belles-Lettres à Berlin*, 1752, p. 67, 83, а также в кн.: J. T. Eller, *Physicalisch-chymisch-medicinische Abhandlungen*, Bd. I, Berlin, 1764, S. 254—273, 364—381). Его работа о происхождении руд и металлов (1754) вышла в русском переводе: Гос. Еллера опыт о начале и рождении металлов, переведен с немецкого языка... Горного училища студентом Андреем Пикароном (СПб.), 1780.

V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

^{8*} *Lithogéognosie ou Examen Chymique des pierres et des terres, en général et du talc, de la topaze et de la stéatite en particulier, avec une dissertation sur le feu et sur la lumière.*

⁹ См. А. В. Hofmann, *Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit*, Berlin, 1882; E. O. v. Lippmann, *Zeit. angew. Chem.*, 1896, S. 38; Lockemann, *Chem. Zeitg.*, 1932, S. 621; M. Speter, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Berlin, Bd. I, 1929, S. 228. [Partington, vol. 2, p. 723—729.]

^{10*} Маргграф был в Фрейберге в 1734 г. (т. е. до основания там Горной академии, открытой в 1765 г.) и работал под руководством минералогa, металлурга и химика Иоганна Фридриха Генкеля (1679—1744), у которого в 1739—1740 гг. учился М. В. Ломоносов.

¹¹ См. Lippmann, *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*, Berlin, 1923, S. 273.

^{12*} *Chymische Schriften*, Bd. 1—2, Berlin, 1761—1767.

^{13*} *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelehrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen.* [Сверх того, Крелль издавал еще ряд химических журналов, сборников статей и рефератов; перечень их см. в кн.: Partington, vol. 3, p. 598. Крелль в 1786 г. был избран почетным членом Петербургской Академии наук.]

^{14*} A. C. Gren, *Systematisches Handbuch der gesamten Chemie*, Bd. 1—2, Halle, 1787—1790; 2 Aufl., Bd. 1—4, Halle, 1794—1796; 3 Aufl., Bd. 1—3, 1806—1807. [В 1790 г. Грен основал журнал «*Journal der Physik*», который с 1799 г. стал выходить под названием «*Annalen der Physik*»; продолжает издаваться и в настоящее время.]

^{15*} Виглеб опубликовал две книги по истории химии: J. Ch. Weigleb, *Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie...* Weimar, 1777; 2 Aufl., 1793, и *Geschichte der Wachsthum und der Erfindungen in der Chemie in der neurn Zeit*, Bd. 1—2, Berlin und Stettin, 1790—1791 (содержит аннотированный перечень работ по химии, опубликованных с 1651 по 1790 г.). Он также перевел с латинского языка работу Т. Бергмана по истории химии в древности и в средние века (*Geschichte des Wachsthum und der Erfindungen in der Chemie in der ältesten und mittlern Zeit*, Berlin und Stettin, 1792).

^{16*} В действительности Виглеб в 1779 г. показал, что так называемая кисличная соль («*Sauerkleesalz*», т. е. кислый оксалат калия) состоит из нелетучей щелочи и особой кислоты, образующей осадок с известковой водой. Только в 1784 г. К. Шееле доказал тождество этой кислоты с «сахарной кислотой», т. е. со щавелевой кислотой, полученной действием азотной кислоты на сахар (Kopp, Bd. 3, S. 353—354). *Calx saccharata* («сахарная известь») — оксалат кальция.

^{17*} P. Schaw, *Chemical lectures...*, London, 1734, 2^d ed., 1755. О нем см. Partington, vol. 2, p. 759—760.

^{17a*} См. также И. Р. Кричевский, *Понятия и основы термодинамики*, 2-е изд., «Химия», М., 1970, стр. 51 и сл.

¹⁸ Цитируется по кн.: M. Delacre, *Histoire de la chimie*, Paris, 1920, p. 119.

^{19*} *Chymische Versuche zur näheren Erkenntniss des ungelöschten Kalcks... des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure* [Hannover und Leipzig, 1764].

²⁰ Hoefler, *op. cit.*, II, p. 355; Thorpe, *Essays in historical chemistry*, pp. 87, 110 и сл.; E. v. Meyer, *Storia della chimica*, p. 175. [Э. Мейер, *цит. соч.*, стр. 100.] Из современников Блэка, проводивших аналогичные наблюдения над угольным ангидридом, следует назвать Дэвида Макбрайда (1726—1778), врача в Дублине, и Николая Жакена (1727—1817), профессора химии в Венском университете. О последнем есть также упоминание в кн.: Lavoisier, *Opuscules physiques et chimiques*, 2^e éd., 1801, p. 60.

²¹ О Блэке см. также Ramsay, *Chimica* и *Chimici*, Palermo, Sandron, 1913 [Рамсей — Оствальд, *Из истории химии*, СПб., 1909, стр. 115—138]; *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 240 [Partington, vol. 3, p. 130—143]; исследования Блэка публиковались в «*Philosophical Transactions*». [Лекции Блэка по химии были опубликованы посмертно под заглавием: J. Black, *Lectures on the Elements of Chemistry*, vol. 1—2, London, 1803; Philadelphia, vol. 1—3, 1807. О них см.: J. R. Partington, *Joseph Black's Lectures on the Elements of Chemistry*. In: *Chymia*, vol. 6. Philadelphia, 1960, p. 27—67. В 1783 г. Петербургская Академия наук избрала Блэка своим почетным членом.]

^{22*} В действительности водород легче воздуха в 14,28 раза.

²³ *Phil. Trans.*, 74, 119 (1784).

V. ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ ФЛОГИСТИКА

²⁴ Из трудов этого великого итальянского физика мы упомянем только открытие болотного газа, или метана (1776), усовершенствование эвдиометра (1777), открытие гальванической батареи (1792) и зависимости расширения воздуха от температуры (1792). Все эти открытия были настолько полезны и для химии, что имя Вольты должно упоминаться с почетом также и в истории химии. Исследование трудов Вольты с точки зрения химии принадлежит Гуарески: I. Guareschi, *Suppl. Ann.*, 30, 335 (1914).

^{25*} Об Уолтайре см. сообщение: Douglas McKie, *Endeavour*, 10, 46 (1951).

²⁶ *Phil. Trans.*, 1785, p. 372.

²⁷ О Кавендише см. W. Ramsay, *Chimica e chimici*, p. 62. [У. Рамсей — В. Оствальд, цит. соч., стр. 75.] Wilson, *Life of Cavendish*, London, 1852; G. Lockemann, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 253. [Partington, vol. 3, p. 302—344.]

^{28*} *History and present state of electricity*, London, 1767.

^{29*} Прогрессивные убеждения Пристли и его борьба за свободу совести вызвали ненависть церковников и других реакционеров. По их наущению 14 июля 1791 г. толпа погромщиков учинила в Бирмингеме беспорядки. «Три дня Бирмингам был ареной политических насилий и зверств. ... Можно было видеть, как люди в одежде джентльменов рылись в его [Пристли] бумагах в тщетной надежде найти изобличающие документы» (Partington, vol. 3, p. 242).

³⁰ Библиография трудов Пристли обширна; мы напоминаем здесь главным образом о тех сочинениях, которые относятся к его химическим исследованиям. Перечень трудов Пристли, составленный Локкеманом, опубликован в томе I *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, S. 263. См., кроме того, I. Guareschi, *Nuova Enc. Chimica*, vol. X, Torino, Utet, p. 104; A. Holt, *A life of Priestley*, London, Milford, 1931. U. Schiff, *Il teologo e filosofo Giuseppe Priestley e la pneumatologia*, Firenze, 1890; Thrope, *Essays in historical chemistry*, London, Macmillan, 1894, p. 28. [Partington, vol. 3, p. 237—297.]

³¹ *Experiments and observations on different kinds of air*. Второе издание в трех томах было опубликовано в Бирмингеме у Пирсона (Pearson); французский перевод Жибелена вышел в Париже в 1777—1780 гг. у Ниона (Nyion). Очень интересная переписка Пристли издана в двух томах Раттом (Rutt) в 1831—1832 гг. под заглавием: *Life and correspondence of Joseph Priestley* и Болтоном под заглавием: *Scientific Correspondence of J. Priestley*, New York, 1892.

^{32*} См. Ф. Дж. Мур, *История химии*, пер. с англ., М.—Л., ГИЗ, 1925, стр. 45.

³³ Из переписки Шееле и Гана следует, что рукопись «Химического мемуара о воздухе и огне», где описывалось приготовление кислорода, была направлена в типографию в конце 1775 г.

³⁴ См. Lavoisier, *Oeuvres*, I, p. 122.

³⁵ См. Lavoisier, II, p. 129.

^{36*} См. М. А. Блох, Торберн Бергман. В кн.: Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности, т. 2, М., 1936, стр. 1239—1265; Partington, vol. 3, p. 179—199.

^{37*} *Sciagraphia regni mineralis...* Lipsiae et Dresdae, 1782.

^{38*} Ган был с 1770 по 1784 г. директором медеплавильного завода в Фалуне.

³⁹ *Sämtliche physische und chemische Werke* [2 Aufl. Berlin, 1891].

⁴⁰ Carl Wilhelm Scheele, *Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen* [Manuskript 1756—1777, Tolking av C. W. Ossen, Upsala, 1942].

⁴¹ О жизни и трудах Шееле см. также I. Guareschi, *Nuova Enc. chimica*, vol. VI, p. 943; E. Hjelt, *Chem. Zeitg.*, 1913, S. 277; G. Lockemann, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 274 [Partington, vol. 3, p. 205—234].

^{42*} Понятие о «степенях соединения элементов» появляется только в 1858 г. у Купера. См. сб. «Столетие теории химического строения», М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 36 и сл.

^{43*} Точнее, на существование в пиролюзите неизвестного металла (*марганца*) впервые указал Шееле, после чего Ган получил этот металл (с примесью углерода) сильным прокаливанием смеси пиролюзита с углем и маслом.

^{44*} Его предки были шотландцами и писали свою фамилию Mac Quer или Mac Ker; по другой версии, они были ирландцами по фамилии Maquire.

^{45*} *Dictionnaire de chimie*, t. 1—2, Paris, 1766; 2^e éd., t. 1—4, 1778. Неоднократно перепечатывался и переводился на другие языки. Русский перевод некоторых статей см. «Магазин натуральной истории, физики и химии...», ч. 1—10, М., 1788—1790.

V ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

^{46*} *Elémens de chymie théorique*, Paris, 1749; *Elémens de chymie pratique*, Paris, 1751. Обе книги переведены на русский язык под заглавием: Господина Макаера Начальные основания умозрительной химии, СПб., 1774, и Начальные основания деятельной химии, СПб., 1775; перевел с французского языка студент Косма Флорянский.

^{47*} См. L. J. M. Coleby, *The chemical studies of J. P. Macquer*, London, 1938; Partington, vol. 3, p. 80—90

^{48*} «Alcali phlogisticum» — так Макер назвал желтую кровяную соль (железисто-синеродистый калий) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, которую получил, действуя раствором едкого кали на берлинскую лазурь.

⁴⁹ I. Guareschi, *La chimica in Italia dal 1750 al 1800*, Suppl. Ann., 25, 413 (1909).

^{50*} См. G. Provenzal, *Profili dei chimici italiani*, Roma, 1938, p. 55.

⁵¹ I. Guareschi, Suppl. Ann., 25, 467 (1909).

⁵² *Eau de magnanimité d'Hoffmann*. Получалась перегонкой муравьев с винным спиртом. Муравьиная кислота была открыта в 1670 г. Вреем.

^{53*} *Elementa Chymiae*, t. 1—2. Lugduni Batavorum, 1732.

⁵⁴ О трудах Бургава см. М. Шпетер, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. 1, Berlin, 1929, S. 204. [Partington, vol. 2, p. 740—759; H. Metzger. *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*. Paris, 1930.]

⁵⁵ Эта заметка имеет заглавие: *Des recherches concernant la pierre philosophale* (1722).

^{56*} Горные квасцы — минерал, по составу и кристаллической форме тождественный алюминиево-калиевым квасцам

⁵⁷ О трудах Жоффруа старшего см. М. Шпетер: *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. I, Berlin, 1929, S. 221.

⁵⁸ См. Hoefer, *Histoire de chimie*, II, p. 378. [Rh. Rappaport, G. F. Rouelle, an eighteenth-century chemist and teacher, *Chymia*, vol. 6, Philadelphia, 1960, p. 68—101.]

^{59*} О химии в России до Ломоносова см. Н. А. Фигуровский, *Химия в допетровской Руси*, сб. *Очерки по истории химии*, М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 370; его же, *Химия в древней Руси*, сб. *Вопросы истории отечественной науки*, М., Изд. АН СССР, 1949, стр. 239; С. А. Погодин, *Химия в Петербургской Академии наук до М. В. Ломоносова*. Труды Ин-та истории естествознания и техники, 39, стр. 3—23 (1962). О химических производствах в России в XVIII в. и ранее см.: П. М. Лукьянов, *История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX в.*, т. 1, М.—Л., Изд. АН СССР, 1948; его же, *Краткая история химической промышленности СССР. От возникновения химической промышленности в России до наших дней*, М., Изд. АН СССР, 1959, гл. I—IV.

⁶⁰ M. W. Lomonosow, *Physikalisch-chemische Abhandlungen... herausgegeben von B. N. Menshutkin und M. Speter*. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, № 178, Leipzig, 1910; B. N. Menshutkin, M. W. Lomonosow, *der erste russische Chemiker und Physiker*, *Annalen der Naturphilosophie*, Bd. 4, 1905, S. 204—225.

^{60a*} Лавуазье, изучая процессы горения, уже в 1777 г. показал экспериментально, что при них ничто весомое не теряется и, следовательно, теплота, или, как он ее тогда называл, «огненная материя» (теплород), не имеет веса (A. L. Lavoisier, *Oeuvres...* t. 2, p. 225). Он причислял теплород к невесомым жидкостям (A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie... nouvelle édition*, t. 3, Paris, 1789, p. 32); по его мнению, «при химических опытах теплород не имеет ощутимого веса» (Lavoisier, *Oeuvres...* t. 2, p. 616).

^{61*} Автору осталась неизвестной вся русская литература XX в. о Ломоносове — химике и физике, начало которой положил Борис Николаевич Меншуткин (1874—1938) своей монографией «М. В. Ломоносов как физико-химик. К истории химии в России», СПб., 1904. В ней впервые увидели свет многие выдающиеся работы Ломоносова, в частности «Элементы математической химии», письмо к Эйлеру от 5 июля 1748 г., «Рассуждение о селитре», «Курс истинной физической химии», программы физико-химических исследований. На основе глубокого историко-критического анализа этих работ и других сочинений Ломоносова Меншуткин показал, что Ломоносов значительно опередил свою эпоху, высказав ряд мыслей и положений, которые получили признание только в конце XVIII в. и в XIX в. (закон сохранения веса при химических реакциях, основания химической атомистики, правильное понимание задач физической химии и др.). Сообщаем основную литературу по этому вопросу: Б. Н. Меншуткин, Труды М. В. Ломоносова по химии и физике, М.—Л., 1936; его же, *Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова*, изд. 3-е, под ред. С. И. Вавилова и Л. Б. Модзалевского, М.—Л., 1947. Сборники: Ломоносов, I, 1940; II, 1946; III,

V ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ ФЛОГИСТИКА

1951; IV, 1960; V, 1961; VI, 1965. А. А. Морозов, Михаил Васильевич Ломоносов, изд. 5-е, М., 1965. Статьи в сб. «Вопросы истории естеств. и техники», вып. 12 (1962), стр. 3—147; А. А. Морозов, М. В. Ломоносов. Путь к зрелости, 1711—1714, М.—Л., 1962. Все работы Ломоносова по физике, химии и другим естественным наукам опубликованы в его «Полном собрании сочинений», изданном Академией наук СССР в 10 томах (М.—Л., 1950—1959). За границей изданы книги: В. N. Menshutkin, Russia's Lomonosov, Chemist, courtier, physicist, poet, Princeton, New Jersey, 1952; A. A. Morosov, Michael Wasiljewitsch Lomonosow, 1711—1765, Berlin, 1954; M. W. Lomonosow, Ausgewählte Schriften, Bd. I—II, Berlin, 1961; L. Langevin, La science et la pensée russe: Lomonosov, Les cahiers de l'Université Nouvelle, № 310, Paris, 1965. Об оценке Ломоносова за границей см.: С. А. Погодин, Зарубежные ученые XX в. о работах М. В. Ломоносова по химии и физике, Вопросы истории естествознания и техники, 1965, вып. 19, стр. 46—65; Л. Ланжевен, Ломоносов и французская культура XVIII в., в сб. Ломоносов, VI, М.—Л., 1965, стр. 27—62. О работах Меншуткина см.: С. А. Погодин и Н. М. Раскин, Б. Н. Меншуткин как исследователь трудов Ломоносова по химии и физике, там же, стр. 245—266. Об основанной Ломоносовым в 1748 г. первой в России научной и учебной химической лаборатории см.: Н. М. Раскин, Химическая лаборатория М. В. Ломоносова. Химия в Петербургской Академии наук во 2-й половине XVIII века, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962. О работах Ломоносова по стеклу, фарфору и мозаике см.: М. А. Безбородов, М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948; В. К. Макаров, Художественное наследие М. В. Ломоносова, Мозаика, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.

⁶² Guareschi, Suppl. Ann., 25, 281 (1909).

⁶³ Suppl. Ann., 25, 407 (1909).

⁶⁴ Сведения о жизни и деятельности этих и других менее видных химиков см. в работе: I. Guareschi, La Chimica in Italia dal 1750 al 1800, Suppl. Ann., 1909 & 1910. Об Ардуино, Джованнетти, Лорнья, Мориккини и Мороццо см. также G. Provenzal, Profili di chimici italiani, Roma, 1938.

ЛАВУАЗЬЕ
И
ХИМИЯ XVIII В.

VI

1 ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Рассматривая деятельность Лавуазье с точки зрения истории химии, надо освободиться от ложных суждений его поклонников и противников, обусловленных не духом исторической правды, а тем националистическим чувством, от которого должен быть свободен историк науки, как, впрочем, и всякий историк. Поклонники, в большинстве своем принадлежащие к той же нации, не удержались от высказываний, не выдерживающих критики. Таково утверждение Вюрца ¹: «Химия — французская наука: она создана бессмертным Лавуазье», и очень сходное утверждение Гримо ²: «Вся современная наука есть только развитие трудов Лавуазье». Этому стремлению к преувеличению роли Лавуазье противостоит стремление к недооценке его роли, главным образом со стороны немецких химиков, — тенденция, которая в не меньшей степени вредна для составления беспристрастного исторического суждения. Последняя тенденция, начавшаяся с Фольгарда ³, привела в работе М. Шпетера ⁴ к обвинению Лавуазье в том, что он присваивал себе научные труды других и к судорожным поискам предшественников или просто жертв Лавуазье! Такая тенденция близка Э. Мейеру ⁵ и Торпу ⁶, в то время как Гуарески ⁷, Миели ⁸ и Кочрейн ⁹ придерживаются значительно более объективного взгляда ¹⁰.

Если не придавать мнениям, весьма далеким от справедливой оценки деятельности Лавуазье, никакого значения, то можно будет в общей истории химии отвести этому гениальному исследователю то место, которого он действительно заслуживает.

Его жизнь до последних лет не представляет ничего, что могло бы привлечь особое внимание историка; но ее финал, перенесенный стойчески, ставит Лавуазье в ряды мучеников, достойных восхищения. Нельзя не думать без глубокого сожаления о том, что эта преждевременная смерть лишила химию человека, столь много сделавшего для ее развития.

Антуан Лоран Лавуазье (26 августа 1743 г. — 8 мая 1794 г.). Родился в Париже в богатой семье и получил гуманитарное образование. Однако вскоре он проявил сильную склонность к изучению физических и естественных наук, а также математики и астрономии. Из своих учителей (Жюсье — по ботанике, Геттар — по минералогии и Руэль — по химии) он отдал предпочтение последнему, имевшему на него большое влияние. С Геттаром он предпринял в 1767 г. геологические экскурсии по Эльзасу и Лотарингии и сделал ряд метеорологических наблюдений.

В 1768 г. Парижская Академия наук открыла для него свои двери ¹¹ после того, как в 1766 г. наградила Лавуазье золотой медалью за предложенный проект освещения улиц. Еще молодым он в 1771 г. женился на Марии Анне Пьеретте Польз (1758—1836), также из богатого семейства, которая стала его сотрудницей в различных экспериментальных исследованиях. Прекрасная картина кисти Давида запечатлела супругов Лавуазье у лабораторного стола.

Спустя несколько лет после трагической смерти мужа вдова Лавуазье вышла замуж за графа Румфорда ¹².

Безоблачная жизнь Лавуазье, увлеченного научными исследованиями, завершилась трагической развязкой во время французской революции. Лавуазье был «генеральным откупщиком», и поэтому народ его ненавидел, как и всех богатых в тот период народной нищеты. По декрету от 24 ноября 1793 г. все «откупщики» были арестованы как враги народа. Лавуазье, вместо того чтобы искать убежище за границей, отдался в руки властей, может быть, в тщетной надежде на то, что его научные заслуги найдут признание у Конвента. Напрасная иллюзия, потому что даже никто из его друзей — а среди них, к сожалению, надо упомянуть Морво, Фуркруа и Бертолле — не побеспокоился о том, чтобы открыть глаза революционному трибуналу. Только математик Жан Шарль Борда (1773—1799) и минералог аббат Рене Жюст Аюи (1743—1822) осмелились направить в Комитет общественной безопасности петицию в защиту великого ученого. Три названных химика, и в первую очередь Морво и Фуркруа, были среди самых видных революционеров; то же можно сказать и о Лапласе, Монже и Ассенфраце — активных членах Якобинского клуба или друзей их, также работавших совместно с Лавуазье. Многие из этих лжедрузей получили при Наполеоне графские титулы и имели богатое жалованье: напомним хотя бы о Фуркруа и Бертолле.

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.



Лавуазье с женой. Картина Давида.

ле — они фигурируют также среди видных персонажей «Словаря флюгарок»¹², в котором отразилось причудливое остроумие той эпохи и который был сочинен для воспитания характера и великодушия!

Приговоренный к смерти как враг и грабитель народа, Лавуазье был гильотинирован 8 мая 1794 г. Если верить Гримо¹³, жена Лавуазье говорила, что ее муж стал жертвой не столько революции, сколько ученых, которые должны были бы его спасти. Перед лицом такого сурового факта лишаются смысла всякие пересуды, поскольку история не принимает соболезнований. Лавуазье — и это следует повторить — встретил смерть мужественно, показав, что он в действительности был не только большим ученым, но и большим человеком. Каким бы ни было наше мнение об исторических событиях, мы не можем не признать, что пример Лавуазье характеризует силу характера перед лицом несчастий. Очевидно, что подобный человек не мог пытаться присвоить себе научные заслуги других, во что хотят заставить поверить его хулители.

Переходя к обзору научной деятельности Лавуазье, мы осветим только самые важные ее стороны, которые помогут понять его реформы. За большими подробностями мы отсылаем к упомянутому ранее обстоятельному исследованию Гуарески¹⁴.

Научная деятельность Лавуазье¹⁶ разделяется на две части: первая характеризуется правильным истолкованием процессов обжигания, горения и дыхания и, если можно так определить, *борьбой против теории флогистона*; вторая касается *реформы химии* и включает в себя определение химического элемента и экспериментальное доказательство закона сохранения вещества. Эту часть мы рассмотрим в разд. 3 «Лавуазье и атомистика XVIII в.»

2. БОРЬБА ПРОТИВ ТЕОРИИ ФЛОГИСТОНА

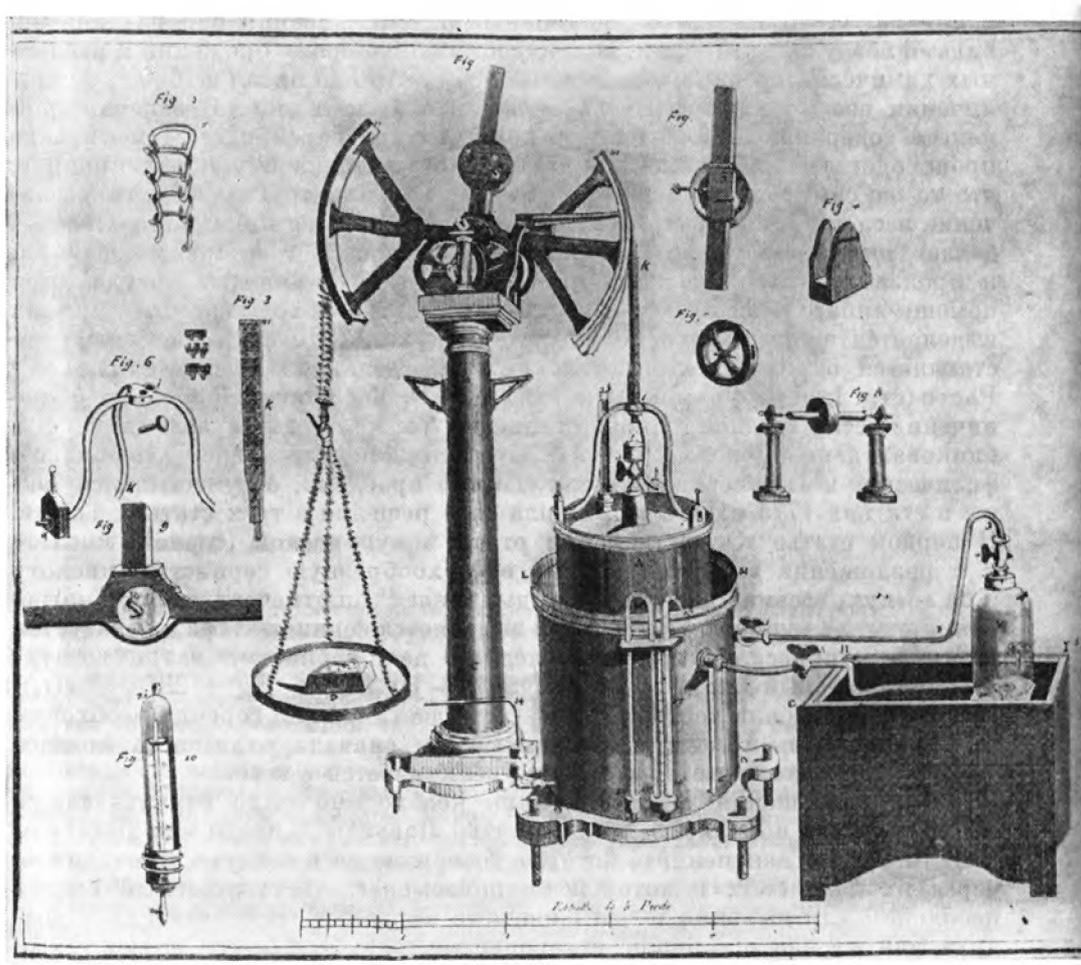
Начало этой борьбы, парализовавшей бесплодную теорию флогистона, которая ставила под угрозу дальнейшее развитие химии, можно датировать 1772 г. и связать с изучением разрушающего действия огня на алмаз. Еще в 1694 г. члены Академии естествоиспытателей Аверани и Тарджони поставили во Флоренции опыты, которые показали, что при сильном нагревании алмаза при помощи зажигательного стекла он постепенно исчезает без остатка. Лавуазье показал, что алмаз сгорает, образуя связывающийся воздух (углекислый газ). В том же году (1 ноября) он передал Академии запечатанный пакет с изложением своих идей, а при опубликовании их¹⁷ упомянул, что, начиная свои исследования над различными видами воздуха или газами, выделяющимися во время брожения и различных химических реакций, он не знал о том, что Рей писал в 1630 г. об увеличении веса, происходящем при обжигании металлов. В запечатанном пакете содержалось сообщение о том, что при горении серы и фосфора происходит увеличение веса; именно этот факт дал ему повод принять, что то же самое явление имеет место при горении других тел и что увеличение веса металлов при обжигании вызвано той же причиной. «Опыт,— делает вывод Лавуазье,— полностью подтвердил мои предположения; я произвел восстановление *свинцового глета* в замкнутых сосудах при помощи аппарата Хейлза и наблюдал, что при переходе извести в металл выделяется значительное количество воздуха... Это открытие мне представляется одним из самых интересных, сделанных после Штала...»¹⁸ Ранее (стр. 119) мы упомянули статью 1774 г. об обжигании олова и об увеличении веса металлов при обжигании. В том же году Лавуазье снова опубликовал данные своих опытов в сочинении под заглавием «Небольшие физические и химические работы». Но эта проблема, обсуждавшаяся также в статьях 1775 и 1776 гг., нашла свое решение в трех статьях 1777 г. В первой статье «О растворении ртути в купоросной (серной) кислоте и о разложении этой кислоты на воздухообразную сернистую кислоту и на воздух, весьма пригодный для дыхания»¹⁹ он отмечает, что при нагревании ртути с купоросной кислотой выделяется сернистый газ и образуется ртутный купорос; обжигание последнего дает сернистый газ и воздух, весьма пригодный для дыхания ($3\text{HgSO}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Hg} + 2\text{SO}_2 + 2\text{O}_2$). В статье «О горении вообще»²⁰ он утверждает, что для горения необходим только жизненный воздух (названный им сначала *oxigène*, а позднее *oxigène*) и что тело, которое горит, увеличивается в весе.

Для завершения теории горения необходимо было изучить также дыхание, и вот появляется третья статья Лавуазье «Опыты над дыханием животных и об изменениях, которые совершаются в воздухе, проходящем через их легкие»²¹, в которой он показывает, что жизненный воздух необходим для дыхания и что животные выделяют «связывающийся воздух», так же как и горящие углеродистые тела. Эти опыты имеют также

историческое значение и для физиологии. Только что упомянутые исследования Лавуазье глубоко потрясли сторонников теории флогистона. Уже в статье «О горении вообще» Лавуазье по поводу флогистона выразился следующим образом: «Эти различные явления обжигания металлов и горения очень удачно объясняются гипотезой Штала, но вместе с ним приходится допустить, что в металлах, сере и во всех телах, которые он считает горючими, существует огненная материя или связанный флогистон. Но если от последователей учения Штала потребовать доказательств существования огненной материи в горючих телах, то они немедленно впадают в порочный круг и вынуждены утверждать, что горючие тела содержат огненную материю, потому что они горят, а горят они потому, что содержат огненную материю. Итак, в конечном итоге, легко видеть, что горение объясняется горением же»²².

После завершающих экспериментальных доказательств того, что кислород есть субстанция, которая порождает горение горючих тел и которая в процессе дыхания животных выполняет аналогичную функцию,

Химические приборы для опытов с газами. Рисунок из «Элементарного курса химии» Лавуазье (Париж, 1801).



можно утверждать, по мнению Лавуазье, что теория флогистона не отвечает экспериментальным данным и поэтому должна быть отброшена. Его статья «Соображения о флогистоне» относится к 1783 г.²³ В ней о флогистоне сказано: «Но если в химии все объясняется удовлетворительным образом без помощи *флогистона*, то одно это означает бесконечно большую вероятность того, что такое начало не существует и что оно представляет собой гипотетическую субстанцию, неосновательное предположение... В эпоху, когда писал Шталь, основные явления горения еще не были известны. Об этом явлении он знал лишь то, что поражает сознание, — выделение света и тепла... Он предположил, что посредником при соединении огня с горючими телами служит некое землистое начало, и он назвал *горючим началом* или *флогистоном* результат этого соединения...»

«Все эти соображения подтверждают то, что я уже сказал, то, что я хотел доказать, а именно то, что, повторяю еще, химики сделали из флогистона туманное, строго не определенное начало и, следовательно, пригодное для всех объяснений: то это начало весома, то невесомо, то это свободный огонь, то это огонь, соединенный с землистым элементом; то оно проходит сквозь поры сосудов, то они непроницаемы для него; им одновременно объясняют и щелочность и отсутствие щелочности, прозрачность и непрозрачность, окрашенность и бесцветность. Это настоящий Протей, меняющий свой вид каждое мгновение. Настало время привести химию к тому, чтобы делать умозаключения более строгим способом, освободить факты, которыми ежедневно обогащается эта наука, от того, что к ним добавили толкования и предвзятые мнения, отделить то, что исходит от факта и наблюдения, от того, что исходит от систем и гипотез»²⁴.

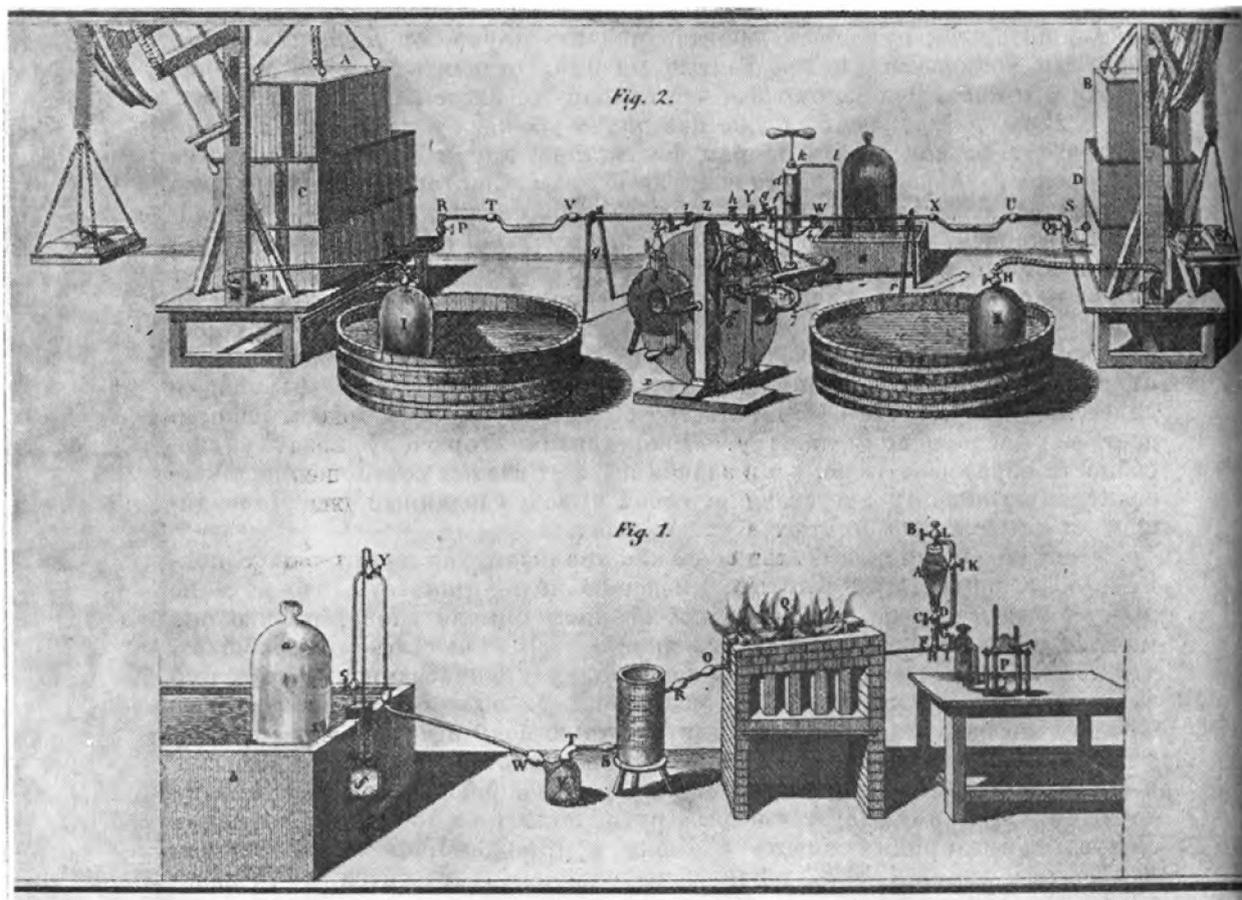
В 1783 г. Лавуазье был уже настолько убежден в результатах своих опытов и в бесполезности теории флогистона, что в «Статье о сродстве кислородного начала к различным веществам, с которыми оно способно соединяться»²⁵, утверждает, что «кислородное начало, соединенное с тепловой материей, составляет жизненный воздух; что это же самое вещество, соединенное с серой, образует купоросную кислоту, с селитряным воздухом — селитряную кислоту..., с фосфором — фосфорную кислоту, с углем — связывающийся воздух, или угольную кислоту, с водным горючим воздухом — воду и, возможно, селитряную кислоту в зависимости от различия в соотношениях». Для Лавуазье теплота, как мы увидим далее, весома²⁶, и это обстоятельство объясняет, каким образом он придает ее кислородному началу. Приписывание горючему воздуху способности образовывать воду и в зависимости от взятых соотношений также селитряную кислоту представляет собой вывод, сделанный уже Кавендишем из опытов, упомянутых в гл. V, разд. 3.

Лавуазье установил состав воды как анализом, так и синтезом. К концу 1783 г. он написал «Статью, имеющую целью доказать, что вода не простое вещество, не элемент в собственном смысле слова, но что она может быть разложена и получена вновь»²⁷. В этой статье он сообщает, что, вызывая в стеклянном колоколе над ртутью соединение горючего воздуха в количестве, немногим меньшем двух объемов, с одной частью жизненного воздуха, можно получить чистую воду в количестве, по весу равном количеству обоих примененных воздушов. Этот опыт относится к 1776—1777 гг., но к тому времени Макер уже наблюдал, что при горении горючего воздуха образуется вода. Другие попытки в том же направлении Лавуазье предпринял вместе с Бюке и Жанжамбром соответственно в 1777 г. и зимой 1781/82 г.; но решающий опыт относится к 24 июня 1783 г. Он был произведен в сотрудничестве с Лапласом в присутствии ряда

академиков и англичанина Чарльза Блэгдена (1748—1820), который сообщил при этом об опыте Кавендиша. Собрав воду, полученную при горении, Лавуазье и Лаплас нашли, что она совершенно чистая, такая же, как дистиллированная вода. Количественные опыты, проведенные затем с Мёнье²⁸, показали, что 12 объемов жизненного воздуха соединяются с 22,92 объема горючего воздуха. Лавуазье изучал также разложение воды раскаленным железом (реакция, которую он предложил Академии как экономичный способ приготовления водорода для аэростатов) и ее образование при действии горючего воздуха на металлические извести.

Эти исследования Лавуазье также способствовали крушению теории флогистона. Хотя предшествовавшие работы Кавендиша и Макера, казалось бы, лишили опыты Лавуазье всякой оригинальности, его заслуга огромна, если принять во внимание метод, которому он следовал, количественные результаты, которые он получил, и их место в общей системе экспериментального исследования. Они проложили путь Гей-Люссаку и Гумбольдту, определившим в 1805 г. объемный состав воды, а также

Оборудование для анализа и синтеза воды. Рисунок из исследований «О разложении и образовании воды», воспроизведенный в «Сочинениях» Лавуазье (Париж, 1862).



Дюма, который в 1843 г. установил ее точный весовой состав, восстанавливая известное количество окиси меди газообразным водородом и взвешивая воду, образующуюся по реакции $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$; потеря окиси меди в весе количественно соответствовала содержанию кислорода в образовавшейся воде.

В этой связи нельзя забывать, что в 1800 г. англичане Уильям Николсон (1753—1815), Антони Карлайл (1768—1840) и Уильям Круйкшанк (1745—1810) разлагали воду при помощи вольтова столба и отметили, что она распадается на водород и кислород. Этот опыт был повторен и четко объяснен Дэви в конце 1806 г.²⁹

Что касается опытов Лавуазье по изучению состава воды, Блэгден, отстаивая заслуги Кавендиша, утверждал, что он сообщил французскому ученому детали опыта Кавендиша и что свои опыты Лавуазье начал якобы в результате полученной таким образом информации; однако, сопоставляя результаты, легко увидеть разницу в выводах, к которым пришли оба исследователя, и поэтому нет необходимости в дальнейшем подчеркивать эту сторону вопроса. Но, кроме Кавендиша, взятого под защиту Блэгденом³⁰, по-видимому, не беспристрастно, в хронике этого открытия появляются имена Монжа и Уатта. Первый, друг Лавуазье, уже известный математик, занимался исследованиями воды, которые привели его к признанию ее неэлементарной природы; но эти исследования не оказали влияния на ход мыслей Лавуазье, так как не давали никаких новых данных. Англичанин Джемс Уатт (1736—1819) достиг тех же результатов, что и Кавендиш; и в одном письме от 6 марта 1784 г. к геологу Жану Андре де Люку (1727—1817) Уатт, имея в виду Кавендиша, говорит о плагиате и точно так же в другом письме от 15 мая выражает свое отношение к Лавуазье, называя его, кроме того, «французским финансистом»³¹.

Вопрос о приоритете, учитывая характер исследований Лавуазье, не имеет, однако, большой важности. Поэтому мы предпочитаем перейти к исследованиям теплоты, выполненным в сотрудничестве с Лапласом³², когда из двух гипотез, из которых одна рассматривала теплоту как флюид (теплород), а другая — как вид движения, Лавуазье отдал предпочтение первой. Он остался верен этой идее, так что в своем «Элементарном курсе химии», опубликованном в 1789 г., поместил теплород в списке химических элементов (см. ниже). Эти исследования положили начало научной трактовке термохимии, или той ветви физической химии, которая изучает химические реакции с их термической стороны. Лавуазье и Лаплас пришли к выводу, что *количество тепла, необходимое для разложения соединения на его составные части, в точности равно количеству, выделяющемуся при образовании того же соединения из составных частей*.

Этот принцип должен быть поставлен в связь с законом Гесса, о котором будет сказано позднее. Однако этим принципом не следует пренебрегать при рассмотрении новаторской деятельности Лавуазье не только в связи с критикой теории флогистона, но и постольку, поскольку этот принцип дал толчок новой систематике, вылившейся затем в «Номенклатуру», о которой будет идти речь в связи с Гитоном де Морво. Действительно, уже в «Элементарном курсе химии» (1789)³³ Лавуазье дает систематику химии, которая импонирует как изложением доводов, так и новизной точки зрения. «Курс» составляет наиболее значительное сочинение «новой школы», основанной этим гениальным человеком.

3 ЛАВУАЗЬЕ И АТОМИСТИКА XVIII В.

Лавуазье не занимался специально атомистикой; последняя, однако, утверждалась в XVIII в. главным образом тремя путями, из которых один как раз отмечен исследованиями Лавуазье, относящимися к элементам и химическим реакциям и приведшими этого ученого к установлению закона сохранения вещества. Два других пути — корпускулярная, а также динамическая теория физических явлений (Бернулли и Бошкович) и приложение атомистики к химии в работах Хиггинса. В отличие от предшествовавших химиков Лавуазье не пытался дать метафизическое определение элемента, подгоняя затем под это определение экспериментальные результаты. Он внес научный дух в самую постановку вопроса, как это видно из следующего отрывка ³⁴: «Все, что можно сказать о числе и природе элементов, по моему мнению, сводится к чисто метафизическим спорам; это неопределенные задачи, допускающие бесчисленное множество решений, из которых, по всей вероятности, ни одно, в частности, не согласуется с природой. Итак, я скажу лишь, что если названием элементов обозначать простые и неделимые молекулы, составляющие тела, то вероятно, что мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов или начал тел представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами; но не потому, что мы могли бы утверждать, что эти тела, рассматриваемые нами как простые, не состоят из двух или большего числа начал, но так как эти начала никак друг от друга не отделяются, или, вернее, потому, что мы не имеем никаких средств их разделить, эти тела ведут себя, с нашей точки зрения, как простые, и мы не должны считать их сложными до тех пор, пока опыт или наблюдения не докажут нам этого» ³⁵.

Лавуазье дает определение понятия элемента в релятивистско-экспериментальном смысле потому, что именно оно оказывается плодотворным для химии. В своем «Курсе» он приводит таблицу простых тел, группируя их в четыре больших класса, а именно:

1) *принадлежащие к трем царствам [природы] простые вещества, которые можно рассматривать как элементы* (свет, теплород, кислород, азот и водород);

2) *простые неметаллические вещества, способные окисляться и давать кислоты* (сера, фосфор, углерод, мурьевый радикал, плавиковый радикал, борный радикал) ³⁶;

3) *простые металлические вещества, способные окисляться и давать кислоты* (сурьма, мышьяк, серебро, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, свинец, вольфрам, цинк);

4) *простые землистые вещества, способные давать соли* (известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем).

В целом Лавуазье классифицировал немногим более тридцати элементов, исходя из их химического поведения, но он не утверждал, что все эти тела действительно простые, и с гениальной прозорливостью предвидел, что так называемые *земли* вскоре перестанут причисляться к простым веществам. Он пишет: «Химия идет к своей цели и к своему совершенству, разделяя, подразделяя и вновь подразделяя, и мы не знаем, каков будет предел ее успехам. Поэтому мы не можем уверять, что считаемое нами сегодня простым является таковым в действительности. Мы можем

288 *Combinaisons de l'Acide pyro-tartareux.*

*TABLEAU des combinaisons du Radical pyro-tartareux oxygéné, ou Acide pyro-tartareux, avec les différentes bases salifiables dans l'ordre de leur affinité avec cet acide **

	<i>Noms des bases.</i>	<i>Noms des sels neutres.</i>
<i>Combinaisons de l'acide pyro-tartareux avec</i>	La potasse.....	Pyro-tartrite de potasse.
	La soude.....	Pyro-tartrite de soude.
	La baryte.....	Pyro-tartrite de baryte.
	La chaux.....	Pyro-tartrite de chaux.
	La magnésie.....	Pyro-tartrite de magnésie.
	L'ammoniaque.....	Pyro-tartrite d'ammoniaque.
	L'alumine.....	Pyro-tartrite d'alumine.
	L'oxide de zinc.....	Pyro-tartrite de zinc.
	L'oxide de manganèse.	Pyro-tartrite de manganèse.
	L'oxide de fer.....	Pyro-tartrite de fer.
	L'oxide de plomb....	Pyro-tartrite de plomb.
	L'oxide d'étain.....	Pyro-tartrite d'étain.
	L'oxide de cobalt....	Pyro-tartrite de cobalt.
	L'oxide de cuivre....	Pyro-tartrite de cuivre.
	L'oxide de nickel....	Pyro-tartrite de nickel.
L'oxide d'arsenic....	Pyro-tartrite d'arsenic.	
L'oxide de bismuth....	Pyro-tartrite de bismuth.	
L'oxide de mercure..	Pyro-tartrite de mercure.	
L'oxide d'antimoine..	Pyro-tartrite d'antimoine.	
L'oxide d'argent.....	Pyro-tartrite d'argent.	

Nota. Toutes ces combinaisons étoient inconnues aux anciens chimistes.

* On ne connoît pas encore les affinités de cet acide : mais comme il a beaucoup de rapport avec l'acide pyro-muqueux, on les a supposées les mêmes.

Таблица соединений пировиноградной кислоты из «Элементарного курса химии» Лавуазье (Париж, 1801).

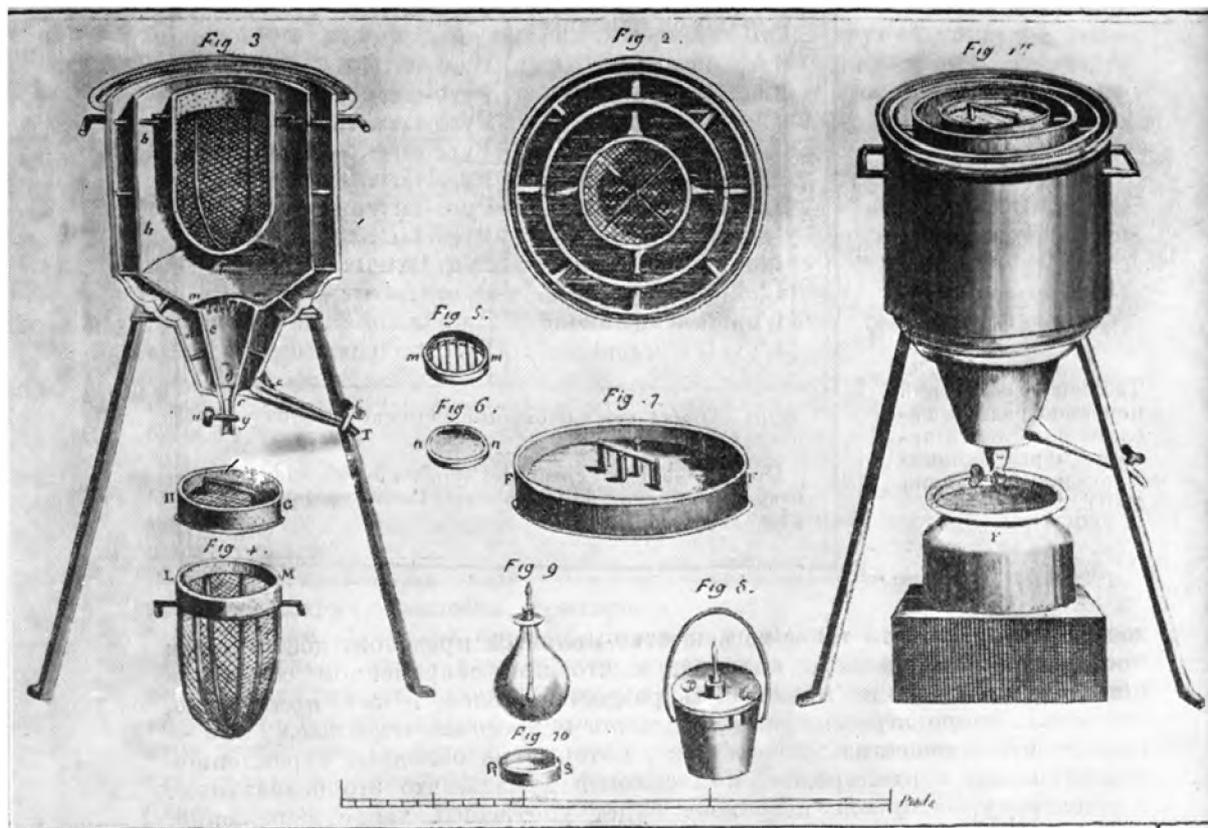
только говорить, что такое-то вещество является пределом, достигаемым посредством химического анализа, и что при современном состоянии наших знаний оно не может быть разделено далее. *Можно предвидеть, что земли скоро перестанут причислять к простым веществам*; они — единственные вещества этого класса, которые не обладают стремлением к соединению с кислородом, и я склонен думать, что это безразличие к кислороду, если мне позволено будет употребить такое выражение, обусловлено тем, что они уже насыщены им. Земли, согласно такому

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.

взгляду, были бы сложными веществами, может быть окислами металлов, окисленными до известного предела. Я высказываю здесь простое предположение и надеюсь, что читатель не смешает то, что я даю как фактическую и опытную истину, с тем, что еще только гипотетично»³⁷.

С проблемой элементов тесно связана проблема экспериментального доказательства закона сохранения вещества. Опыты Лавуазье, доказывающие, что при химических реакциях общий вес реагирующих и образующихся тел один и тот же, были поистине поразительны для того времени. Правда, в тогдашней технике применялись весы, и арабские алхимики, так же как и Бойль, Блэк, Кавендиш и Бергман³⁸, если упомянуть лишь более видные имена, уже пользовались этим прибором при различных опытах. Урбэн пишет: «Для Лавуазье взвешивание не было лишь средством проверки его идеи о неизменности массы в течение химических реакций. Забота, которую он проявлял в своих опытах о том, чтобы избежать потери вещества и особенно газов, характерна для его способа экспериментирования, в то время совершенно нового. Но его работу делает незабываемой для истории химии тот строгий и методичный способ, которым он ее развивал»³⁹.

Наружный вид и разрез ледяного калориметра. Рисунок из «Элементарного курса химии» Лавуазье (Париж, 1801).



Закон сохранения веса во время реакции, дату установления которого можно отнести точно к 1789 г., был уже постулирован как фундаментальный принцип химии с 1783 г.⁴⁰; этот закон не только позволил изучить количественно химические реакции, но, безусловно, повлиял на Дальтона при научной разработке им атомной теории. Поскольку Дальтон смог применить в химии такую абстрактную теорию, как атомистика, были необходимы некоторые условия, которых античная наука не могла обеспечить. Очевидно, что даже XVII в. не созрел для решения такой задачи; но, без сомнения, именно ясное понятие о простом теле и экспериментальное доказательство закона сохранения вещества позволили осуществить столь плодотворное слияние теории и эксперимента.

Если Лавуазье не имел случая заниматься специально атомистической проблемой, то один из его современников, англичанин Хиггинс, сделал из нее как бы цель своей деятельности исследователя и мыслителя.

Уильям Хиггинс (1763—1825). Был профессором химии и минералогии в Дублине. Изложил свою атомистическую концепцию в сочинении «Сравнительная точка зрения на флогистонную и антифлогистонную теории»⁴¹ (1789), где объявил себя последователем новых взглядов Лавуазье. Кроме того, исходя из идеи, что конечные частицы элементов обладают определенным весом, остающимся неизменным при их соединении, он почти пришел к догадке о законах определенных отношений и кратных отношений⁴². Согласно его схемам, некоторые элементы, например азот, соединяются с различным числом атомов другого элемента. Некоторые химики начала XIX в., как-то: Дэви, Тенар, Берцелиус, а также Фарадей, считали Хиггинса одним из основателей химической атомистики. Слабой стороной его деятельности было то, что он не подтвердил своих догадок аналитическими опытами. Ичилио Гуарески много сделал для того, чтобы научная деятельность Хиггинса не была предана забвению⁴³.

В XVIII в. атомистику как физическую теорию развивали Даниил Бернулли⁴⁴ и Руджер Иосип Бошкович⁴⁵. Оба они вошли в историю физики, и их следует считать предшественниками ученых, разработавших кинетическую теорию газов; на математической и экспериментальной основе ее разработал Рудольф Клаузиус (1857). Но эта тема выходит за рамки химии.

4. НОВАЯ ШКОЛА И ХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА

Работы Лавуазье были настолько богаты результатами, стимулировавшими применение к химическим исследованиям экспериментального метода*, что они привлекали к себе внимание даже тех лиц, которым он был безразличен как человек, когда находился под судом революционного трибунала. Мы имеем в виду Гитона де Морво, Фуркруа и Бертолле — трех крупнейших французских химиков той эпохи, которые стали представителями «новой школы» и в той или иной мере продолжателями дела Лавуазье. Кроме этих трех химиков, во Франции были и другие, примкнувшие к новым идеям, такие, как Воклен и менее видные ученые — Пьер Огюст Аде (1763 — ок. 1832), Пьер Байен (1725 — 1798), Жан Анри Ассенфрац (1755—1827) и Антуан

* Следует напомнить, что экспериментальный метод Лавуазье представлял собой не только наблюдение и эмпирическое исследование, которое обычно называется проверкой фактами (в таком случае многие ученые еще до французского химика были сторонниками эмпирического метода), но и галилеевский метод в его самом настоящем значении.

II. TABLEAU DES COMBINAISONS DU CALORIQUE
avec les différentes Substances Simples pour former les Trois Etats des Corps: Solide, Liquide et Aeriforme ?

	Solide	Liquide	Aeriforme		Solide	Liquide	Aeriforme		Solide	Liquide	Aeriforme
Azote	/	✓	/	Cuivre	⊙	⊙	⊙	Radical Pyro-tartareux	⊙	⊙	⊙
Potasse	△	△	△	Plomb	⊙	⊙	⊙	— Oxalique	⊙	⊙	⊙
Soude	△	△	△	Fer	⊙	⊙	⊙	— Gallique	⊙	⊙	⊙
Baryte	▽	▽	▽	Zinc	⊙	⊙	⊙	— Citrique	⊙	⊙	⊙
Chaux	▽	▽	▽	Manganese	⊙	⊙	⊙	— Malique	⊙	⊙	⊙
Magnésie	▽	▽	▽	Nichel	⊙	⊙	⊙	— Beuzoïque	⊙	⊙	⊙
Alumine	▽	▽	▽	Bismuth	⊙	⊙	⊙	— Pyro-lignique	⊙	⊙	⊙
Silice	▽	▽	▽	Antimoine	⊙	⊙	⊙	— Camphorique	⊙	⊙	⊙
Hidrogène	⊙	⊙	⊙	Arsenic	⊙	⊙	⊙	— Lactique	⊙	⊙	⊙
Carbone	⊙	⊙	⊙	Molybdène	⊙	⊙	⊙	— Sac lactique	⊙	⊙	⊙
Soufre	⊙	⊙	⊙	Tungstène	⊙	⊙	⊙	— Formique	⊙	⊙	⊙
Phosphore	⊙	⊙	⊙	Radical Muriatique	⊙	⊙	⊙	— Prussique	⊙	⊙	⊙
Or	⊙	⊙	⊙	— Boracique	⊙	⊙	⊙	— Sebacique	⊙	⊙	⊙
Platine	⊙	⊙	⊙	— Fluorique	⊙	⊙	⊙	— Bombique	⊙	⊙	⊙
Argent	⊙	⊙	⊙	— Succinique	⊙	⊙	⊙	— Lithique	⊙	⊙	⊙
Mercure	⊙	⊙	⊙	— Acéteux	⊙	⊙	⊙	Ether	⊙	⊙	⊙
Etain	⊙	⊙	⊙	— Tartareux	⊙	⊙	⊙	Alcool	⊙	⊙	⊙

Таблица из книги «Метод химической номенклатуры» Морво, Лавуазье, Бертолле и Фуркруа (Париж, 1787).



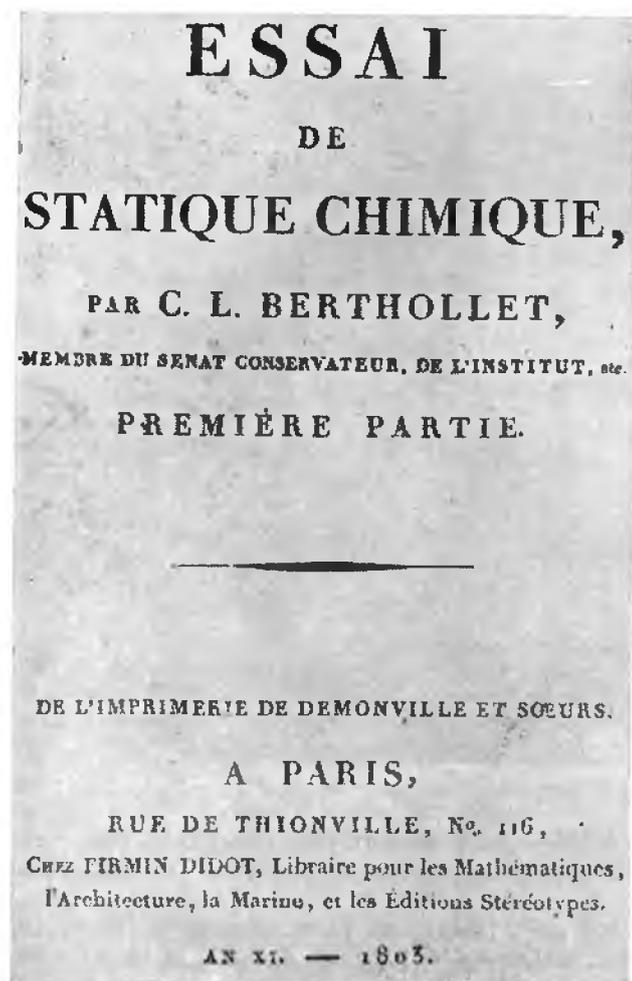
Клод Луи Бертолле.

О г ю с т П а р м а н т ь е (1737—1813), из которых последний известен, в частности, тем, что способствовал быстрейшему развитию производства крахмала и сахара.

Из химиков, которые в той же Франции не разделяли идей Лавуазье, упомянем Боме, де ла Метри, издателя «Журнала физики, химии, естественной истории и искусств» и одного из пионеров приготовления соды из хлористого натрия и серной кислоты ⁴⁶, и Б а л ь т а з а р а Ж о р ж а С а ж а (1740—1824), профессора пробирного искусства в Париже.

Однако влияние антифлогистонной системы Лавуазье не могло ограничиться только Францией, которая, правда, благодаря этой системе начала выходить на первое место в химических исследованиях и удерживала его в течение всей первой половины XIX в. Так как наука не считается с границами, то идеи Лавуазье быстро распространились за пределы Франции. В Англии, как мы уже говорили, к антифлогистонной системе примкнул Блэк, а также Хиггинс и Кирван; в Голландии — Дейман, Троствейк и ван Марум; в Германии — Клапрот, Хр. Гиртаннер ⁴⁷ и С и г и з м у н д Ф р и д р и х Г е р м б ш т е д т (1760—1833), профессор химии и фармации в Берлине, автор «Краткого учебника экспериментальной фармации» (1793) и переводчик на немецкий язык сочинений Лавуазье ⁴⁸; в Италии — Фаброни, Бруньятелли и Джоберт ⁴⁹.

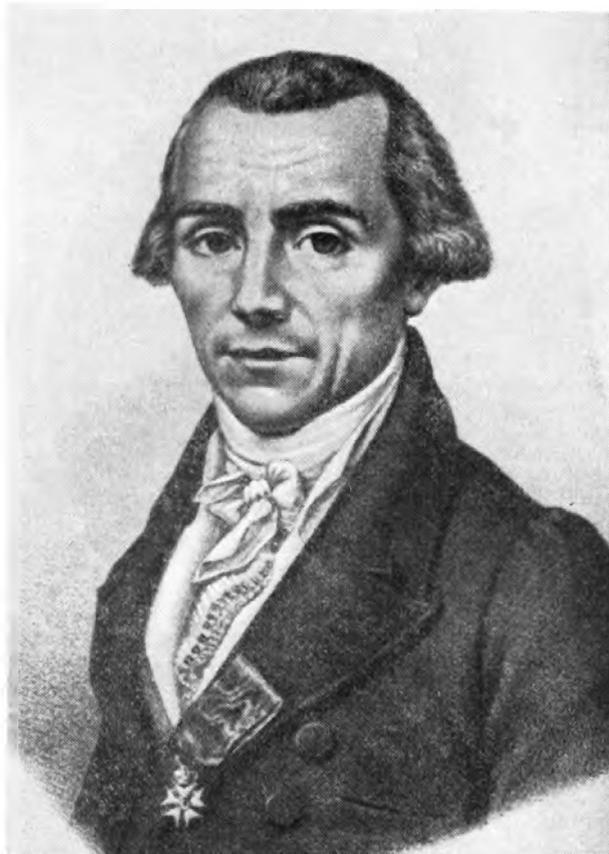
Луи Бернар Гитон де Морво (1737—1816). Родился в Дижоне, был сначала судьей, затем посвятил себя химии, однако не оставил глубокого следа экспериментальными исследованиями (он занимался вопросами прикладной химии); о нем вспоминают в истории химии потому, что он первым выдвинул идею о хими-



Титульный лист «Опыта химической статистики» К. Л. Бертолле (Париж, 1803).

ческой номенклатуре и на этой почве начал сотрудничать с Лавуазье⁵⁰. Работавший с ним Фуркруа писал по этому поводу: «Гитон, Бертолле и Фуркруа объединились с Лавуазье к середине 1786 г. для изучения проекта номенклатуры, предложенной первым из них, и для согласования нового плана реформы, настоятельную необходимость в которой они чувствовали. После восьми месяцев напряженной работы и почти ежедневных заседаний, в которых принимали участие некоторые математики Академии, они опубликовали в апреле 1787 г. новую химическую номенклатуру»⁵¹. «Метод химической номенклатуры», который действительно появился в этом году, носит имена Лавуазье, Гитона де Морво, Бертолле и Фуркруа, но главные идеи метода принадлежат Лавуазье. В «Метод» тела разделены на *элементы* и *соединения*; среди элементов фигурируют свет и теплород. «Курс» Лавуазье, опубликованный двумя годами позднее, следует этой номенклатуре, что свидетельствует о влиянии на ее разработку великого парижского химика.

Во время революции Гитон⁵² развил большую политическую активность и был избран членом Национального собрания и Конвента. Он участвовал в организации Политехнической школы и вошел в состав ее профессоров; был также главным управляющим монетного двора. Перевел на французский язык многие сочинения Блена, Бергмана, Шееле и других и участвовал в основании «Летописей химии»⁵³ (1789). Его отношение к Лавуазье, арестованному, обвиненному и гильотинированному, не может не заслужить порицания со стороны тех, кто как в личной, так и в политической жизни считает великодушные одним из основных качеств человека и осуждает неблагодарность.



Луи Николя Воклен.
Литография Бельяра и
Дельпеша.

Клод Луи Бертолле (1748—1822). Родился в Таллуаре в Савойе, изучал медицину в Турине, где получил диплом в 1770 г., но вскоре переселился в Париж; здесь изучал химию у Макера и Бюке. После 1786 г. сблизился с Лавуазье; преподавал химию сначала в Нормальной школе, затем в Политехнической школе (после 1794 г.). Едва только заблестала звезда Наполеона, Бертолле последовал за ним в Египетский поход в качестве члена научной комиссии, стал консультантом Наполеона, получал привилегии (ему был присвоен даже титул графа), которые ему удалось удержать и во время реставрации. В период Революции и Империи занимался вопросами, связанными с национальной обороной⁵⁴, а также прикладной химией, особенно крашением. Впервые применил хлор для белиenia тканей и бумаги, открыл гипохлориты щелочных металлов и хлорат калия (1788); кроме того, ему принадлежат интересные исследования аммиака, состав которого он установил в 1785 г., сернистого водорода и цианистоводородной кислоты (1789). В своем «Опыте химической статики» (1803) он связал представление о *массе* с химическими реакциями и утверждал, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ; против этого вывода выступил Пруст. Понятие о массе и ее влиянии в химических реакциях имело, однако, фундаментальное значение для создания химической статики в XIX в.

Бертолле был основателем «Аркёйского общества», труды которого (в трех томах) выходили с 1807 по 1817 г.⁵⁵; он умер в Аркёе, где находилась созданная им лаборатория. Несмотря на непостоянство характера и жадность на почести, Бертолле представляет одну из самых замечательных фигур «новой школы».⁵⁶

Антуан Франсуа Фуркруа (1755—1809). Сначала врач, с 1784 г. — профессор химии в «Ботаническом саду» в качестве преемника Макера. Отдавшись политической деятельности во время Революции, был депутатом Конвента, членом Комитета народного просвещения и министром просвещения в период консульства Наполеона. Поведение Фуркруа по отношению к Лавуазье достойно сожаления⁵⁷.



Мартин Генрих Клапрот.
Гравюра неизвестного
автора.

В то же время Фуркруа способствовал обучению химии и прилагал усилия для основания в Париже различных высших школ, как-то: «Центральной школы общественных работ», впоследствии ставшей «Политехнической школой» (1 сентября 1795 г.), «Медицинской школы» и «Музея естественной истории».

Своими экспериментальными исследованиями Фуркруа внес вклад в химию некоторых физиологических и патологических процессов; самые важные исследования были выполнены им совместно с Вокленом. Фуркруа выделяется прежде всего как преподаватель, организатор и популяризатор⁶⁸; им написаны: «Химическая философия» (1792) и «Система химических знаний»⁶⁹ (в 11 томах, 1801—1802).

Луи Николя Воклен (1763—1829). Был сотрудником и преемником Фуркруа на медицинском факультете. Ему принадлежат отличающиеся большой точностью оригинальные исследования в различных областях неорганической и органической химии. Открыл хром (1797) и окись бериллия, или глицину (1798); в области органической химии в сотрудничестве с Пьером Жаком Робикé (1780—1840) открыл аспарагин (1805). Значителен его вклад и в анализ минералов мокрым путем и вообще в количественный и качественный химический анализ. Воклену принадлежит также заслуга создания химической школы; напомним, что его учениками были Браконно, Каванту, Шеврèль, Орфила, Пайен, Пельтье, Робикé, Тенар. Краткие сообщения о его исследованиях помещены в «Записках Парижской академии», а развернутые — в «Летописях химии», одним из руководителей которых он стал после 1794 г.

Написал «Введение в аналитическую химию», получившее широкое распространение ⁶⁰.

Из парижских химиков, живших в этот период, упомянем о **Жане Пьере Жозефе Дарсе** (1725—1801), который был первым профессором химии во «Французском колледже» (1775—1801). Он занимался вопросами прикладной химии как директор Севрской фарфоровой фабрики и как инспектор монетного двора ⁶¹. Один из легкоплавких сплавов (Pb, Sn, Bi, Cd) носят его имя.

Мартин ван Марум (1750—1837). Голландский химик, физик и естествоиспытатель, впервые наблюдал (1785), что кислород под действием электрической искры испытывает изменение, причем становится способным лишать ртуть ее блеска. Это наблюдение проложило путь к открытию озона в 1840 г. Шенбейном ⁶².

Мартин Генрих Клапрот (1743—1817). Родился в Вернигероде. После преподавания в течение длительного времени фармации стал профессором химии в Берлине (с 1787 г. до своей смерти). Химию изучал у **Валентина Розе** старшего (1736—1774), открывшего сплав, носящий его имя. Клапрот выполнил много

Титульные листы первого тома «Летописей химии» Л. Бруньятели (Павия, 1799) и «Начального курса химии» Лавуазье в переводе В. Дандоло (Венеция, 1791).

<p>A N N A L I DI C H I M I C A ovvero RACCOLTA DI MEMORIE SULLE SCIENZE, ARTI, E MANIFATTURE AD ESSA RELATIVE DI L. BRUGNATELLI DOTTORE IN FILOSOFIA E MEDICINA, SOSTI- TUTO ALLA CATEDRA DI CHIMICA NELLA REGIA IMPERIALE UNIVERSITA' DI PAVIA EC., MEMBRO DELL' ACCADEMIA PATRIOTICA DELLE SCIENZE UTILI DI MAGONIA IN VERONA, DELL' ELETTORALE DI LIPPIA, DEI CUNOSI DELLA NATURA DI BERLINO, ONORARIO DELL' ACCADE- MIA E SOCIETA' D' AGRICOLTURA DI UDINE, DELLA REALE SOCIETA' AGRARIA E CORRISPONDENTE DELL' ACCADEMIA REALE DELLE SCIENZE DI TORI- NO, DELL' IMPERIALE ACCADEMIA DELLE SCIENZE E BELLE LETTERE DI MANTOVA, DELLA REALE ACCADEMIA DELLE SCIENZE E STUDI UMILI DE' TO- SANO, DELLA SOCIETA' PATRIOTICA DI MILANO EC.</p>	<p>T R A T T A T O ELEMENTARE D I C H I M I C A PRESENTATO IN UN ORDINE NUOVO DIETRO LE SCOPERTE MODERNE; CON FIGURE DEL SIG. LAVOISIER dell' Accademia delle Scien- ze, della Societa' Reale di Medicina, delle So- cietà d' Agricoltura di Parigi, e di Orleans, della Societa' Reale di Londra, dell' Istituto di Bolo- gna, della Societa' Elvetica di Basilea, di quella di Filadelfia, Harlem, Manchester, Padova, ec. RICATO DALLA FRANCESE NELL' ITALIANA Favella E CORRIDATO DI ANNOTAZIONI D A VINCENZO DANDOLO VENETO. T O M O P R I M O.</p>
<p>Tomo I.</p>	
<p>IN PAVIA DALLA STAMPERIA DEL R. I. MONAST. DI S. SALVATORE Con Approvazione. 1799.</p>	<p>IN VENEZIA,  DALLE STAMPE DI ANTONIO ZATTI E FIGLI. CIC. IOCC. XCL.</p>

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.

численные исследования процессов горения и обжигания металлов, которые быстро убедили его в обоснованности системы Лавуазье. По точности, с которой Клапрот проводил свои исследования, его сравнивают с Вокленом, и аналогия между этими двумя учеными действительно очень велика⁶⁸. Его труды относятся почти исключительно к неорганической и минералогической химии; насколько они были успешны, можно судить по тому, что он открыл четыре новых элемента (уран и цирконий в 1789 г., титан в 1795 г. и церий в 1803 г.). Он получил новые данные об элементах и соединениях, уже найденных другими экспериментаторами; это относится к теллуру (1798), перитовой земле (1803), стронциевой земле (1791) и некоторым другим. Он совершенствовал старые и вводил новые методы количественного анализа⁶⁴.

Сочинения Клапрота, появившиеся в «Записках Берлинской академии» и в «Химических летописях» Крелля, были собраны в пяти томах под заглавием «К химическому познанию минеральных тел» (1795—1810) и в шестом томе под заглавием «Химические статьи смешанного содержания» (1815). Клапрот также работал как популяризатор; совместно с Б. Ф. Вольфом он писал статьи для «Химического словаря» (1807—1810), а в 1806 г. подготовил к печати новое издание «Руководства по химии...» Грена.

Ю х а н Г а д о л и н (1760—1852). Финн, был профессором университета в Або. Одной из его заслуг является введение в своей стране преподавания, основанного на эксперименте и на системе Лавуазье. Его имя связано также с историей открытия редких земель. В 1794 г. он открыл новую землю, изучая минерал, найденный в 1788 г. капитаном Аррениусом в Иттерби. Выяснилось, что этот минерал содержит новую землю⁶⁵, которая по некоторым свойствам похожа на глинозем, а по другим — на известь. Минерал Клапрот назвал *гадолинитом* в честь финского химика. От этого открытия берет начало одна из самых интересных глав неорганической химии, а именно глава о редких землях. Гадолин одним из первых признал (1788) важность объемных методов количественного анализа⁶⁶.

Д ж о в а н н и Ф а б р о н и (1752—1822). Ученик Фонтаны, был профессором в Пизанском университете. Достойны упоминания его исследования мышьяковой кислоты, а также взаимодействия разнородных металлов [погруженных в раствор электролита], что послужило основой для изучения химического действия гальванических элементов. Как следует из одного его письма к Креллю (1795), он уже в течение долгого времени рассматривал флогистон как «чистую фантазию без реальной основы». Занимался также различными вопросами прикладной химии (непроницаемостью тканей, красками, брожением) и напечатал много статей в «Annales de chimie» в 1777—1813 гг.⁶⁷.

Л у и д ж и В а л е н т и н о Б р у н ь я т е л л и (1761—1818). Был профессором химии университета в Павии; изучал, в частности, некоторые вопросы физиологической химии (желудочный сок, мочевые камни), неорганической химии (минеральные кислоты, кислород и гипотетический «термокислород»⁶⁸, сусальное золото, хлорокись свинца, окись кобальта), органической химии (урат аммония, щавелевая кислота, индиго, азотнотиловый эфир, бензойная кислота, лимонная кислота и т. д.), фармацевтической химии (настойка алтея, горькое начало кофе), токсикологической химии (гниение) и т. д. Бруньятелли занимался также гальванопластикой и изучал некоторые другие вопросы прикладной химии. Он издавал с 1790 по 1805 г. «Летописи химии», а с 1808 г. «Журнал физики, химии и натуральной истории»^{68а}, что послужило началом химической периодической печати в Италии. Написал «Элементарный курс общей химии» (1795)⁶⁹.

Д ж о в а н н и А н т о н и о Д ж о б е р т (1761—1834). Профессор в Турине. Известен некоторыми исследованиями люминесценции (во время кристаллизации сульфата калия), мочевых камней, шелка, разложения угольного ангидрида фосфором и, кроме того, разнообразными анализами минеральных вод и ископаемых из окрестностей Турина⁷⁰.

Вместе с этими тремя химиками, которые в Италии сразу примкнули к идеям Лавуазье, следует упомянуть В и н ч е н ц о Д а н д о л о (1758—1819), который в 1791 г. напечатал в Венеции перевод на итальянский язык «Элементарного курса химии» Лавуазье; кроме того, он перевел «Химическую философию» Фуркруа, «Опыт химической статистики» Бертолле, которые распространяли в Италии идеи «новой школы». Дандоло был политическим деятелем. Как фармацевта по профессии его интересовали различные вопросы агрономической технологии (картофель, вино, шелковичные черви и т. д.). Ему принадлежат ценные работы по популяризации химии, он написал «Основы химико-физической науки» (Венеция, 1795)⁷¹.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ в XVIII в.

XVIII в. был, несомненно, богат открытиями, которые придали химии отчетливый характер экспериментальной науки; различные приложения химии в этот век развития капиталистической промышленности должны были привлечь внимание даже и нехимиков к общественному значению этой науки. Образование больших объединенных государств немало способствовало прогрессу технической химии. Рассмотрим вкратце состояние экспериментальной химии того времени. Когда наиболее видные исследователи приняли в качестве необходимого принципа, что в основе всякой науки лежит экспериментальное доказательство гипотез и теорий, химия, как мы видим, также извлекла пользу из этого принципа, хотя и со значительным опозданием по сравнению с физикой. Отвергнув абстрактные и иногда фантастические спекуляции, делавшиеся на протяжении предыдущих веков, химики этого века не пренебрегали экспериментальной проверкой гипотез. Отсюда берет начало прежде всего аналитическая химия (качественный и количественный анализ), которая составляет основу всех данных в области химии.

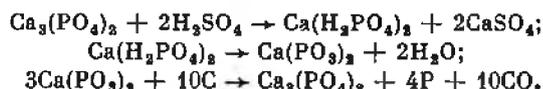
Трудно установить, как и когда возникла аналитическая наука. Впрочем, проблема происхождения аналитической химии, зарождавшейся в первые века предалхимической и алхимической эпохи, имеет относительный интерес. Но мы не будем, однако, далеки от правильного суждения в вопросе о происхождении качественной аналитической химии, считая ее основоположником Бойля (см. стр. 91); применяя тот же критерий, возникновение количественной аналитической химии следует связывать с именем Бергмана (см. стр. 119).

Аналитическая химия достигла в XVIII в. такого развития, что появилась необходимость в ее систематике. Усилия видных химиков и главным образом Бергмана были направлены на решение этой проблемы. Минералогическая химия оказывала большое влияние на разработку аналитической систематики; такая традиция сохранялась долгое время в северных странах, особенно в Швеции. Шведские химики широко применяли в анализах сухим путем паяльную трубку, введенную минералогом Кронстедтом, открывшим никель. Затем Бергман дал более точные указания об анализах минералов мокрым путем — от разложения их действием карбоната калия до обработки минеральными кислотами. Бергману мы также обязаны правильным использованием реагентов для определения оснований и кислот, так что даже сегодня в аналитической практике сохранились многие из рекомендованных им реакций. Усовершенствование методов количественного анализа — дело химиков первой половины XIX в., и среди самых знаменитых из них также имеются исследователи шведской национальности.

Лучшее владение приемами анализа привело к важному последствию — открытию новых элементов. Так, Брандт в 1742 г. открыл кобальт, Кронстедт в 1750 г. — никель; в тот же период была открыта платина⁷². Мюллер фон Рейхенштейн в 1782 г. открыл теллур; в 1789 г. В. Грегор обнаружил титан, а в 1795 г. Клапрот доказал его элементарную природу; кроме того, Клапрот в 1789 г. открыл уран и цирконий, а в 1803 г. — церий; Воклен в 1797 г. открыл хром; Ган в 1774 г. — марганец; Шееле в 1774 г. получил хлор нагреванием пиролюзита с соляной кислотой



Маргграф, Ган и прежде всего Шееле исследовали фосфор и его соединения, что привело к выяснению не только химического поведения этого важного элемента по отношению к кислороду воздуха и другим окислителям, но позволило выяснить его распространение в организме (кости позвоночных, моча). Шееле мы обязаны разработкой важного процесса получения фосфора нагреванием обожженных костей с серной кислотой и углем (1775) — процесса, который применялся в технике еще немного лет назад и который состоит из нескольких фаз:



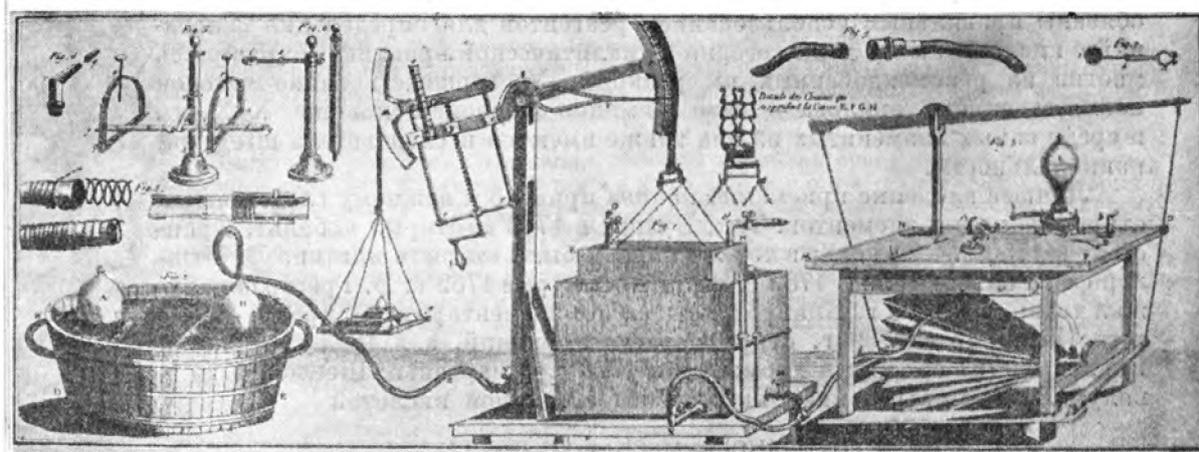
В 1760 г. Луи Клод Каде де Гассикур (1731—1799), директор Севрской фарфоровой фабрики, перегоняя ацетат калия с мышьяковистым ангидридом, получил содержащую мышьяк дымящуюся жидкость, названную жидкостью Каде, или алкарсином, которая состоит главным образом из окиси какодила ($4\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$) в смеси с какодилом.

Железистосинеродистый калий («желтое синь-кали») получил в 1749 г. Макер, который назвал его «флогистизированной щелочью»; Гомберг в 1702 г. получил борную кислоту действием серной кислоты на буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) и назвал ее «болеутоляющей солью»^{72а}. В 1777 г. борная кислота была найдена в соленых озерах Монтеротондо (Тоскана) Франциском Гёффером, аптекарем великого герцога Тосканского Леопольда I.

Химики XVIII в. получили ценные и более точные сведения об образовании и свойствах минеральных кислот и оснований; кроме того, они изучили многие соли и соединения, включая те, которые были получены из металлических элементов, открытых в то время; к ним относятся в первую очередь соединения висмута, марганца, кобальта и никеля.

Глицерин был открыт Шееле в 1779 г.; он получил его нагреванием оливкового масла со свинцовым глетом и назвал «маслом» или сладким «началом» жиров. Природа этих важных органических продуктов была

Различные аппараты. Рисунок из книги «Опыт искусства плавления с помощью огненного воздуха» Эрмана и Лавуазье (Страсбург. 1787).



выяснена лишь спустя примерно полвека после фундаментальных работ Шеврёля. Шееле, хотя и не мог вследствие недостаточности знаний того времени дать правильное представление об основных составных частях органических тел, но обогатил органическую химию открытием многих соединений и тем, что некоторые из известных соединений он приготовил оригинальными способами.

Группа органических кислот была им значительно расширена; напомним о винной кислоте (1769), молочной кислоте (1780), лимонной кислоте (1785), щавелевой кислоте (полученной окислением сахара азотной кислотой, 1784), слизиной кислоте (из молочного сахара и азотной кислоты), мочевой кислоте (1776), полученной из осадка мочи и из почечных камней, и, наконец, о кислотах галловой (1785) и бензойной (1775), уже известных в то время, но которые Шееле приготовил более удачными методами (первую — из сброженного экстракта дубильных орешков, а вторую — нагреванием бензойной смолы с известковой водой). Особенно важным было открытие им синильной кислоты (1782), которую Шееле получил путем нагревания желтой кровяной соли с разбавленной серной кислотой:



Продукты спиртового и уксусного брожения были давно хорошо известны, но в течение долгого времени господствовало представление, что в состав спирта входят масло и вода; Лавуазье показал, что составными частями спирта и других органических веществ являются углерод, водород и кислород. К XVIII в. наряду с распространением искусства перегонки относятся первые попытки определять содержание спирта в продукте перегонки по удельному весу. Таблицы Рене Антуана Реомюра (1683—1757) относятся к 1733 г., таблицы Бриссона — к 1768 г.⁷³

Этиловый эфир применялся с предшествующего века как составная часть гофманских капель; он был назван купоросным винным спиртом, эфирным спиртом⁷⁴ и был лучше изучен благодаря исследованиям Фробениуса (1730). Различные эфиры кислот минеральных (хлористоводородной, азотной) и органических (уксусной, бензойной) приготовил Шееле, нагревая кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты.

Хотя в XVIII в. сведения об органических соединениях значительно расширились, не хватало, однако, теории, объяснявшей их природу. Как было сказано ранее, о составе этих веществ долго господствовали самые противоречивые и фантастические предположения, но исследования Лавуазье пролили свет на основные составные части органических соединений. Вскоре возникла необходимость отличать неорганические соединения от органических (последние оказались более сложными, чем первые); в 1784 г. Бергман провел границу между неорганическим и органическим царствами^{74а}, и распространилось убеждение о невозможности перехода от одного к другому, потому что вещества растительного и животного происхождения образуются благодаря некоей жизненной силе (*vis vitalis*), которая, будучи нематериальной, всегда ускользает при химическом исследовании. Идея о существовании жизненной силы господствовала в умах химиков также и в первые десятилетия XIX в., пока Вёлер не приготовил искусственно мочевины (1828)⁷⁵. Эта идея сохраняется еще в новых теориях неовиталистов⁷⁶ и в некоторых гипотезах, относящихся к генетике, правда, под другим обликом, однако удерживая свой трансцендентальный характер.

Прежде чем закончить эту тему, надо остановиться на фармацевтической химии, которая, так же как чистая и прикладная химия, испытала в этом веке движение вперед, рожденное открытиями выдающихся химиков. Многие из ученых-химиков были также фармацевтами, как, например, Шееле, Руэль, Жоффруа и другие.

Сульфат калия, хотя и известен с XIV в. (купоросная селитра, купоросный винный камень), был получен Глазером нагреванием нитрата калия с серой и назван «весьма полезной солью»⁷⁷. Сульфат магния выделен в 1695 г. из эпсомской воды, и его назвали «эпсомской солью», «английской солью» или «горькой солью».

Карбонат аммония и основной карбонат магния («белая магнезия») широко применялись в фармации и приготавливались очень простыми методами. То же самое можно сказать и об употреблении хлорного железа в знаменитой «настойке для укрепления нервов»⁷⁸. Растительно-минеральная вода была введена Гуляром⁷⁹ к середине XVIII в.

В этом веке начали появляться работы по популяризации фармацевтического искусства, которые приобрели значение, не уступающее другим научным трактатам. Напомним о «Фармацевтическом словаре» В. Дж. Капеллы (1728), «Элементах теоретической и практической фармации» Боме (1762) и «Учебнике аптекарского искусства» Хагена (1778). «Словарь» Капеллы неоднократно переиздавался, что указывает на успехи фармации в Италии.

Но развитие этого ремесла почти во всех европейских странах привело к созданию больших фабрик не только для получения чистых веществ, но и продуктов специального назначения, что предвосхищало, таким образом, создание фармацевтической промышленности XIX в.⁸⁰

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ A. Wurtz, Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours (1868), Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, t. 1. [А. Вюрц, История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени, пер. с франц., СПб, 1869.]

² E. Grimaux, Lavoisier, Paris, 1888, p. 198.

³ Volhard J., J. prakt. Chem., Neue Folge, 2, S. 1—47 (1870). [В 1870 г. передовые русские ученые опубликовали протест против умаления заслуг Лавуазье немецкими химиками Фольгардом и Кольбе (см. С. А. Погодин, Выступления русских химиков Н. Н. Зинина, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева и А. Н. Энгельгардта против национализма и шовинизма в науке, Успехи химии, 15, вып. 5, стр. 633—643, 1946). Текст этого протеста написан А. М. Бутлеровым (Сочинения, т. 3, М., 1958, стр. 144—147, 342).]

⁴ M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer, Stuttgart, Enke, 1910.

⁵ E. Meyer, Storia della chimica, p. 166 etc. [Э. Мейер, цит. соч., стр. 133 и сл.].

⁶ E. Thorpe, Essays in historical chemistry, p. 87 etc.

⁷ I. Guareschi, Lavoisier, sua vita e sue opere, Suppl. Ann., 19, 307 (1903).

⁸ A. Mieli, Lavoisier, Roma, Formiggini, 1926.

⁹ J. A. Cochrane, Lavoisier, London, Constable, 1930.

^{10*} Дополнительная литература: M. Berthelot, La révolution chimique, Lavoisier, 2^e éd., Paris, 1902 (в приложении выдержки из лабораторных дневников Лавуазье); M. Daumas, Lavoisier théoricien et expérimentateur, Paris, 1955; R. Dujarric de la Rivière et M. Chabrier, La vie et l'oeuvre de Lavoisier d'après ses écrits, Paris, 1959; D. J. Duveen and H. S. Klickstein, A bibliography of the works of A. L. Lavoisier, New York, 1954; S. L. French, Torch and crucible. The life and death of Antoine Lavoisier, Princeton, 1941; H. Guerlac, Lavoisier, The crucial year, New York, 1962; D. MacKie, Antoine

Lavoisier, Scientist, economist, social reformer, London, 1952; Partington, vol. 3, p. 363—494.

На русском языке имеется очень обстоятельная, оригинальная и объективная биография Лавуазье: Я. Г. Дорфман, Лавуазье, 2-е переработанное издание, Изд. АН СССР, М., 1962. См. также Б. М. Кедров, Лавуазье — великий преобразователь химии, «Под знаменем марксизма», № 12, стр. 42—54 (1943); С. А. Погодин, Антуан Лоран Лавуазье — основатель химии нового времени, Успехи химии, 12, вып. 5, стр. 329—358 (1943).

^{11*} 20 мая 1768 г. Лавуазье был избран сверхштатным адъюнктом по химии, 30 августа 1774 г. — экстраординарным академиком; 14 февраля 1778 г. — ординарным академиком (Institut de France, Index biographique des membres et correspondants de l'Académie des Sciences..., Paris, 1954, p. 300).

^{12*} Бенджамин Томпсон, граф Румфорд (1753—1814) — английский физик, один из основателей механической теории теплоты. В 1803 г. он поселился в Париже; в 1805 г. женился на вдове Лавуазье, но через четыре года супруги развелись (D. McKie, Lavoisier..., London, 1952, p. 325—326; Ф. Розенбергер, История физики, ч. 3, вып. I, М.—Л., 1935, стр. 71). Об их отношениях можно судить хотя бы по тому, что после одной из ссор графиня Румфорд полила кипятком любимые цветы своего супруга (Partington, vol. 3, p. 365). О жене Лавуазье см. D. J. Duveen, Chymia, 1953, vol. IV, p. 13.

^{13*} «Dictionnaire des Girouettes ou nos contemporains peints d'après eux-mêmes», Paris, 1815. («Словарь флюгарок или наши современники, изображенные ими самими».) Этот словарь, вышедший в свет вскоре после второй реставрации Бурбонов, содержит краткие биографии тех политических деятелей, писателей, ученых, генералов, епископов, министров и др., которые раболепствовали перед Наполеоном в дни его могущества и стали обливать своего прежнего идола грязью после его падения, одновременно восхваляя «законного короля» — Людовика XVIII. В книге приведены подлинные высказывания всех этих «флюгарок», т. е. людей, искусно держащих нос по ветру. Книга имела небывалый успех; в течение нескольких дней разошлось три издания. Автор ее точно не известен: по одним данным это граф Сезар де Пруази д'Эпп (1788—1836), по другим — писатель Алексис Блэз Эймери (1774—1854).

¹⁴ Grimaux, Lavoisier, p. 309.

^{15*} Советским читателям рекомендуем литературу на русском языке, указанную в примечаниях 10 и 16.

¹⁶ Сочинения Лавуазье были опубликованы под редакцией Дюма [т. 5 и 6 под ред. Гримо] за счет государства в шести больших томах под заглавием: Oeuvres de A. L. Lavoisier, Paris, [t. 1, 1864; t. 2, 1862; t. 3, 1865; t. 4, 1868; t. 5, 1892; t. 6, 1893; в дополнение к ним издается переписка Лавуазье (t. 7, Correspondance, fasc. 1, 1955; fasc. 2, 1957). В русском переводе имеются: «Извлечения из основных работ Лавуазье», 2-е изд., Л., 1934; Предварительное рассуждение из «Начального учебника химии», Успехи химии, 12, вып. 5, стр. 359—367 (1943); О горении вообще, там же, стр. 368—373].

¹⁷ Lavoisier, Oeuvres, I, p. 102.

^{18*} Lavoisier, Oeuvres, II, p. 103.

¹⁹ Lavoisier, Oeuvres, II, p. 194—198.

²⁰ Mémoire sur la combustion en général, Lavoisier, Oeuvres, II, p. 225—233.

²¹ Статья прочитана в Академии 3 мая 1777 г. [Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poulmon. Oeuvres, II, p. 174—183].

^{22*} Успехи химии, 12, 369—370 (1943).

²³ Mém. de l'Acad. des. Sciences, 1783, p. 505; Lavoisier, Oeuvres, II, p. 623—655.

^{24*} Oeuvres, II, p. 623—624, 640.

²⁵ Lavoisier, Oeuvres, II, p. 546—556.

^{26*} См. примечание 60а* к гл. V.

²⁷ Lavoisier, Oeuvres, II, p. 334—373

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.

²⁸ [Жан Батист Шарль Мёнье (1754—1793) — французский военный инженер генерал революционной армии; убит в сражении с интервентами.] См. A. Schroche *Chemiker Zeitung*, 1905, S. 973.

²⁹ *Ann. Chim.*, 63, 175 (1807). О деятельности Круйкшанка см. P. M. Sandersor and F. Kurzer, *Chemistry and Industry*, 1957, p. 456.

³⁰ В письме Уатта от 15 мая 1874 г. ставится под сомнение незаинтересованности Блэгдена (см. Delacoe, *op. cit.*, p. 189).

³¹ Этот вопрос обстоятельно обсуждает Копп в главе «Об открытии состава воды» в работе: *Beiträge zur Gesch. der Chemie*, III, Braunschweig, 1875, S. 271; Kahlbaum und Hoffmann, *Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie in besonderen in Deutschland*, Leipzig, 1897; Thorpe, *Essays in historical chemistry*, p. 110 etc.

Более объективное суждение см. у I. Guareschi, *Lavoisier, sua vita e sue opere*, *Suppl. Annual*, 19, 307 (1903). [J. R. Partington, *The composition of water*, London, 1928.]

³² Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (1780); [Oeuvres, t. II, pp. 283—333; A. L. Lavoisier et P. S. Laplace, *Zwei Abhandlungen über die Wärme*. Ostwald's *Klassiker der exakten Wissenschaften*, № 40].

³³ [В том же 1789 г. вышло новое издание *Traité élémentaire de chimie*; в нем Лавуазье исправил ошибки и опечатки первого, а также добавил новую химическую номенклатуру.] Второе издание [без ведома Лавуазье] появилось также в Париже в 1793 г. [Третье издание вышло в 1801 г. в Париже.] В 1937 г. курс был переиздан [с сокращениями] Готье-Вилларом в Париже с предисловием А. Ле Шателье. [Вышли также переводы на английский, немецкий, итальянский, голландский и испанский языки.]

³⁴ *Traité élémentaire de chimie*, 1789, p. XIV.

^{35*} Лавуазье, *Успехи химии*, 12, 362 (1943).

^{36*} Соответственно хлор, фтор, бор.

³⁷ Lavoisier, *Oeuvres*, I, p. 194.

^{38*} Весами постоянно пользовался при химических исследованиях М. В. Ломоносов. О применении весов химиками прошлого см. кн.: P. Walden, *Mass, Zahl und Gewicht in der Chemie der Vergangenheit*, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge...*, Neue Folge, Heft 8. Stuttgart, 1931.

³⁹ G. Urbain, *Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome*, Paris, 1925, p. 3.

⁴⁰ В статье 1783 г., в которой Лавуазье показывает, что вода не простое вещество, он утверждает: «Во всяком случае ничто не уничтожается во время опытов; только материя огня, теплота и свет способны проходить сквозь поры сосудов; оба воздуха (т. е. *водород* и *кислород*) — тела весомые, поэтому они не могли ни исчезнуть, ни уничтожиться». [Oeuvres, II, p. 337.] Таким образом, Лавуазье руководствовался этим принципом в своих опытах и доказал его экспериментально.

^{41*} A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories.

^{42*} М. В. Ломоносов в «Элементах математической химии» (написаны в 1741 г., опубликованы Б. Н. Меншуткиным в 1904 г.) на основе своей химической атомистики предугадал законы постоянных и кратных отношений (М. В. Ломоносов, *Полн. собр. соч.*, т. I, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 80—81). В работе «Опыт теории о нечувствительных частицах тел и вообще о причинах частных качеств» (1743—1744 гг., опубликована Б. Н. Меншуткиным в 1904 г.) он утверждает, что «...нечувствительные физические частицы должны различаться массой, фигурой, движением, силой инерции или расположением» (там же, стр. 216—217, § 86).

⁴³ См. его *Notizie e considerazioni su W. Higgins*, *Memorie Accademia Lincei*, 11, 301 (1916); и, кроме того, недавнее исследование: J. R. Partington and T. S. Wheeler, *The life and work of William Higgins*, *Chemist*, Oxford, Pergamon, 1959. [У. Хиггинс имел предшественника в лице своего дяди Брайена Хиггинса (1737 или 1741—1818), у которого был ассистентом, см. Partington, vol. 3, p. 727—749.]

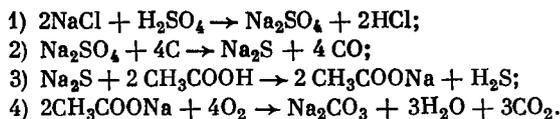
^{44*} Д. Бернулли (1700—1782) был в 1725—1733 гг. членом Петербургской Академии наук, затем ее почетным членом. Русский перевод его работы «О свойствах и движении упругих жидкостей» имеется в кн.: «Основатели кинетической теории материи», М.—Л., 1937, О нем см. Т. И. Райков, Даниил Бернулли и его работа в Петербургской

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.

Академии наук. Вестник АН СССР, 1938, № 7—8, стр. 84—93. Кинетическую теорию газов разработывал в 1748—1749 гг. М. В. Ломоносов (Полн. собр. соч., т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1951, стр. 105—163); анализ и оценку этих работ см. в кн.: А. А. Елисеев, И. Б. Литвицкий, Ломоносов — первый русский физик, М., 1961, стр. 68—75.

⁴⁵ Об атомистике Бошковича см. Mabileau, Histoire de la philosophie atomistique, Paris, 1895, p. 455; Pillon, Année philosophique, 1891, p. 105. [Э. Кольман, Жизнь и научная деятельность Руджера Бошковича (1711—1767). Вопросы истории естествознания и техники, 1956 г., вып. 2, стр. 92—109.]

^{46*} Жан Клод де ла Метри (1743—1817) — французский физик и натуралист. Предложил способ получения соды, основанный на следующих реакциях:



По этому способу, являющемуся одним из предшественников способа Леблана, работала фабрика, основанная в 1779 г. в парижском пригороде Жавель (Bugge, Bd. I, S. 294).

^{47*} Христоф Гиртаннер (1760—1800) — немецкий врач и химик; его книга «Anfangsgründe der antiphlogistischen Chemie», Berlin, 1792, была переведена на русский язык Я. Д. Захаровым (1756—1836) под заглавием «Начальные основания химии, горючее существо опровергающей», СПб., 1801.

⁴⁸ См. E. F. Smith, J. Chem. Education, 3, 29 (1926).

^{49*} См. также Ю. И. Соловьев и Н. Н. Ушакова, К истории утверждения кислородной теории в России, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 3 (1957), стр. 72.

⁵⁰ В 1782 г. Гитон напечатал в Дижоне «Статью о химических наименованиях, о необходимости усовершенствовать их систему, о правилах для достижения этой цели вместе с таблицей химической номенклатуры», где высказаны идеи, которые привели к более разработанной номенклатуре в публикации 1787 г.

⁵¹ Цитируется по Гуарески, Suppl. Annuale, 19, 440 (1903).

^{52*} См. G. Bouchard, Guyton Morveau, Chimiste et conventionnel, Paris, 1938.

⁵³ Annales de chimie [старейший из существующих химических журналов].

^{54*} О работах Бертолле и других французских химиков по заданиям революционного правительства см. в кн.: О. А. Старосельская-Никитина, Очерки по истории науки и техники периода Французской буржуазной революции 1789—1794 гг., Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.

^{55*} Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, Paris, t. 1, 1807; t. 2, 1809; t. 3, 1817.

⁵⁶ Обстоятельная работа о Бертолле написана Гуарески. Suppl. Annuale, 26, 235 (1910). См. также Färber, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 342. [P. Lemay, R. E. Oesper, Claude Louis Berthollet, J. Chem. Education., 23, 158—165, 230—236 (1946); Partington, vol. 3, p. 496—516.]

^{57*} По другим сведениям, за день или два до казни Лавуазье Фуркруа на заседании Комитета общественного спасения произнес горячую речь в защиту Лавуазье. Однако Робеспьер, председатель Комитета, ничего не ответил; никто из членов Комитета не осмелился выступить, и Фуркруа ушел. После этого Робеспьер разразился по адресу Фуркруа такими угрозами, что один из членов Комитета Приёр поспешил предостеречь его от дальнейших попыток спасти Лавуазье, если он хочет сохранить свою голову (W. A. Smeaton, Fourcroy, chemist and revolutionary, London, 1962, p. 58).

⁵⁸ О Фуркруа см. Bloch, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 356. [Наиболее подробная биография см. W. A. Smeaton, Fourcroy, chemist and revolutionary, London, 1962.]

^{59*} Philosophie chimique, Système des connaissances chimiques. Фуркруа — единственный из французских химиков конца XVIII — начала XIX в., избранный

VI. ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII В.

почетным членом Петербургской Академии наук (1802). Русский перевод его книги «Химическая философия» был издан два раза (во Владимире, 1799, и в Москве, 1812).

⁶⁰ О Воклене см. Bloch, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 363.

⁶¹ См. C. Matignon, Chem. Zeitg., 1909, S. 553.

⁶² См. Horn van der Boos, Bibliographie des chimistes hollandais dans la période de Lavoisier, Haarlem, 1899—1901.

⁶³ См. E. v. Meyer, op. cit., p. 189. [Э. Мейер, цит. соч., стр. 148.]

⁶⁴ О Клапроте см. Hoffmann, Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit, Berlin, 1882, S. 25; Bugge, op. cit., I, Berlin, 1929, S. 334.

^{65*} Эта «земля», названная иттровой, впоследствии оказалась смесью окислов нескольких элементов. См. Д. Н. Трифионов, Проблема редких земель, М., 1962.

⁶⁶ См. Hjelt und Tigerstedt, J. Gadolin, Wissenschaftliche Abhandlungen in Auswahl, Leipzig, 1910.

⁶⁷ Полный список работ Фаброни вместе с биографической заметкой имеется в сочинении: Guareschi, La chimica in Italia dal 1750 al 1800, Suppl. Ann., 1909, p. 459.

⁶⁸ Ann. de chim., 29, 182 (1799).

^{68a*} Annali di chimica. Giornale di fisica, chimica e storia naturale.

⁶⁹ О Брунъятелли см. I. Guareschi, Suppl. Annuale, 28, 404 (1912); G. Provenzal, Profili di chimici italiani, Roma, 1938, p. 91.

⁷⁰ О Джоберте см. I. Guareschi, Suppl. Annuale, 26, 431 (1910).

⁷¹ О Дандоло см. Provenzal, Rass. clinica scien. affini, 35, 393 (1936).

⁷² Первые достоверные сведения о существовании в природе этого элемента восходят к первым десятилетиям XVIII в., когда платина была обнаружена в Колумбии. В Европе стало известно об этом открытии благодаря металлургу Ч. Вуду в 1741 г. и дону Антонио де Ульоа в 1748 г. Впоследствии Уотсон (1774), Блондо (1774) и Ахард (1779) более основательно определили ее химические свойства.

^{72a*} Гомберг, нагревая бурю с железным купоросом, подметил образование белого возгона (борной кислоты), которому дал название купоросной наркотической соли. Получение борной кислоты действием серной или соляной кислот на раствор буры описали в 1728 г. Луи Лемери (1673—1743) и в 1732 г. Клод Жоффруа (1685—1752).

^{73*} В 1795 г. Т. Е. Ловиц (1757—1804) представил Петербургской Академии наук работу, в которой дал таблицу удельного веса спиртоводных смесей при 20° (в кн.: Т. Е. Ловиц, Избранные труды по химии и химической технологии. Редакция, статьи и примечания Н. А. Фигуровского, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 371—372). Д. И. Менделеев назвал это исследование весьма замечательным (Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 4, Л., 1937, стр. 21).

^{74*} Spiritus vini vitriolatus, Spiritus aethereus. Его называли также серным эфиром — aether sulphuris.

^{74a*} См. примечания 1 и 2 к главе VIII.

^{75*} В действительности Вёлер получил в 1824 г. (Pogg. Ann., 3, 177, 1825) нагреванием цианата аммония кристаллическое вещество, которое он только в 1828 г. признал тождественным с мочевиной (Б. Н. Меншуткин, О первом синтезе органического вещества. Известия Петербургского Политехнического института, 1913, т. 20, стр. 289; Столетие органического синтеза. Техничко-эконом. вестник, 4, 163, 1925). См. Ю. С. Мусабеков, Историческая оценка синтеза Велера, Вопросы истории естествознания и техники, 1957, вып. 5, стр. 66—73; автор показывает, что синтез мочевины Велером далеко не имел того значения, которое ему обычно приписывается, и что окончательный отказ от представления о «жизненной силе» в органической химии стал возможным только в середине XIX в., главным образом благодаря работам М. Бертло и А. М. Бутлерова.

⁷⁶ См. Driesch. Der Vitalismus als Geschichte und als Lehre, Leipzig, 1905; итальянский перевод вышел у издателя Сандрона в Палермо; Reinke, Philosophie der Botanik, Leipzig, 1905. [См. примеч. 5 к гл. VIII.]

^{77*} Sal polychrestum (греч. πολύχρηστος — весьма полезный).

^{78*} Подразумевается *tinctura tonica-nervina Bestuschewi* (бестужевские капли) — раствор хлорного железа в смеси спирта с эфиром (К. Бинц, Лекции фармакологии..., СПб., 1887, стр. 492). Препарат назван по имени графа А. П. Бестужева-Рюмина (1693—1766), предложившего его в 1725 г. На свету эта жидкость обесцвечивается вследствие восстановления FeCl_3 до FeCl_2 (одна из первых фотохимических реакций).

^{79*} Подразумевается *aqua Goulardi* (гулярова вода) — раствор основного ацетата свинца с добавкой винного спирта, предложенный около 1760 г. французским хирургом Тома Гуляром (1720—1790) под названием *aqua vegeto-mineralis* (растительно-минеральная вода) для примочек (Бинц, цит. соч., стр. 569).

⁸⁰ М. Bouvet, *Histoire de la pharmacie en France*, Paris, 1937; Adlung Urdang, *Grundriss der Geschichte der deutsche Pharmazie*, Berlin, 1935; R. Forch y Andreu, *Elementos de historia de la farmacia*, Madrid, 1927; G. A. Häfliger, *Pharmazeutische Altertums-Kunde*, 1931; L. Ruetter de Rosemont, *Histoire de la pharmacie à travers les âges*, Paris, 1931; Schelenz, *Geschichte der Pharmazie*, Berlin, 1904.

ХИМИЯ В XIX В.
—
ПЕРИОД
КОЛИЧЕСТВЕННЫХ
ЗАКОНОВ.
—
АТОМНО-
МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ТЕОРИЯ

VII

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРИОДА

Этот период, охватывающий первые 60 лет XIX в., характеризуется открытием количественных законов химии, которые не только придали химии рациональный характер, но и положили начало развитию различных направлений, которые в наше время считают независимыми от породившей их науки. Кроме того, эти законы способствовали подведению экспериментального фундамента под атомно-молекулярную гипотезу, полностью лишив ее метафизической окраски¹. Целесообразно рассмотреть эти законы в хронологическом порядке.

Закон эквивалентов Рихтера (1792—1802).

Закон постоянных отношений Пруста (1799—1806).

Закон кратных отношений Дальтона (1802—1808).

Закон соединения газов между собой Гей-Люссака (1805—1808).

Закон пропорциональности между плотностями газов или паров и молекулярными весами — закон Авогадро (1811).

Закон изоморфизма Митчерлиха (1818—1819).

Закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти (1819).

Законы электролиза Фарадея (1834).

Закон постоянства количества теплоты Гесса (1840).

Закон атомов Канниццаро (1858).

2. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Формулировка этого закона принадлежит Рихтеру; он установил его, изучая весовые отношения, в которых кислоты соединяются с основаниями при образовании солей. *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.* Из того, что соли остаются нейтральными при реакциях двойного разложения, следует, что кислоты и основания соединяются в определенных отношениях независимо от своей природы, и найденные таким путем пропорции являются физическими постоянными.

Иеремия Вениамин Рихтер (1762—1807). Родился в Гиршберге (Силезия), был сначала горным секретарем, а затем ассессором в Бреславле. В Берлине, где он и умер, служил на Шарлоттенбургской фарфоровой фабрике. Он был химиком-технологом, далеким от преподавательской деятельности и теоретических исследований². В течение некоторого времени Рихтер был последователем Штала, и поэтому его сочинения засорены флогистонной терминологией; из написанных им сочинений следует упомянуть «Начальные основания стехиометрии или искусства измерения химических элементов»³ (1792—1794) и «О новых вопросах химии» в 11 частях (1791—1802).

Оригинальность работ Рихтера не была оценена современниками, хотя их внимание, казалось, и должен был бы привлечь сам термин *стехиометрия*, придуманный Рихтером для обозначения искусства измерения химических элементов, основанного на законах, согласно которым тела соединяются между собой. Но в тот период химии еще не были достаточно подготовлены к восприятию такой идеи; еще в большей степени от правильной оценки закона нейтрализации их отвлекало утверждение Рихтера, что соединительные веса кислот находятся в арифметическом отношении, а оснований — в геометрическом (*закон прогрессии*). Закон нейтрализации был признан, когда берлинский современник Рихтера

Г. Э. Фишер (1754—1831), публикуя в Берлине перевод на немецкий язык «Исследований законов сродства»⁴ Бертолле, добавил таблицу соединительных весов, полученных для различных кислот и оснований по данным Рихтера. В своем «Опыте химической статики» Бертолле также принял выводы Фишера и косвенно привлек внимание химиков к исследованиям Рихтера⁵.

Предшественником Рихтера был Карл Фридрих Венцель (1740—1793), управляющий литейным заводом во Фрейберге, который считал, что кислоты и основания соединяются в постоянных отношениях. Однако работы Венцеля также прошли незамеченными⁶.

3. ЗАКОН ПОСТОЯННЫХ ОТНОШЕНИЙ

Этот закон был установлен Луи Жозефом Прустом (1755—1826).

Пруст родился в Анжере, был учеником Руэля, управляющим аптекой больницы Сальпетриер в Париже, профессором химии в Мадриде (с 1791 по 1808 г.) и, наконец, потеряв кафедру вследствие испанской войны, был избран в 1804 г. членом-корреспондентом Национального института, а в 1816 г. — действительным членом Парижской Академии наук.

Пруст был очень скромным человеком, искусным экспериментатором, но теоретическими вопросами не занимался. Тем не менее его экспериментальные работы связаны с работами Бертолле, одного из крупнейших теоретиков той эпохи, и можно даже проследить полемическое происхождение этой связи. Чтобы понять работы Пруста, следует сначала остановиться на одной статье, прочитанной Бертолле в 1799 г. в Египетском институте, основанном в Каире во время экспедиции Наполеона Бонапарта. Статья Бертолле имеет заглавие: «Исследования законов сродства»; в ней впервые выдвинуто утверждение, что на течение химической реакции влияет масса и другие физические силы, как-то: сцепление, летучесть, растворимость, упругость и т. д. Руководящие идеи этих исследований изложены самим Бертолле следующим образом: «Доказав прямыми опытами, что химическое действие тел противоположной силы зависит не только от их сродства, но и от их количества, я выберу из наблюдений над различными видами соединений те, которые подтверждают этот принцип и указывают на область его применения; я исследую впоследствии обстоятельства, которые его изменяют, и условия, которые благоприятствуют или не благоприятствуют химическому действию тел и заставляют изменяться пропорции в соединениях, которые эти тела могут образовать; я применю эти соображения к сложному сродству и к сродству сложных тел; я попытаюсь, наконец, установить фундамент, на котором должны основываться общие теории и особенно теории химических явлений». Заслуживают упоминания следующие главы статьи Бертолле: II. Опыты, которые доказывают, что компоненты данного соединения распределяются в соответствии с химическим сродством реагирующих веществ; III. Наблюдения, которые подтверждают положение о том, что химическое действие пропорционально массе; IV. Об изменениях в химическом действии, которые вызываются нерастворимостью веществ; VI. Об упругости веществ, проявляющих химическое действие; X. Об определении химического сродства; XII. О сложном сродстве; XIII. Об осаждении металлов из растворов посредством других металлов.

«Соединения, которые образуются в результате существования противоположных сил,— пишет Бертолле ^{6а}, — зависят, таким образом, не только от сродства, но и от пропорций, в которых находятся действующие вещества. Итак, я лишь применил ко всем химическим явлениям то, что наблюдение заставляло принять для многих из них, и извлек из этих наблюдений непосредственные выводы. Они состоят в том, что вещества действуют пропорционально их сродству и их количеству, находящемуся в сфере действия, что последнее может компенсировать силу сродства и что химическое действие каждого из них пропорционально насыщению, которое они производят. Я обозначил наименованием *химическая масса*, или *масса*, количества, характеризуемые одной и той же степенью насыщения и, следовательно, связанные со способностью к насыщению: когда два вещества конкурируют при соединении с третьим, они, таким образом, насыщаются, каждое в степени, пропорциональной их массе. Поэтому причина соединения действует соразмерно массам и при варьировании последних варьируются и результаты. Я рассмотрел все силы, которые, способствуя или препятствуя взаимному сродству веществ, действующих в соответствии с вышеупомянутым принципом, могут влиять на соединения и химические явления. Эти силы следующие: действие растворителей или сродство, которое они оказывают, также пропорционально их отношению; сила сцепления, которая есть эффект взаимного сродства частей одного и того же вещества или соединения; упругость, естественная или вызываемая теплотой, такая упругость должна рассматриваться как эффект сродства теплоты; выветривание, которое может быть приписано еще неопределенной причине и которое проявляется при редчайших обстоятельствах; вес также оказывает влияние, в первую очередь когда вызывает сжатие упругих флюидов [т. е. газов], но его всегда без труда можно смешать с силой сцепления... Все соображения, высказанные мною о видоизменениях химического действия, препятствуют только приписыванию сродству тела всей его химической потенции, которую оно проявляет в данных условиях в силу своей конституции или своего относительного количества или даже конкуренции с другим сродством; но необходимо избегать: 1) рассмотрения этой потенции как постоянной силы, производящей соединение и разложение; 2) вывода отсюда, что она должна оставаться такой же и в других условиях, которые могут придать ей очень различные степени силы; 3) пренебрежения всеми видоизменениями, через которые она проходит от своего начального действия и до достижения равновесия».

Благодаря официальному положению Бертолле эти идеи должны были бы быстро распространиться, но Пруст показал ⁷ на большом экспериментальном материале, что природный карбонат меди и карбонат, полученный осаждением раствора какой-либо соли меди карбонатом щелочного металла, имеют один и тот же постоянный состав. Впоследствии Пруст распространил свои наблюдения на обе степени окисления олова, сурьмы и оба сульфида железа ⁸. Пруст установил для элементов, которые образуют друг с другом два или более соединений, закономерность, согласно которой переход от одного соединения к другому происходит не непрерывно, как это следовало бы, согласно предположениям Бертолле, а скачками.

Основываясь на экспериментальных данных, Пруст допускал, что элемент может соединяться с кислородом и серой в одном или немногих отношениях, но он не сумел обобщить наблюдение до конца, до постулирования закона кратных отношений; однако последний в скрытом виде

встречается во многих частях экспериментальных исследований Пруста, например когда он раскрывает неточность утверждения Бертолле о том, что металлы образуют окиси путем постепенного увеличения количества кислорода⁹.

4. ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ И АТОМНАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬТОНА

Этот закон открыт Джоном Далтоном (1766—1844).

Дальтон родился в бедной семье в Иглицфелде (Камберленд). Он не занимал никакого важного университетского поста, но с 1799 г. читал частные лекции; умер в Манчестере. Кроме некоторых физиологических исследований, которые привели его к открытию слепоты по отношению к отдельным цветам (*дальтонизм*), ему принадлежат исследования физического поведения газов, их поглощения водой и другими жидкостями (1803), открытие закона кратных отношений и разработка начал атомной теории. Работы Дальтона ставят его в ряд великих химиков. Личная жизнь Дальтона не представляет особого интереса; он обладал большой скромностью и необычайной жаждой знания¹⁰.

К закону кратных отношений Дальтон пришел, вероятно, дедуктивным путем, поэтому приведем рассуждение из его труда «Новая система химической философии»¹¹: «Во всех химических исследованиях с полным основанием считается важной задачей определение относительного веса простых веществ, составляющих сложное. К сожалению, исследования ограничивались только этим; в действительности же из весов, пропорциональных массе атомов, можно было бы вывести относительные веса конечных частиц или атомов тел, что привело бы к установлению их числа или веса во многих других соединениях. И одна из главных задач настоящей работы состоит в том, чтобы показать важность и преимущество *определения относительных весов конечных частиц как простых, так и сложных веществ, определения числа простых элементарных частиц, которые образуют сложную частицу, и числа частиц менее сложных, которые участвуют в образовании частицы более сложной.*

Пусть А и В — два вещества, способные к соединению, которое может произойти в следующем порядке, начиная с самого простого, а именно:

- 1 атом А + 1 атом В = 1 двойному атому С;
- 1 атом А + 2 атома В = 1 тройному атому D;
- 2 атома А + 1 атом В = 1 тройному атому E;
- 1 атом А + 3 атома В = 1 четверному атому F;
- 3 атома А + 1 атом В = 1 четверному атому G и т. д.

Следующие общие правила можно считать путеводными во всех исследованиях по химическому синтезу:

1. Если из двух веществ может быть получено одно соединение, следует полагать при отсутствии противоречащих соображений, что оно двойное.
2. Если известно, что образуются два вещества, то можно допустить, что одно из них двойное, а другое — тройное.
3. Если получено три соединения, то одно следует рассматривать как двойное, а два других — как тройные.
4. Если получается четыре соединения, то следует полагать одно двойным, два тройными и одно четверным и т. д.

...орода и весов их атомов относятся как 5 : 1, 1, 1; селитряная кислота
есть двойное или тройное соединение в зависимости от своего происхожде-
ния и образована из атома азота и двух атомов кислорода, которые вместе
вешат 19; селитроватая кислота есть двойное соединение селитряной кис-
лоты и селитряного газа ¹³ и имеет вес 31; надселитряная кислота есть
двойное соединение азотной кислоты и кислорода ¹⁴ с весом 26. Окись
углерода есть двойное соединение, состоящее из атома кислорода и атома
углерода с суммарным весом около 21; угольная кислота (угольный ангид-
рид) есть тройное соединение (иногда, впрочем, двойное) атома углерода
и двух атомов кислорода и имеет вес 19 и т. д. Во всех этих случаях веса
отнесены к атому водорода, вес которого принят равным 1».

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

В этом длинном отрывке из работы Дальтона ясно изложен закон кратных отношений; из него также видно, что основатель атомной теории не имел еще определенных представлений об истинных атомных весах и формулах соединений. Этот вопрос будет выяснен немного ниже, но пока заметим, что кислородные соединения азота и углерода, а также два водородных соединения углерода (метан и этилен) послужили Дальтону основой для установления закона кратных отношений.

Подобно древним атомистам, Дальтон исходил из положения о корпускулярном строении материи, но, основываясь на развитом Лавуазье понятии химических элементов, принял, что все атомы каждого отдельного элемента одинаковы и характеризуются, кроме других свойств, тем, что обладают определенным весом, который он называет *атомным весом*. Таким образом, каждый элемент обладает атомным весом, о котором, по мнению Дальтона, можно иметь представление только в относительном смысле, так как определить абсолютный вес атомов невозможно. Ставя вопрос об определении относительного атомного веса, Дальтон принимает за единицу атомный вес самого легкого из известных элементов, а именно водорода, и сопоставляет с ним веса других элементов. Для экспериментального решения этого вопроса необходимо, чтобы элемент соединялся с водородом, образуя определенное соединение, или же если этого не происходит, то чтобы данный элемент соединялся с другим элементом, о котором известно, что он способен соединяться с водородом. Зная вес этого другого элемента относительно водорода, можно всегда найти отношение веса данного элемента к принятому за единицу весу водорода. Теоретическая простота проблемы, поставленной Дальтоном, ясна каждому, однако с экспериментальной точки зрения эта задача отнюдь не является простой и для ее решения надо использовать не обычную технику работы.

Проследим, каким путем возникла теория Дальтона¹⁵. Впервые он упоминает об атомной теории в статье под заглавием «Об абсорбции газов водой и другими жидкостями», которая была прочитана 20 октября 1803 г. в Манчестерском литературно-философском обществе и напечатана в «Записках» этого общества. Законы растворимости газов в воде и других растворителях были установлены Генри¹⁶ (одним из друзей Дальтона) — вице-президентом Манчестерского литературно-философского общества.

В своей статье Дальтон обсуждает механическую теорию поглощения газов и в заключительном параграфе утверждает: «Наибольшая трудность, стоящая перед механической гипотезой, вызывается фактом, что различные газы следуют различным законам. Почему вода не поглощает одно и то же количество разных газов? Я надлежащим образом исследовал эту проблему и пришел к выводу, впрочем, полностью в настоящее время меня не удовлетворяющему, что поглощение зависит от веса и числа конечных частиц различных газов... Насколько я знаю, *вопрос об относительном весе конечных частиц тел совершенно нов*».

Дальтон приводит таблицу относительных весов конечных частиц газов и других тел, которая важна с исторической точки зрения, будучи первой таблицей весов некоторых элементов (табл. 1).

Эти значения не очень точны и сильно занижены; укажем, например, что соответствующие современные значения для кислорода, азота и углерода будут 7,94, 4,64 и 6. Тем не менее приведенная таблица показывает, что проблема атомных весов не только была обоснована теоретически, но и могла быть решена экспериментально.

В декабре 1803 г. и январе 1804 г. Дальтон прочитал об относительных атомных весах курс лекций в Королевском институте в Лондоне,

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

а в последующие годы (еще в большей степени разработал этот вопрос. В 1807 г. о теории Дальтона сообщил химикам его поклонник Томсон ¹⁷ в своей «Системе химии», а впоследствии обсудил ее также в «Истории химии» (1830—1831). «Господин Дальтон сообщил мне,— писал Томсон ¹⁸,— что атомная теория созрела в его уме во время исследований.

ТАБЛИЦА I

Вещество	Вес	Вещество	Вес
Водород	1	Азотистая окись . .	13,7
Азот	4,2	Сера	14,4
Углерод	4,3	Азотная кислота . .	15,2
Аммиак	5,2	Сероводород	15,4
Кислород	5,5	Угольная кислота	15,3
Вода	6,5	Спирт	15,1
Фосфор	7,2	Сернистая кислота	19,9
Фосфористый водород	8,2	Серная кислота . . .	25,4
Азотистый газ	9,3	Углеродистый водород	6,3
Эфир	9,9	Маслородный газ . .	5,9
Окись углерода	9,8	—	—

которые он проводил над маслородным газом [*этиленом*] и углеродистым водородом [*метаном*]... Из его опытов следует, что оба эти соединения состоят из углерода и водорода; кроме того, он нашел, что углеродистый водород содержит ровно вдвое большее количество водорода, чем маслородный газ. Это привело его к установлению численных отношений между двумя составными частями и к взгляду на маслородный газ как на соединение, образованное одним атомом углерода и одним атомом водорода, и на углеродистый водород как на соединение, образованное одним атомом углерода и двумя атомами водорода. Эта идея была распространена на окись углерода, воду, аммиак и т. д. Дальтон определил из известных тогда наилучших анализов атомные веса кислорода, азота и т. д.»

Восторженное отношение Томсона к теории Дальтона проявляется также в переписке между обоими химиками; в письме от 8 марта 1807 г. из Эдинбурга Томсон писал: «Только что получил Ваше письмо и думаю, что курс лекций, который Вы предполагаете прочитать здесь ¹⁹, окажется в высшей степени желательным всем тем, кто любит химическую философию. Невозможно предвидеть, какой успех ожидает Вас, так как это зависит от забот Ваших друзей... Я недавно опубликовал пространное изложение Вашей теории атомов, но, вероятно, оно отличается в некоторых частностях от Ваших выводов...» В пространном письме от 19 ноября 1809 г., также из Эдинбурга, Томсон писал: «Я пишу Вам теперь, чтобы сообщить несколько замечаний относительно Вашей атомной теории. Бертолле обстоятельно обсудил ее в введении к французскому изданию моей «Системы химии»... Во втором томе «Аркёйских мемуаров», публикуемых г-ном Шеневиксом, экземпляр которых имеется у меня, помещены сообщения, на которые я хотел бы Вам указать. Бертолле повторил Ваши опыты по самопроизвольному перемешиванию газов; аппарат подобен Вашему, но более сложен. Газы смешиваются полностью в течение 24 часов, если один из них водород (как-то: водород и угольная кислота, водород и кислород, водород и азот); но другие газы за такое же время не смешиваются полностью (как-то: воздух и угольная кислота, азот и кислород, азот и угольная кислота, кислород и угольная кислота). Воздух и уголь-

ная кислота не дают однородной смеси за 17 дней... Эти опыты рассматриваются как довод против Вашей собственной точки зрения на газы. В другом сообщении Бертолле отрицает существование *углеродистого водорода*. Самая важная статья, относящаяся к атомной теории, — это статья Гей-Люссака. Он благосклонен к этой теории, но легко заметить, что Гей-Люссак, принимая ее, все же из уважения к Бертолле высказывается осторожно. Его статья посвящена соединениям между газами: он нашел, что они вступают в соединение равными объемами, или же два объема и один, три и один... В другом сообщении Гей-Люссак показывает, что количество кислоты, которое соединяется с окисью металла, всегда пропорционально содержащемуся в последней количеству кислорода. Так, если две окиси a и b содержат, например, первая один, а вторая два кислорода, то b соединяется с вдвое большим количеством кислоты, чем то количество, с которым соединяется a . Если это правило истинно, оно приведет к очень простому методу установления состава солей».

Томсон пытался также дать экспериментальные доказательства справедливости теории Дальтона: напомним об его исследованиях калиевых солей щавелевой кислоты. Но ему не всегда удавалось удерживаться на правильном пути. «Своим избыточным рвением, — пишет Э. Мейер²⁰, — Томсон принес делу больше вреда, чем помощи, потому что вследствие фатальной склонности к спекуляциям он покидал иногда надежную почву точного исследования, между тем как именно в то время, когда была выдвинута столь важная теория, было бы гораздо полезнее расширить и углубить ее положительными наблюдениями над тогда еще разбросанными фактами, которые должны были лечь в основу этой теории». Это суждение Мейера, однако, утрировано, потому что нельзя отрицать реального вклада Томсона в распространение атомной теории. Она, несомненно, имела бы меньший успех, если бы только один Дальтон с его скромностью должен был бы ее популяризировать.

«Новая система химической философии» — основное сочинение, в котором Дальтон изложил свою теорию. Первая часть первого тома появилась в Манчестере в 1808 г., вторая часть, посвященная Дэви и Генри, — в 1810 г. Второй том (или даже третий, имея в виду, что первый том состоит из двух частей) был напечатан в 1827 г. Вероятно, в результате популяризации Томсоном сочинения Дальтона появился и немецкий перевод 1812 г.

Не вдаваясь в многочисленные детали работ Дальтона, связанных с экспериментальным доказательством его теории, остановимся на самых важных пунктах. Но сначала необходимо уяснить, что метод определения относительных атомных весов по Дальтону мог быть плодотворен для химии лишь при условии, что элементы соединяются между собой только в одном определенном соотношении. Тот факт, что почти все элементы соединяются в большем числе отношений, делал определение атомных весов более сложным. Путь, избранный Дальтоном, который привел его к *соединительным весам*, не подходил для последующего развития и обобщения его теории. В этом заключается объяснение слишком низких численных значений, полученных Дальтоном. Самый надежный путь был указан исследованиями соединений между газами, которыми в то же время занимался Гей-Люссак. Но Дальтон не сумел или не захотел увидеть в выводах Гей-Люссака ничего, кроме помехи для разработки его теории, и выступил против них. Даже во второй части своего труда Дальтон утверждает, что опыты Гей-Люссака неточны. Этот пункт важен для истории атомной теории и заслуживает несколько более обстоятельного обсуждения²¹.

Как сказано ранее, Дальтон при определении относительных атомных весов принял вес атома водорода за единицу. Изучая два соединения водорода с углеродом, этилен и метан, он нашел, что в этилене на одну часть водорода приходится 5,4 части углерода, тогда как в метане на то же количество углерода приходится двойное количество водорода. При установлении атомного веса углерода Дальтон также основывался на составе угольной кислоты. Уже Гей-Люссак нашел, что она состоит из 72% кислорода и 28% углерода (или, принимая С равным 12 и О равным 16, из 73,64% О и 26,36% С). Дальтон заключает: «Из различных соединений углерода с другими элементами... вес его конечного атома получается равным 5 или, вероятно, 5,4, принимая вес атома водорода за единицу»²².

При определении атомного веса кислорода Дальтон принимает во внимание состав воды, которая, по его мнению, содержит один атом водорода и один кислород. Согласно анализам воды, проведенным Лавуазье, она состоит из 85% кислорода и 15% водорода (или, при $O = 16$ и $H = 1$, из 88,88% О и 11,12% Н). Дальтон высчитал сначала атомный вес кислорода — 5,5, но из анализов Гей-Люссака и Гумбольдта, согласно которым вода содержит 87,4% О и 12,6% Н, он получил значение 7.

Для атомного веса азота Дальтон принял сначала значения 4 и 4,2, основываясь на результатах анализов аммиака, выполненных Остином (1788)²³ и Бертолле²⁴, но, анализируя окислы азота, получил значение 5,1, которое считал более точным.

Для атомного веса серы Дальтон принял значение 13, которое вывел, исходя из данных о составе серной кислоты. Для атомного веса фосфора Дальтон, основываясь на результатах анализов фосфорной кислоты, проведенных Лавуазье, вычислил значение 7,2, но, исходя из плотности фосфористого водорода, нашел значение 9.

При определении атомных весов металлов Дальтон сначала использовал богатые аналитические данные многих экспериментаторов по окислам и солям металлов, но во втором томе «Новой системы» (1827) опирался на данные собственных опытов над окислами. Кроме того, Дальтон вычислил атомные веса щелочных и щелочноземельных земель и глинозема, которые Лавуазье считал кислородными соединениями металлов.

Некоторые атомные веса, принимавшиеся Дальтоном в разное время, приведены в табл. 2; как и предыдущая, эта таблица имеет лишь историческое значение и здесь приводится для того, чтобы иллюстрировать процесс развития химии и показать при этом, что в большинстве случаев научная истина постигается постепенно.

Обобщению атомной теории помогло, без сомнения, также употребление символов, которые, согласно Дальтону, должны были изображать отдельные атомы элементов и тем самым показывать атомный состав соединений. Пережив от самого Дальтона этот новый способ изображения атомов, Томсон, не скрывая восторга, в своей «Истории» написал: «Какая счастливая идея изображать атомы и строение соединений символами — идея, которая придала столько ясности взглядам Дальтона! Я был озарен новым светом, сразу поразившим мой ум, и чутьем понял огромное значение этой теории, которое она приобретет после полной разработки»²⁵.

Говоря об употреблении символов, нельзя, однако, отрицать (если даже оставить в стороне уже упомянутые попытки алхимиков), что еще в статье 1782 г. Лавуазье²⁶ изобразил некоторые вещества особыми символами, а поэтому можно предположить, что Дальтон в этом вопросе испытал влияние великого французского химика.

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

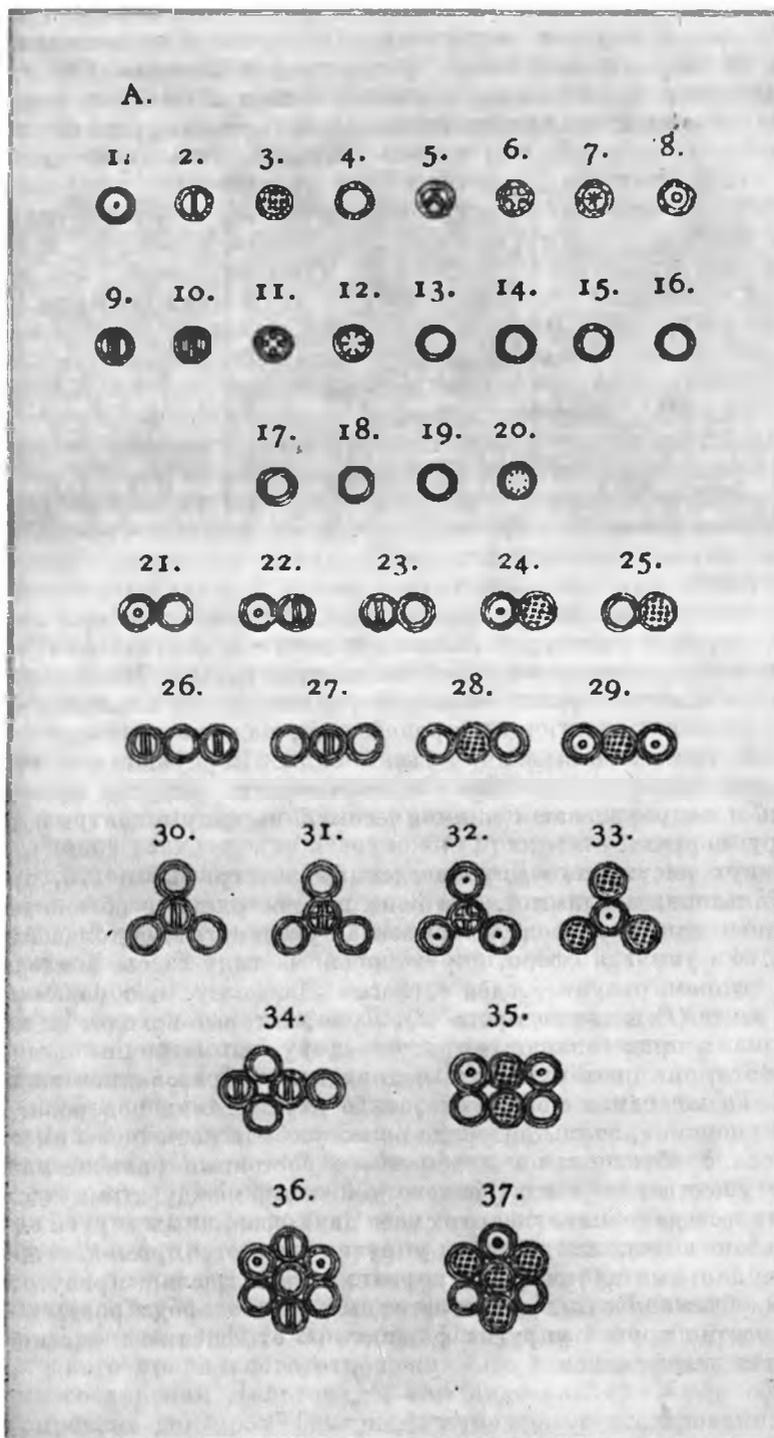
Символы Дальтона, так же как и Лавуазье, сложны и пригодны лишь для выражения состава самых простых тел; немного позднее Берцелиус в статье «Исследования в области теории химических пропорций» (1819) упростил способ представления химических уравнений и ввел химическую символику, которая в общих чертах сохранилась до сегодняшнего дня. Способ Дальтона заслуживает того, чтобы с ним ознакомиться более подробно, и поэтому мы воспроизводим некоторые схемы, заимствованные из «Новой системы» Дальтона.

ТАБЛИЦА 2

Элемент	1803 г.	1804 г.	1805 г.	1806 г.	1807 г.	1808 г.	1810 г.	1842—1843 гг.
Водород	1	—	1	1	1	1	1	1,008
Кислород	5,66	—	5,5	7	6	7	7	16,000
Азот	4	—	4,2	5	5	5	5	14,008
Углерод	4,4	—	4,3	5	—	5	5,4	12,010
Сера	14,4	—	14,4	12	—	13	13	32,060
Фосфор	7,2	—	7,2	9,3	—	9	9	30,980
Золото	—	105	—	140—150	—	—	60+	197,200
Платина	—	—	—	90—100	—	—	73	195,230
Серебро	—	105	—	100±	100	—	90	107,880
Ртуть	—	105	—	166	166	—	84 или 168	200,610
Медь	—	44	—	56	56	—	28 или 56	63,570
Железо	—	16	—	40	50	—	25	55,850
Олово	—	22	—	70	50—60	—	52	118,700
Свинец	—	105	—	90—106	95	—	90	207,210
Цинк	—	22	—	56	56	—	29	65,380
Висмут	—	22	—	117±	62	—	62	209,000
Сурьма	—	46,3	—	32—44	40	—	40	121,760
Мышьяк	—	21	—	40—48	42 (?)	—	21	74,910
Марганец	—	28	—	56—58	63	—	25	54,930

На рисунке (стр. 173) приведены символы элементов и соединений, образованных из двух, трех и далее до семи атомов; таким образом 1 представляет водород, 2 — азот, 3 — углерод, 4 — кислород, 5 — фосфор, 6 — серу, 7 — магнезию, 8 — известь, 9 — натр, 10 — кали, 11 — стронциан, 12 — барит, 13 — железо, 14 — цинк, 15 — медь, 16 — свинец, 17 — серебро, 18 — платину, 19 — золото, 20 — ртуть, 21 — атом воды (из 1 атома Н и 1 атома О), 22 — атом аммиака (из 1N и 1H), 23 — атом селитряного газа (из 1N и 1O), 24 — атом маслородного газа (из 1C и 1H), 25 — атом окиси углерода (из 1C и 1O), 26 — атом закиси азота (из 2N и 1O), 27 — атом селитряной кислоты (из 1N и 2O), 28 — атом угольной кислоты (из 1C и 2O), 29 — атом метана (из 1C и 2H), 30 — атом надселитряной кислоты (из 1N и 3O), 31 — атом серной кислоты (из 1S и 3O), 32 — атом сернистого водорода (из 1S и 3H), 33 — атом спирта (из 3C и 1H), 34 — атом селитровой кислоты (из 1 атома селитряной кислоты и 1 атома селитряного газа), 35 — атом уксусной кислоты (из 2C и 2 воды), 36 — атом нитрата аммония (из 1 атома азотной кислоты, 1 аммиака и 1 воды), 37 — атом сахара (из 1C и 1 спирта).

Незачем подчеркивать сложность дальтоновской символики, но для того, кто интересуется атомной теорией, должно быть очевидным, что проблема определения атомных весов, хотя и стояла на реальном основании, однако включала абстрактные положения, которые не могли выдержать экспериментальной проверки.



Символы элементов и соединений по Дж. Дальтону (1808—1810)^{28а*}

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

Согласно концепции Дальтона, атом упругого флюида (газа) окружен атмосферой теплоты, которая изображается у него линиями, исходящими из сферы самого атома. В заметках к лекциям 1810 г.²⁷ можно найти наброски дальтоновского учения о газах: «Ньютон ясно показал в 23-м положении второй книги своих «Начал», что упругий флюид состоит из маленьких частичек или атомов материи, отталкивающихся между собой с силой, которая увеличивается с уменьшением расстояния между ними. Так как недавние открытия подтвердили, что атмосфера содержит три или больше упругих флюидов различного удельного веса, мне не кажется, что приведенное положение Ньютона может быть применено к случаю, о котором он, естественно, не имел представления. С той же трудностью встретился Пристли, открывший сложную природу атмосферы. Некоторые химики, я имею в виду французских, нашли путь для преодоления этой трудности, введя понятие *химического сродства*... Чтобы избежать ее, я в 1801 г. выдвинул гипотезу, согласно которой предполагается, что атомы одного вида не отталкивают атомы другого вида, а отталкивают атомы только своего собственного вида... Каждый атом и все частицы газовой смеси суть центры отталкивания для частиц того же самого вида и притяжения для частиц другого вида. Все газы смеси стремятся преодолеть атмосферное давление или любое другое давление, которое оказывается на них. Эта гипотеза, хотя и имела кое-какие привлекательные черты, в некоторых пунктах была слабой. Мы допускаем многочисленные виды отталкивающих сил для газов и, кроме того, допускаем, что *теплота* не обладает отталкивающей силой ни в одном случае. В опытах, опубликованных в «Манчестерских мемуарах», я нашел, что взаимная диффузия газов не является энергичным процессом и, кажется, связана с работой, требующей приложения значительной силы. Вернувшись к этой теме, я исследовал влияние различия в величине частиц упругих флюидов. Под *величиной* я подразумеваю целиком весомую частицу в центре и тепловую атмосферу вокруг».

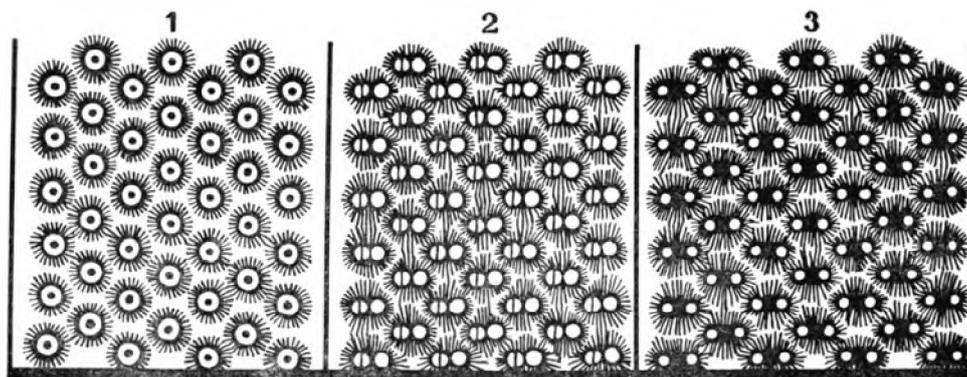
На двух рисунках, воспроизведенных на стр. 175 и 176, приведены схемы Дальтона; числами 1, 2 и 3 на первом рисунке обозначены соответственно частицы водорода, окиси азота и угольного ангидрида. Атмосфера теплоты, или упругая сфера, окружающая частицу газов, показана более ясно на втором рисунке, где, согласно Дальтону, изображены четыре частицы азота (1) и две водорода (2). Лучи, которые исходят из центрального атома и представляют упругую сферу, симметричны для четырех частиц азота; они поэтому могут соединиться с образованием равновесной системы. То же самое можно сказать о двух атомах водорода. Но как видно из рисунков, атомы водорода не могут быть размещены вместе с атомами азота с образованием стабильного состояния равновесия; отсюда вывод о существовании внутреннего движения между этими несходными частицами, всегда возникающего в смеси двух различных упругих флюидов.

Дальтон вычислил диаметр упругих атомов, приняв его обратно пропорциональным кубическому корню из числа частиц, присутствующих в данном объеме. Если принять атомный вес водорода равным 1, тогда диаметр частиц других упругих флюидов по отношению к частицам этого газа дается выражением

$$d = \sqrt[3]{\frac{p}{s}},$$

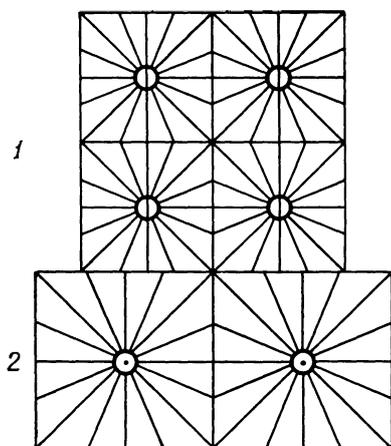
где p — относительный вес частицы и s — ее относительная плотность. Но после расчета 16 упругих флюидов оказалось, что пять из них (водо-

род, углеродистый водород, фосфористый водород, сернистый водород и угольная кислота) обладают одним и тем же диаметром. Дальтон не заметил, что это не только не согласуется с его концепцией, но и противоречит опыту. Если бы движение частиц зависело от упругой сферы, эти атомы равного диаметра не должны были бы смешиваться!



Прежде чем оставить эту тему, следует обратить внимание на одно положение в работе Дальтона, вызвавшее к себе весьма скептическое отношение со стороны его современников и прежде всего со стороны Дж. Дэви, который численные данные Дальтона рассматривал не как атомные веса, а как *пропорциональные числа*, выражающие способность элементов к соединению между собой.

Рассмотрим табл. 2, в которой, кроме значений Дальтона, приведены относительные атомные веса элементов, принятые в настоящее время. Значения, полученные Дальтоном и принимаемые теперь, настолько различны, что такое расхождение невозможно приписать экспериментальным ошибкам, даже если величины, определенные Дальтоном, не очень точны. Причина такого расхождения заключается в том, что значения Дальтона больше соответствуют соединительным весам, чем истинным атомным весам. В этом был убежден выдающийся английский химик У и л ь я м У о л л а с т о н (1766—1828)²⁸, который в 1808 г. опубликовал работу, посвященную карбонатам, где показал, что в кислом и в нейтральном карбонате калия количество угольной кислоты относительно калия находится в отношении 1 : 1 в первом соединении и 1 : 2 во втором. Эти исследования, опубликованные почти одновременно с исследованиями оксалатов (см. стр. 170) Томсона, согласно Ладенбургу, «послужили существенной и драгоценной поддержкой закона кратных отношений»²⁹. Это, впрочем, не ускользнуло от самого Уолластона, который в своей статье³⁰ высказался следующим образом: «Ввиду того что я наблюдал тот же самый закон на различных других примерах окисных и закисных солей, я полагал, что не исключена возможность его распространения на подобного рода соединения, и у меня было намерение продолжить исследование этого вопроса с надеждой открыть причину, которой можно объяснить существование такого правильного отношения. Но после публикации теории химических соединений Дальтона, в том виде как она была объяснена и иллюстрирована доктором Томсоном, намеченные исследования становятся излишними, так как наблюдавшиеся мной факты являются лишь частными примерами более общих наблюдений Дальтона, а именно что во всех случаях элементы тел стремятся к соединению атом на атом,



а если одно из них имеется в избытке, то в таком отношении, которое может быть выражено каким-либо простым кратным числом его атомов».

В 1814 г. Уолластон, не удовлетворенный наименованием «атомные веса» для чисел, найденных Дальтоном, и под влиянием идей Рихтера предложил заменить термин «атом» на «эквивалент», но это предложение, то ли потому, что оно было сделано не в очень ясной форме, а возможно и потому, что химики тогда не были подготовлены к усвоению истины, скрытой в понятии соединительного веса, не имело успеха, и в тот период одинаково употреблялись выражения *атомный вес* (Дальтон), *эквивалент* (Уолластон), *пропорциональное число* (Дэви).

«Выражение «эквиваленты», — пишет Канниццаро ³¹, — примененное только к атомным весам нейтральных солей в сфере известных тогда реакций, было удобно, но этого нельзя, конечно, сказать об атомных весах элементов, которые сам Уолластон ввел в свою таблицу как способ для вычисления атомного веса солей. Оно стало неудобным затем, когда сульфату окисного железа стали придавать формулу $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$, а сульфату закисного железа — формулу $FeO \cdot SO_3$; неудобство возросло, когда были введены формулы многоосновных кислот и формулы органической химии, основанные чаще всего на теоретических соображениях». Тем не менее экспериментальные работы Уолластона содействовали распространению атомной теории, даже если наименование «эквивалент» часто приводило к противоположным выводам. С этой точки зрения Канниццаро нашел правильное место для этого добросовестного исследователя в истории атомистики. «Хотя цель Уолластона была ограниченной и практической, — замечает Канниццаро ³², — именно теория Дальтона, введенная Томсоном, подсказала Уолластону методы сравнения и группировки чисел и постоянно руководила им в его расчетах. Самому Уолластону принадлежат следующие слова: *так же как я иногда составлял для собственных целей ряд предполагаемых атомов, я принял кислород как десятичное основание моей школы, для того чтобы облегчить расчет многочисленных комбинаций, которые он образует с другими телами*. Таким образом, идея Уолластона не изменилась бы, если бы его эквиваленты, которые тогда лучше подходили для объяснения и изображения состава и реакций тел в соответствии с дуалистическо-аддитивной теорией конституции солей, называли *предполагаемыми атомными весами*. Уолластон был среди первых защитников основ атомистической теории, приводя физические доводы в пользу существования предела для действительного деления вещества; он пытался убедить Дэви в важности и полезности новой гипотезы Дальтона; нельзя сказать, что Уолластон никогда не изменял своего мнения, но строгий ум его не мог не оценить сомнений Бертолле и Дэви не столько относительно существования элементарных атомов, обладающих различными весами и способных сближаться и объединяться в группы, давая атомы соединений, сколько относительно допущения, при помощи которого Дальтон определял число элементарных атомов в атоме соединения, и поэтому, не будучи обязан-

ным... обсуждать теоретическую проблему, Уолластон предпочел уклониться от нее, скрывая за словом «эквиваленты» воображаемые атомные веса, которые он определял для своих собственных целей».

Исследования Уолластона над карбонатами имеют еще и то значение, что они обратили внимание Берцелиуса на закон кратных отношений и тем самым привлекли на сторону атомной теории одного из самых выдающихся исследователей, которые когда-либо появлялись в химии. Берцелиус сам говорит по этому поводу следующее: «Во время своих работ я натолкнулся на опыты Уолластона над кислыми солями в связи с гипотезой Дальтона, т. е. гипотезой, согласно которой тела могут соединяться в различных отношениях, причем эти отношения выражаются постоянно в виде простого кратного 1, 2, 3, 4 и т. д. от веса одного из тел; опыты Уолластона это, по-видимому, также подтверждали. Подобный способ рассмотрения соединения тел пролил сразу яркий свет на учение о сродстве, почему его можно считать важнейшим шагом, сделанным химией по пути своего совершенствования как науки»³³. Прежде чем перейти к изложению трудов Берцелиуса по атомистике, необходимо остановиться на законе соединения газов между собой и атомно-молекулярной теории.

5. ЗАКОН СОЕДИНЕНИЯ ГАЗОВ МЕЖДУ СОБОЙ

Этот закон установлен Жозефом Луи Гей-Люссаком³⁴ (6 декабря 1778 г.— 9 мая 1850 г.), одним из самых выдающихся химиков XIX в., прекрасным экспериментатором, обладавшим глубоким критическим умом. Его научные труды отличаются большой ясностью, и сделанные им открытия имели фундаментальное значение для развития химии.

Гей-Люссак родился в Сен-Леонаре, был учеником Бертолле, с 1809 г.— профессор физики в Сорбонне и химии в Политехнической школе; с 1832 г. был также профессором химии в «Ботаническом саду». Его юношеские исследования посвящены газам; они привели его к установлению двух законов: один, известный как *первый закон Гей-Люссака*³⁵, устанавливает связь между температурой и объемом газов (применительно к воздуху его предвосхитил Вольта, как об этом сказано на стр. 85), другой, известный как *второй закон Гей-Люссака*³⁶, определяет объемные отношения, в которых газы соединяются между собой. Именно этот второй закон послужил Авогадро стимулом для разработки атомно-молекулярной теории. Экспериментальные работы Гей-Люссака действительно внушительны и охватывают как неорганическую и органическую химию, так и аналитическую и прикладную химию. Он внес оригинальный вклад в изучение галогенов, фосфорных кислот, щелочных металлов и содействовал распространению объемных методов в аналитической химии. В 1815 г. открыл циан, в 1829 г. ввел метод приготовления щавелевой кислоты, основанный на сплавлении древесных опилок с едким натром, и в 1842 г. сконструировал башню с системой свинцовых камер, которая в технологии серной кислоты носит его имя.

Вместе с Домиником Франсуа Араго (1780—1859) руководил с 1816 г. вплоть до своей смерти «Летописями химии и физики»³⁷, публиковавшимися в продолжение «Летописей химии».

На научных трудах этого великого химика необходимо остановиться более подробно.

В 1805 г. в одной из своих работ (сообщена Французскому институту 21 января 1805 г.) Гей-Люссак в сотрудничестве с Александром фон Гумбольдтом (1769—1859) показал, что 2 объема водорода соединяются с 1 объемом кислорода, давая два объема водяного пара ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). В 1808 г. он опубликовал более обстоятельное исследование, где, принимая во внимание также случайные наблюдения



Жозеф Луи Гей-Люссак.
Литография Бельяра и
Дельпеша.

других химиков, таких, как Дэви и Воклен, показал, что *газы всегда соединяются в простых объемных отношениях*, и отметил, что *плотность газов пропорциональна принятым соединительным весам или простым кратным последних*. Несомненно, что именно это наблюдение дало Авогадро руководящую идею для установления его известного закона.

Кроме изучения образования воды, о чем только что говорилось, Гей-Люссак нашел, что 1 объем хлора соединяется с 1 объемом водорода, в результате чего образуется 2 объема хлористого водорода ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$); 3 объема водорода соединяются с 1 объемом азота, образуя два объема аммиака ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$), 2 объема сернистого ангидрида соединяются с 1 объемом кислорода, давая 2 объема серного ангидрида ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$), 2 объема окиси углерода соединяются с 1 объемом кислорода, давая 2 объема угольного ангидрида ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$).

Гей-Люссак придавал большое значение закону объемов для объяснения природы тел, но, ценя теорию Дальтона, относился довольно скептически к возможности определять атомные веса элементов. В то же время, опираясь на экспериментальные данные, он воспринял идею эквивалентов. В этом он проявил «экспериментальный» характер, который не следует смешивать с «абстрактным» характером, часто неправильно называемым «теоретическим», потому что в науках о природе воображаемая «теоретичность» состоит в том, чтобы оставаться верным принципам экспериментального метода, требующего, чтобы в науку не вводились представления, которые не могут быть доказаны опытом (как известно, истинная «теоретичность» принадлежит спиритуалистическим наукам). Тем не менее Гей-Люссак, полностью захваченный работой в лаборатории и преподаванием, которое оставило глубокий след в научной жизни не только Франции,

но также и других наций (вспомним о многих его учениках, таких, как Тенар и Либих), не устранялся от так называемых теоретических проблем химии. Это явствует из его первых исследований действия кислот на основания, подтвердивших результаты, уже полученные Рихтером, но ему не известные, а также из его исследований циана, имевших значение для созревшей в то время теории радикалов.

Гей-Люссак значительно способствовал развитию неорганической химии своими ставшими классическими исследованиями галогенов, соединений фосфора, щелочных металлов, открытием бора (почти одновременно с Дэви в 1808 г.)³⁸, треххлористого фосфора, перекисей натрия, калия, бария и кальция³⁹.

Исследования галогенов, датируемые 1808 г., были начаты в сотрудничестве с Тенаром⁴⁰ с изучения хлора и хлористоводородной кислоты. В те времена хлор, открытый, как было уже сказано, Шееле, рассматривался не как элемент, а как кислородное соединение муриевого⁴¹ радикала (Бертолле), как, скажем теперь, *окисленная хлористоводородная кислота*; в соответствии с предложенной Лавуазье теорией кислородных кислот считалось, что хлористоводородная кислота содержит химически присоединенную воду. Но на основании синтеза безводной хлористоводородной кислоты соединением 1 объема хлора с 1 объемом водорода Гей-Люссак заключил, что хлор не содержит кислорода, открыв таким образом поле для немного более поздних исследований Дэви, который доказал, что хлор — элемент, а хлористоводородная кислота не содержит кислорода. Гей-Люссак изучал также хлорную кислоту и ее соли, а выполненные им исследования иода были поистине классическими. Один скромный химик-селитровар Б е р н а р К у р т у а (1777—1836), действуя хлором на маточный рассол золы морских водорослей, открыл этот элемент, но не охарактеризовал его сколь-нибудь удовлетворительно⁴². Гей-Люссак⁴³ не только установил его элементарную природу, аналогичную природе хлора, но и приготовил производные иода — иодистоводородную кислоту, иодную кислоту, иодный ангидрид, монохлорид иода и многие другие⁴⁴. Исследования фосфорных кислот способствовали выяснению отношения между орто-, пиро- и метафосфорной кислотами.

В сотрудничестве с Тенаром Гей-Люссак⁴⁵ выяснил элементарную природу щелочных металлов, немного ранее открытых Дэви⁴⁶; изучение гидроокисей и открытие перекисей составили одно из самых значительных пополнений данных о неорганических соединениях.

Гей-Люссаку принадлежит открытие циана⁴⁷, который, будучи соединением неорганическим, находится на границе между неорганической и органической химией. Поведение циана, подобное поведению элемента (сам Гей-Люссак отметил его аналогию с галогенами), способствовало не только изучению производных циана (самой цианистоводородной кислоты и цианидов), но также и развитию теории радикалов в органической химии. Гей-Люссак получил циан, нагревая докрасна совершенно сухой цианид ртути ($\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{C}_2\text{N}_2$).

Изучение производных циана способствовало также знакомству с процессами замещения; когда Гей-Люссак приготовил хлористый циан по методу Бертолле⁴⁸, действуя хлором на цианистоводородную кислоту, от его внимания не ускользнул тот факт, что хлор заместил при этом эквивалентное количество водорода.

Природа комплексных цианидов также была разъяснена в работах Гей-Люссака. Поррет⁴⁹ получил в 1814 г. железистосинеродистую кислоту, обрабатывая водный раствор железистосинеродистого калия

винной кислотой, растворенной в спирте. Открытие этого соединения еще более укрепило мысль о существовании радикалов. Опираясь на аналогию с поведением циана и руководствуясь мыслью о существовании атомных комплексов, Гей-Люссак пришел к выводу, что спирт образован из этилена и воды, так же как сахар — из углерода и воды. Плотность паров спирта подтверждала, что он получается из 1 объема этилена и 1 объема воды. Однако только превращение спирта в этилен под действием серной кислоты (реакция, осуществленная в 1795 г. голландскими химиками Дейманом, Троствейком, Бондтом и Лауверенбургом) делало приемлемым толкование, предложенное Гей-Люссаком.

Другая большая заслуга Гей-Люссака состоит в том, что он ввел в аналитическую химию объемные методы⁵⁰, которые имели большую важность как для чистой, так и для прикладной химии. В своем «Наставлении по испытанию мокрым путем материалов, содержащих серебро»⁵¹ (1832), Гей-Люссак оригинально излагает *хлорометрию* и *алкалиметрию*⁵², уже разработанные им в 1824 и 1828 гг. соответственно, а также описывает объемные методы определения хлора и серебра методом осаждения. Вместе с Тенаром⁵³ Гей-Люссак ввел способ анализа органических соединений с применением хлората калия в качестве окислителя, используя который можно по количеству полученных углекислого ангидрида и воды вычислить количество углерода, водорода и кислорода в соединении. Этот метод, связанный с бурной реакцией, был видоизменен, и впоследствии (1815) Гей-Люссак вместо хлората в качестве окислителя стал применять окись меди. Разработанные им методы проложили путь для элементарного анализа органических веществ и затем привели Либиха⁵⁴ к открытию его известного способа, применяемого и в настоящее время в исследовательских лабораториях.

Предпринятые Гей-Люссаком попытки искусственного получения минералов обеспечили ему почетное место в истории минералогической химии, в развитии которой большое участие приняли французские ученые. Что же касается собственно химии, нельзя не восхищаться и тем, что Гей-Люссак в 1827 г. ввел в промышленность серной кислоты башню, которая носит его имя. Это позволило регулировать подачу нитрозы при промышленном приготовлении серной кислоты камерным способом и тем самым сделало экономичным сам процесс.

Гей-Люссаку принадлежит также разработка промышленного способа приготовления щавелевой кислоты сплавлением древесных опилок с едкой щелочью; этот процесс, введенный в 1829 г., применялся в течение XIX в., и только в последние десятилетия он был заменен более экономичным и рациональным методом — разложением формиатов, особенно формиата натрия (Дюма и Стас).

6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО

(ЗАКОН АВОГАДРО И ЧИСЛО АВОГАДРО; ЧИСЛО ЛОШМИДТА)

Чтобы атомная теория Дальтона стала жизненно необходимой для химии, надо было признать общий принцип, заключенный во втором законе Гей-Люссака. Иными словами, теорию Дальтона следовало объединить с молекулярной теорией, которая принимала существование частиц (молекул), образованных из двух или более атомов и способных в химических реакциях расщепляться на составляющие атомы.



Амедео Авогадро.

Основателем молекулярной теории был Амедео Авогадро ди Кваренья (1776—1856), превосходный профессор физики в Туринском университете с 1834 по 1850 г.⁵⁶ В его жизни внешне не было ничего выдающегося. Человек большой скромности, он посвятил себя науке. Его научные труды, поистине бессмертные, заложили основы молекулярной теории. Обратимся поэтому к ним.

Молекулярная теория была высказана Авогадро в классической работе под заглавием «Описание способа определения относительных масс элементарных молекул тел и отношений, в которых они входят в эти соединения»⁵⁶. Авогадро развивал свои мысли и в ряде других статей, из которых следует упомянуть: «Об относительной массе молекул в простых телах»⁵⁷, «Об удельной теплоте сложных газов сравнительно с удельной теплотой их составных частей»⁵⁸, «Новые соображения о теории определенных отношений в соединениях и об определении в телах масс молекул»⁵⁹, «О необходимости отличать составные молекулы тел от их химических эквивалентов при определении их атомных объемов»⁶⁰. Кроме этих статей, Авогадро опубликовал обзор своей теории в «Трактате об общей конституции тел»⁶¹. Эти сочинения не нашли, однако, широкого отклика у химиков, и теория была принята только тогда, когда Канниццаро положил ее в основу реформы атомистики Дальтона и когда в результате трудов Клаузиуса была математически разработана кинетическая теория; однако это произошло в начале второй половины XIX в., после смерти Авогадро.

Чтобы определить место, которое занимают работы Авогадро в истории науки, необходимо проследить за их развитием⁶².

Ранее было отмечено, что Дальтон не сумел оценить важности второго закона Гей-Люссака для своей атомной теории, наоборот, Авогадро

тотчас увидел необходимость применения этого закона к атомной теории, основав таким образом то, что ныне называют атомно-молекулярной теорией. «Гей-Люссак показал, — пишет Авогадро в статье 1811 г., — что соединение газов друг с другом всегда происходит в простейших объемных отношениях и, когда в результате образуется газообразное соединение, его объем также находится в очень простом отношении к объемам его составных частей, но количественные отношения веществ в соединениях, по-видимому, могут зависеть только от относительного числа соединяющихся молекул и числа сложных молекул, которые образуются в результате этого соединения. Необходимо, таким образом, принять, что имеются также очень простые отношения между объемами газообразных веществ и числом простых и сложных молекул, образующих эти вещества. Первая гипотеза, которая возникает в связи с этим и которая представляется единственно приемлемой, состоит в предположении, что число составных молекул любого газа всегда одно и то же в одном и том же объеме, или же всегда пропорционально объему».

Чтобы лучше понять мысль Авогадро, следует заметить, что термин *составная молекула* обозначал у него физическую молекулу, а под *простой молекулой* подразумевался атом. В первой части цитированной статьи Авогадро прилагает свою теорию к конкретным случаям и приходит к оригинальным выводам. «Исходя из этой гипотезы, — пишет он, — мы получаем средство для довольно легкого определения относительной массы молекул тел, которые могут существовать в газообразном состоянии, и относительного числа этих молекул в соединениях; так как отношение масс молекул равно тогда отношению плотностей различных газов при одинаковых температурах и давлении, относительное число молекул в каком-либо соединении получается сразу из отношения объемов газов, которые вошли в его состав. Например, если числа 1,10359 и 0,07321 выражают плотности двух газов, кислорода и водорода, принимая плотность атмосферного воздуха за единицу, и если отношение между этими двумя числами совпадает, следовательно, с отношением, существующим между массами двух равных объемов этих двух газов, то то же самое отношение выразит, согласно предложенной гипотезе, отношение масс их молекул. Таким образом, масса молекулы кислорода будет примерно в 15 раз больше массы молекулы водорода, или, более точно, первая будет относиться ко второй как 15,074 : 1. Точно так же масса молекулы азота будет относиться к массе молекулы водорода как 0,96913 к 0,07321, т. е. как 13 : 1 или, более точно, 13,238 : 1. С другой стороны, известно, что отношение объемов водорода к кислороду при образовании воды равно 2 : 1, отсюда следует, что вода происходит при соединении одной молекулы кислорода с двумя молекулами водорода. Таким же путем из объемных отношений, найденных Гей-Люссаком для аммиака, окиси азота, селитряного газа и азотной кислоты, следует, что аммиак образуется в результате соединения молекулы азота с тремя молекулами водорода, окись азота $[N_2O]$ — из одной молекулы кислорода и двух азота, селитряный газ $[NO]$ — из одной молекулы азота и одной кислорода и азотная кислота $[NO_2]$ — из одной молекулы азота и двух молекул кислорода».

Во второй части статьи Авогадро обсуждает тот вывод относительно сложных тел, к которому как будто бы приводит атомная гипотеза, а именно: молекула, состоящая из одной или большего числа элементарных молекул (*атомов*), должна иметь массу, равную сумме масс этих молекул, или, если к одной молекуле тела присоединились две или более

молекул другого тела, число сложных молекул должно остаться равным числу молекул первого тела. Такой вывод не подтверждается опытом; напротив, согласно исследованиям Гей-Люссака, в подобных случаях происходит изменение объема (см. стр. 178). Смысл объемных отношений ускользает, если не делать различия между атомом и молекулой. Наоборот, Авогадро четко высказывается: «Тем не менее существует довольно естественный путь для объяснения фактов этого рода в согласии с нашей гипотезой, и он заключается в предположении, что молекулы, входящие в состав какого-либо простого газа, т. е. молекулы, находящиеся на таком расстоянии, что между ними нет взаимодействия, состоят не из одной-единственной элементарной молекулы, а из некоторого их числа, объединенных в одну молекулу силой притяжения; когда же к последнего рода молекулам должны присоединиться молекулы другого вещества для образования сложных молекул, составная молекула, которая должна была бы при этом возникнуть, делится на две или более частей или сложных составных молекул в числе, представляющем половину, четверть и т. д. от числа молекул второго вещества в целой молекуле⁶³, или, что то же, в числе, соответствующем числу половин, четвертых частей и т. д. молекул этого второго вещества; так что число составных молекул соединения становится вдвое, вчетверо и т. д. больше числа их, если бы этого деления не происходило, и таким, что оно отвечает объему образующегося газа».

И в качестве пояснения Авогадро говорит: «Так, составная молекула воды... будет состоять из половины молекулы кислорода в соединении с одной молекулой или двумя половинами молекул водорода, что то же самое». Высказанное Авогадро представление о делимости составных молекул не согласовывалось с господствовавшими тогда идеями и поэтому прошло незамеченным.

Что представление о делимости составных молекул уже созрело в уме Авогадро, явствует из его другого соображения, относящегося к соединению двух газов, происходящему без изменения объема. Из упомянутых данных Гей-Люссака следует, что соединение водорода с хлором, приводящее к хлористоводородной кислоте, и соединение азота с кислородом, приводящее к селитряному газу, происходят без изменения объема; действительно



Согласно Авогадро, этот факт говорит в пользу делимости составных молекул. «Другое соображение,— пишет Авогадро в той же статье,— побуждает нас принять это деление. Как, в самом деле, можно было бы себе представить без него собственно соединение, происходящее без конденсации, между двумя газообразными телами, взятыми в равных объемах, подобно случаю образования селитряного газа? Если молекулы остаются на таком расстоянии, на котором их взаимное притяжение в случае любого газа не может проявляться, нельзя считать, что между молекулами одного газа существует притяжение иное, чем между молекулами другого; но, согласно гипотезе деления, очевидно, что при соединении двух различных молекул получается действительно одна молекула и что, если бы каждая сложная молекула не делилась бы на две молекулы одинаковой природы, происходило как бы сжатие, по величине равное всему объему одного из газов. Гей-Люссак убедился на фактах, что уменьшение объема при соединении газов не может быть приписано сближению их элементарных молекул. Деление молекул при соединении объясняет нам, что оба эти факта могут быть независимы друг от друга». Проведя

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

таким образом очень ясное различие между простыми и составными молекулами, Авогадро обсуждает в других пяти частях той же статьи заключения, ошибочно выведенные Дальтоном на основе своего учения об упругих флюидах и в особенности на основе экспериментальных результатов Гей-Люссака и Дэви, относящихся к сернистой, серной, фосфористой и фосфорной кислотам. В заключение Авогадро делает следующее замечание: «Читая эту статью, можно в общем заметить, что имеются многие точки соприкосновения между частными результатами, нашими и Дальтона, хотя мы исходили из общего принципа, а Дальтон опирался на частные соображения. Это согласие говорит в пользу нашей гипотезы, которая в конечном итоге есть не что иное, как система Дальтона, снабженная новым способом уточнения, сводящимся, как мы нашли, к соединению ее с общим фактом, установленным Гей-Люссаком. Эта система предполагает, что соединения происходят в общем в определенных отношениях, что подтверждается опытом, поскольку рассматриваются соединения, наиболее стабильные и наиболее интересные для химиков. Таковы, по-видимому, лишь соединения, образуемые газами. Из отношений, выраженных более высокими числами, чем в случае газов, несмотря на деление молекул, ограниченное, вероятно, не очень широкими пределами, следовал бы вывод об огромной величине молекул. Понятно, что сближение молекул в твердых и жидких телах, не оставляя между составными молекулами расстояний такого же порядка, как для элементарных молекул, может привести к отношениям более сложным или даже к соединениям в неопределенном отношении; но эти соединения, так сказать, иного рода, чем те, которыми мы занимаемся, и эта ссылка на различие между ними может служить для примирения идей Бертолле с теорией постоянных отношений».

В статье 1814 г. Авогадро излагает свою теорию еще более ясно и с самого начала формулирует закон, носящий его имя: *Равные объемы газообразных веществ при одинаковых давлении и температуре содержат одно и то же число молекул, так что плотность различных газов служит мерой массы их молекул и отношения объемов при соединении суть не что иное, как отношения между числом молекул, соединяющихся между собой при образовании сложной молекулы.*

В статье 1817 г. Авогадро снова излагает молекулярную теорию опираясь на представление о делимости молекул; в 1821 г. он еще раз рассматривает важные проблемы, связанные с теорией, подчеркивая ее основные положения; то же можно сказать об уже упомянутых последующих работах.

Согласно удачному выражению Гуарески⁶⁴, Авогадро был *настоящим законодателем в области молекул*, который дал химии самое надежное средство для определения молекулярных весов. «Великая заслуга Авогадро,— пишет в той же работе Гуарески,— заключается не только в открытии закона, носящего его имя, в ясном указании на то, что таким образом прекрасно объясняются физические законы сжатия и расширения газов и что центры молекул находятся на равном расстоянии, но и в утверждении, что, если газы реагируют в простых объемных отношениях, в простых отношениях реагируют и молекулы и что с одинаковым основанием можно сказать «молекула» или «объем», и в разъяснении, что молекулярные веса пропорциональны плотностям и поэтому знание плотностей дает нам молекулярные веса. Это все еще лучший метод определения молекулярных, а следовательно, и атомных весов. Великая заслуга Авогадро состоит, кроме того, в проведении различия между двумя видами частиц,

составляющих тела, т. е. между атомами и молекулами, и, таким образом, в принятии в качестве необходимого представления делимости молекул, образования их из одного, двух или более атомов и того, что реакции между молекулами происходят в результате обмена атомов («двойное разложение»); и наконец, заслуга Авогадро заключается в том, что он предугадал и дал очень ясный намек на эквивалентность элементов. Таким образом, размышляя над своей первой статьей 1811 г., разрабатывая ее и выводя все следствия, в том числе о единообразии и модернизации неорганических и органических формул, он создал настоящую общую теорию, самый остов учения, которое, я думаю, по справедливости должно называться «молекулярная теория Авогадро».

Хотя Авогадро излагал молекулярную теорию ясно и неоднократно, в разное время, она оставалась почти неизвестной химикам в течение нескольких десятилетий. Некоторые историки⁶⁵ оправдывают недостаточное влияние, оказанное сочинениями Авогадро, тем, что сам он не внес в науку никакого экспериментального вклада.

Но это возражение имеет относительное значение и, во всяком случае, не может оправдать задержку в принятии теории, которая объясняла многие противоречивые факты, тем более что Авогадро не просто высказывал одни общие и абстрактные идеи о конституции тел, но и основывал их на экспериментальных результатах таких крупных химиков, как Гей-Люссак, Дюма и Берцелиус. Нельзя считать справедливым и замечание, будто бы молчание химиков, в первую очередь Берцелиуса, было вызвано тем, что Авогадро не публиковал своих статей в химических журналах. Вероятно, мы не будем далеки от истины, предположив, что химики первой половины XIX в., увлеченные главным образом экспериментальными проблемами, выдвинутыми реформой Лавуазье, не были достаточно подготовлены к тому, чтобы понять значение и плодотворность закона Авогадро. Этому можно найти подтверждение, рассмотрев аналогичные попытки, предпринимавшиеся другими знаменитыми учеными.

В связи с этим следует упомянуть, что физик А н д р е М а р и А м п е р (1775—1836) в адресованном Бертолле письме об определении отношений, в которых соединяются тела, развивает взгляд на молекулярную конституцию, очень сходный со взглядом Авогадро⁶⁶. Ампер делает примечание: «После написания моей статьи я узнал, что Авогадро положил ту же идею в основу работы об отношениях элементов в химических соединениях». Статья Ампера начинается со следующего замечания: «Вы знаете, что важное открытие Гей-Люссаком простых отношений, наблюдающихся между объемом сложного газа и объемами газов, его составляющих, давно зародило во мне идею теории, которая объясняет не только факты, открытые этим искусным химиком, и подобные же факты, наблюдавшиеся впоследствии, но которая может применяться также к определению отношений для многих других соединений, при обычных условиях не существующих в виде газа. Статья, в которой излагается эта теория с необходимыми деталями, почти окончена; но так как занятия другого рода не позволяют мне в настоящее время заниматься этой теорией, я даю вам ее очерк в соответствии с пожеланием, которое вы мне высказали. Следствия из теории всемирного тяготения, рассматриваемого как причина сцепления, и легкость, с которой свет проникает через прозрачные тела, привели физиков к мысли, что конечные молекулы тел удерживаются им присущими силами притяжения и отталкивания на расстояниях, несравнимо больших, чем размеры этих молекул. Форма последних,

о которой, впрочем, никакое прямое наблюдение не может ничего сказать, не имеет никакого значения для явлений, характерных для тел, и надо искать объяснение этих явлений в способе, в котором эти молекулы располагаются одни относительно других при образовании того, что я называю «частицей» (*particule*). Согласно этому представлению, частицу следует рассматривать как совокупность определенного числа молекул, расположенных так, что они занимают пространство значительно большее, чем их собственный объем; так как это пространство имеет три сравнимых между собой измерения, необходимо, чтобы частица состояла из четырех молекул...

Согласно этому предположению, число частиц пропорционально объему газов... В качестве более простого предположения (которое, впрочем, на мой взгляд, оправдывается согласием следствий, которые я из него вывел, с фактами) мы примем, что частицы кислорода, азота и водорода составлены из четырех молекул, что частицы селитряного газа также состоят из четырех молекул — двух кислорода и двух азота; частицы газа окиси азота (*закиси азота*) из шести молекул — четырех азота и двух кислорода; частицы водяного пара из шести молекул — четырех водорода и двух кислорода, и частицы аммиачного газа из восьми молекул — шести водорода и двух азота».

Из сказанного выше вполне очевидна аналогия между идеями Ампера и Авогадро, и лишь в последней части обнаруживается различие, существенное для молекулярной теории (и которое, как утверждает Гребе, есть не что иное, как усложнение гипотезы Авогадро), так как здесь предполагается, что частицы («составные молекулы» Авогадро) содержат по меньшей мере четыре молекулы («простые молекулы» Авогадро), тогда как пьемонтский физик всегда утверждал, что каждая составная молекула содержит две простые молекулы. Только в 1832 г. Ампер принял различие между атомом и молекулой, однако он не сумел с помощью своей теории объяснить конкретный материал химии.

Попытки Генриха Дебуса (1824—1916) приписать основной закон молекулярной теории Дальтону, предпринятые в конце века, следует считать исторически необоснованными⁶⁷. Однако эти попытки являются симптомом непонимания трудов пьемонтского физика уже после триумфа атомно-молекулярной теории. Только Нернст сумел оценить значение этих трудов⁶⁸, и ныне молекулярная теория и закон Авогадро составляют, как говорит Нернст, фундамент химии.

Постоянная Авогадро, столь важная для физической химии, равна числу молекул в объеме, занимаемом одним молем газообразного вещества (т. е. в 22,4 л при нормальных условиях); эта величина ($N = 6,024 \cdot 10^{23}$) рассматривается как всемирная постоянная [см. стр. 418].

Число Лошмидта (в честь физикохимика, чьи труды, подобно трудам Авогадро, игнорировались в течение долгого времени) называют число молекул, содержащихся в 1 см³ газа при нормальных условиях ($2,687 \cdot 10^{19}$).

Иозеф Лошмидт (1821—1895) был профессором физики в Вене и, кроме разработки молекулярной теории, пытался (1861) установить многочисленные графические формулы органических соединений, включая формулу бензола; последняя имеет большую аналогию с формулой бензола Кекуле⁶⁹.

Химики первой половины XIX в. касались проблемы, решенной Авогадро, но при этом не охватывали ее полностью; чтобы проиллюстрировать это, достаточно указать на работы двух химиков — Дюма и Годэна.

Дюма, занявший одно из самых выдающихся положений среди химиков XIX в. (далее мы специально остановимся на его жизни и научных трудах), в начале своей научной карьеры обсуждал молекулярную концепцию в «Статье о некоторых вопросах атомной теории»⁷⁰; в этой работе чувствуется влияние идей Ампера. В экспериментальной части своей статьи Дюма описывает метод определения плотности паров, который был более удобен, чем ранее применявшийся метод Гей-Люссака; метод Дюма ныне не применяется в лабораторных исследованиях (его заменили более удобным и более точным методом Виктора Мейера), но он сыграл свою важную историческую роль.

«После создания атомной теории, — пишет Дюма в только что упомянутой статье, — приобретали новое и все большее значение результаты, полученные исходя из этой замечательной концепции; они стали основой всех химических исследований, которые требуют определенной точности. Все же самые недавние попытки, относящиеся к абсолютным весам атомов, привели к слишком неясным результатам, чтобы считать такую теорию окончательной... Поэтому я был вынужден провести серию опытов для определения атомного веса большого числа тел через их плотность в газообразном или парообразном состоянии. В таком случае остается прибегнуть только к одной гипотезе, и в этом отношении все физики согласны между собой. *Эта гипотеза состоит в предположении, что во всех упругих флюидах при одних и тех же условиях молекулы находятся друг от друга на одинаковых расстояниях, иными словами в одинаковом числе*⁷¹. Самый непосредственный результат такой постановки вопроса уже всесторонне обсуждался Ампером, но, по-видимому, в практической работе химиков, исключая Гей-Люссака, он не учитывался. Этот результат сводится к представлению о молекулах простых газов как о частицах, способных к дальнейшему делению, которое происходит в момент соединения и варьируется в зависимости от характера процесса... В системе, принятой Берцелиусом, образование соединений происходит по общей схеме, которая состоит в том, что их атомы изображаются как бы возникшими в результате сочетания целого числа простых атомов. Так, по этой системе вода состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, хлористоводородная кислота — из одного атома хлора и одного водорода, тогда как, если следовать упомянутой идее о конституции газов, следовало бы считать воду состоящей из одного атома водорода и половины атома кислорода, а хлористоводородную кислоту — из половины атома хлора и половины атома водорода. Формула соединения должна бы, таким образом, всегда изображать то, что входит в состав этого тела в газообразном состоянии. Надо признать, что знания, которыми мы обладаем в этом отношении, делают трудным применение этого правила».

В дальнейшем Дюма расширил свои исследования⁷², но не уяснил полностью системы атомных весов, примерно тогда же выработанной Берцелиусом. Вдохновленный Ампером в начале своих исследований, Дюма не делал четкого различия между атомом и молекулой, или, точнее говоря, не сумел в отличие от Авогадро применить представление о таком различии к конкретным случаям. Вот почему Э. Мейер⁷³ имел все основания заметить по поводу попыток Дюма: «Если бы Дюма был знаком с идеями Авогадро, он должен был бы устранить противоречия в своих взглядах и выражать свои мысли с большей ясностью».

Согласно Канниццаро⁷⁴, неудачу попытки Дюма следует объяснить «трудностями, которые испытывала наука и которые он не смог преодолеть». Можно с уверенностью сказать, что попытка Дюма не могла

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

привести к решению поставленной проблемы, потому что идеи Ампера, на которые Дюма опирался в своем теоретическом построении, были довольно смутны. Перечитывая введение к статье Дюма, легко заметить, что рассуждения тогда еще молодого химика не устранили неясности в идеях Ампера. Тем не менее нельзя отрицать — и это со всей очевидностью показал Канниццаро, — что в своих атомистических изысканиях Дюма поддерживал «идею о важности определения плотности и объемов тел в газообразном состоянии по меньшей мере как вспомогательного средства для проверки весов сложных атомов (молекул или эквивалентов) и для выбора между несколькими весами, когда по химическим соображениям они равновероятны». И это — не малая заслуга.

Не меньшее значение для истории атомно-молекулярной теории имеет вклад, внесенный в нее почти одновременно с Дюма, М а р к о м А н т у а н о м Г о д э н о м (1804—1880). Он не занимал никакого преподавательского места и, работая вычислителем в Парижском Бюро долгот⁷⁵, не имел в своем распоряжении лаборатории. В одной пространной статье 1833 г.⁷⁶ Годэн, пересматривая постулаты атомистики, проводит, подобно Авогадро, четкое различие между атомом и молекулой; но в отличие от итальянского физика Годэн интуитивно приходит к необходимому расширению молекулярной теории, продиктованному экспериментальными данными, и принимает одноатомность молекул паров ртути^{76а}. Статья Годэна имела столь большое значение, что никто из историков не может пренебречь ею; тем не менее она осталась почти незамеченной современниками, а вторая часть статьи Годэна даже не была опубликована⁷⁷. Он, однако, продолжал заниматься проблемами химии, связанными с атомистикой, которые затем объединил в книге «Архитектура мира атомов» (1873).

Для читателя будет бесполезным познакомиться с некоторыми цитатами из статьи Годэна. «С каждым днем,— пишет Годэн,— атомная теория все больше совершенствуется, обеспечивая все новые и новые успехи... В настоящее время химия бросает яркий свет на причины многочисленных явлений, свойственных газам... Атом есть маленькое сферическое и однородное тело, материальная точка, совершенно не видимая, в то время как молекула есть изолированная группа атомов, безразлично в каком числе и какой природы... Поскольку то, что имеет познавательное значение, есть... число атомов, содержащихся в молекуле данного тела, необходимо придать возможно большую точность нашим терминам... Как следствие из закона Гей-Люссака примем вместе с Ампером, что во всех газообразных телах при одних и тех же давлении и температуре молекулы находятся примерно на одном и том же расстоянии; следует заметить, что я говорю «примерно» и допускаю вместе с Берцелиусом некоторое отклонение, которое позволяет получать непосредственно истинные относительные веса атомов тел, только для постоянных газов и их смесей, несмотря на точное определение плотности паров. Это отклонение будет влиять, правда, не более чем на последние десятичные знаки, не касаясь целых чисел. Известно, что один объем хлора, соединяясь с одним объемом водорода, дает два объема газа хлористоводородной кислоты; согласно гипотезе, в простых газах молекулы находятся на одинаковом расстоянии, а отсюда следует, что если частицы хлора и водорода суть атомы, они могут соединяться лишь в отношении 1:1, но тогда число частиц газа хлористоводородной кислоты в единице объема должно быть в два раза меньше, чем число частиц составляющих газов. Таким образом, частицы газа хлористоводородной кислоты находятся на рас-

стоянии, равно $\sqrt[3]{2}$, тогда как расстояние между простыми газовыми частицами равно $\sqrt[3]{1}$ (полагая, что частицы расположены в кубе под прямым углом друг к другу, очевидно, что число их, которое содержалось бы в кубе, было бы в обратном отношении к кубу расстояния; таким образом, если число частиц известно, соответствующие расстояния относились бы как корни кубические из этих чисел. Строго говоря, мы должны были бы принять скорее систему правильного тетраэдра, чем куба, но при этом вычисления усложняются, а результат будет настолько мало отличаться от первого, что этим можно пренебречь).

Таким образом, гипотеза оправдывается, если допустить, что первичные частицы могут делиться надвое, а атомы не могут. Можно возразить, что молекулы газа хлористоводородной кислоты могут находиться на расстоянии $\sqrt[3]{2}$, потому что такое отношение наблюдается для металлов... Согласно Дюма, плотность паров ртути относительно воздуха равна 6,976 и относительно кислорода — 6,321. Если частицы кислорода и ртути были бы неделимы, наименьшее количество ртути, способное соединиться с кислородом, было бы 632,1 на 100 кислорода; однако из опыта найдено, что оно равно 1265,8, а это почти вдвое больше, чем 632,1. Поэтому невозможно, чтобы такое соединение происходило без разделения нашей частицы кислорода надвое. Следовательно, частица кислорода не является атомом. Приведенное подробное рассмотрение самых важных соединений более чем достаточно по своим результатам для того, чтобы мы могли сделать предположение о делимости частиц, но мы добавим еще одно убедительное доказательство необходимости этого деления... Известно, что Дюма определил удельный вес пара серы; он пришел к числу 6,617 относительно воздуха; отсюда следует, что если допустить неделимость частиц серы в парах кислорода и водорода, то мы придем к формуле серной кислоты ($\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), без сомнения, абсурдной. Итак, частицы простых газов делимы; следовательно, это не атомы».

Статья Годэна привлекла внимание Гей-Люссака и Берцелиуса, но не была понята большей частью химиков, и, как уже говорилось, ее игнорировали в течение долгого времени. Только значительно позднее ее оценил Канниццаро: «Я не могу здесь умолчать, — пишет он ⁷⁸, — что чтение мною статьи Годэна тогда, когда я обдумывал систему Жерара, подвело меня к скрытому источнику, из которого эта система вытекала». Все же, как будет показано дальше, в течение значительного промежутка времени химики путали понятия атома и молекулы.

7. ЗАКОН ИЗОМОРФИЗМА

Предположение об аналогии в химической конституции изоморфных кристаллических веществ высказал Митчерлих, который, изучая соли фосфорной и мышьяковой кислот, нашел, что те соединения, которые содержат в молекуле одинаковое число атомов, обладают одной и той же кристаллической формой ⁷⁹. Отсюда Митчерлих пришел к выводу, что кристаллическая форма зависит не от природы атомов, а, скорее, от их числа. Закон Митчерлиха формулируется так: *Одинаковое число атомов, соединенных одним и тем же способом, дает одну и ту же кристаллическую форму, которая не зависит от химической природы атомов, а зависит лишь от их числа и положения.*



Эйльгард Митчерлих.
Литография Ф. Крюгера.

Эйльгард Митчерлих (1794—1863). Родился в окрестностях Ольденбурга, с 1821 г. до конца жизни — профессор Берлинского университета, преемник Клапрота, ученик и сотрудник Берцеллуса. Результаты его исследований обогатили различные области химии. Митчерлих был исключительно выдающимся деятелем в области культуры (кроме естественных наук, он был сведущ в филологии и в восточных языках). Важную роль для прогресса химии имел его оригинальный «Учебник химии» в 2 томах (1829—1830), который имел большой успех в Германии⁸⁰. Среди его важнейших исследований упомянем следующие: в области неорганической химии — открытие и изучение селеновой кислоты, изучение степеней окисления марганца и особенно марганцовистой и марганцовой кислот; в области органической химии — изучение бензола, которое привело Митчерлиха к открытию нитробензола, бензолсульфоновой кислоты, сульфобензида, гексахлорбензола, бензофенона и моноэтилового эфира павелевой кислоты; в области минералогической химии — изучение зависимостей между физическими и химическими свойствами минералов и способов их искусственного получения. Митчерлих разработал также важный метод обнаружения фосфора при отравлениях им.

8. ЗАКОН УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

В 1819 г. французы Дюлонг и Пти⁸¹ доказали существование зависимости между удельными теплоемкостями элементов в твердом состоянии и их атомными весами, иными словами, показали, что произведение удельной теплоемкости на атомный вес элемента — величина постоянная. Это

положение формулируется следующим образом: *атомы элементов имеют одинаковую теплоемкость, или же атомные теплоемкости элементов имеют одну и ту же величину.*

Для определения атомных весов теперь уже достаточно было установить удельную теплоемкость элемента, ибо, исходя из нее и константы 6,25 (равной произведению удельной теплоемкости на атомный вес), можно найти атомный вес; для этого достаточно разделить значения постоянной на удельную теплоемкость элемента. Дюлонг и Пти проверили закон на 12 металлах и сере. Позже они обнаружили, что удельные теплоемкости повышаются с температурой. Последующие работы Авогадро ⁸² и особенно Реньо ⁸³ со всей наглядностью показали важность этого закона; исключения из него (например, в случае бора, углерода и кремния) смогли получить объяснение только в более позднее время благодаря работам Нернста.

Пьер Луи Дюлонг (1785—1838). Родился в Руане, был профессором химии в Альфоре, профессором физики и директором ⁸⁴ Политехнической школы в Париже. Кроме его исследований удельных теплоемкостей, заслуживают упоминания его работы по изучению кислородных соединений фосфора и азота, а также открытие хлористого азота (1811), взрыв которого привел к потере глаза и двух пальцев правой руки. Дюлонг изучал также термическое разложение оксалатов и способствовал выяснению конституции кислот.

Алексис Терез Пти (1791—1820). Был профессором физики в Политехнической школе в Париже. В истории химии его имя упоминают не только в связи с его физическими исследованиями — он известен также как сотрудник Дюлонга в изучении атомной теплоемкости элементов.

Анри Виктор Реньо (1810—1878). Родился в Аахене, учился в Париже в Политехнической и Горной школах, затем работал у Либиха, под влиянием которого начал исследования в области органической химии (и проводил их вплоть до 1840 г.). Был профессором химии в Политехнической школе и Французском коллеже, служил управляющим Севрской фарфоровой фабрики. Его имя вошло в историю физической химии благодаря работам по удельным теплоемкостям, скрытым теплотам плавления, теплотам испарения и сжимаемости газов. В 1846 г. он сделал важное наблюдение, что при действии электрической искры на смесь азота и водорода образуется аммиак. Написал «Начальный курс химии» (1847—1849), получивший широкое распространение (был переведен на немецкий язык Штреккером) ⁸⁵.

9. АТОМИСТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА БЕРЦЕЛИУСА

Когда Дальтон высказал свою атомную теорию и установил закон кратных отношений, молодой шведский химик Берцелиус, руководимый стремлением найти закон образования химических соединений, тщательно изучал вопрос об их составе. Однако аналитические исследования Берцелиуса, несмотря на их большую точность, не привели его к установлению общего принципа. Канниццаро ⁸⁶ писал по этому поводу: «Он сам (Берцелиус) рассказывает в своих первых статьях о химических пропорциях, что во время работы над изучением этого вопроса, когда накапливались результаты анализов, не имея возможности извлечь из них новые выводы, он случайно познакомился с сообщением о теории Дальтона. Предмет исследований Берцелиуса сразу оказался освещенным ярким светом, и очень скоро в результате своих опытов он пришел к открытию отношений, о которых до тех пор не догадывался». Первая работа Берцелиуса об определенных количественных отношениях была опубликована в 1810 г. на шведском языке и в 1811 г. на немецком ⁸⁷ и на французском ⁸⁸. Исследования были начаты Берцелиусом в 1807 г. под влиянием результатов Рихтера. Когда Берцелиус печатал эту статью, он был



Йенс Якоб Берцелиус.
Литография Штормера
с портрета работы Зёдер-
марка.

поверхностно знаком с теорией Дальтона, как это явствует из его письма к Дэви от 11 июня 1811 г.⁸⁹

В 1813 г. внимание Берцелиуса привлёк открытый Гей-Люссаком закон объёмных отношений. Как видно из статьи Берцелиуса о природе водорода, он считал, что для установления состава веществ необходимо иметь представление об объёмных отношениях, согласно которым происходит образование газообразных соединений из простых газов⁹⁰.

Берцелиус исходил из попытки сочетать закон объёмных отношений Гей-Люссака с атомной теорией Дальтона; как уже говорилось, этой проблемой пренебрег английский химик. Не находя ясного решения, которое нашёл Авогадро, Берцелиус не смог оценить значения закона объёмных отношений, а спустя несколько лет совершенно перестал его учитывать. В этом смысле взгляды Берцелиуса и Дальтона полностью совпали, и, подобно Дальтону, Берцелиус обратился к химической проблеме определения атомных весов, разрабатывая более точные методы работы, чем методы Дальтона. В пространной статье «Исследования по теории химических пропорций и химического действия электричества», появившейся в 1818 г. на шведском языке⁹¹, а в 1819 г. во французском переводе⁹² и имеющей большое значение для химической атомной теории, Берцелиус изложил оригинальные мысли об отношении между электрической полярностью и химическим сродством — мысли, которые впоследствии он развил в дуалистическую теорию.

В результате длительных и тщательных аналитических работ Берцелиус пришёл к выводу, что *в солях существуют простые и постоянные*

отношения между атомами кислорода основания и атомами кислорода кислоты. Этому правилу Берцелиус постоянно придерживался при изучении атомной проблемы, и оно было, как пишет Канниццаро ⁹³, «краеугольным камнем в здании его формул и постоянным путеводителем, который сохранял единство направления идей Берцелиуса при последующем их развитии и изменении».

В 1818 г. Берцелиус опубликовал таблицу атомных весов, отличающихся высокой точностью, причем атомные веса отнесены к кислороду, атомный вес которого был принят за 100. «Сопоставление атомных весов с весом водорода, — утверждает Берцелиус ⁹⁴, — не только не представляет никакого преимущества, но вызывает большие трудности, потому что водород очень легок и с трудом дает неорганические соединения. Наоборот, кислород имеет все преимущества. Он, так сказать, является центром, вокруг которого вращается вся химия».

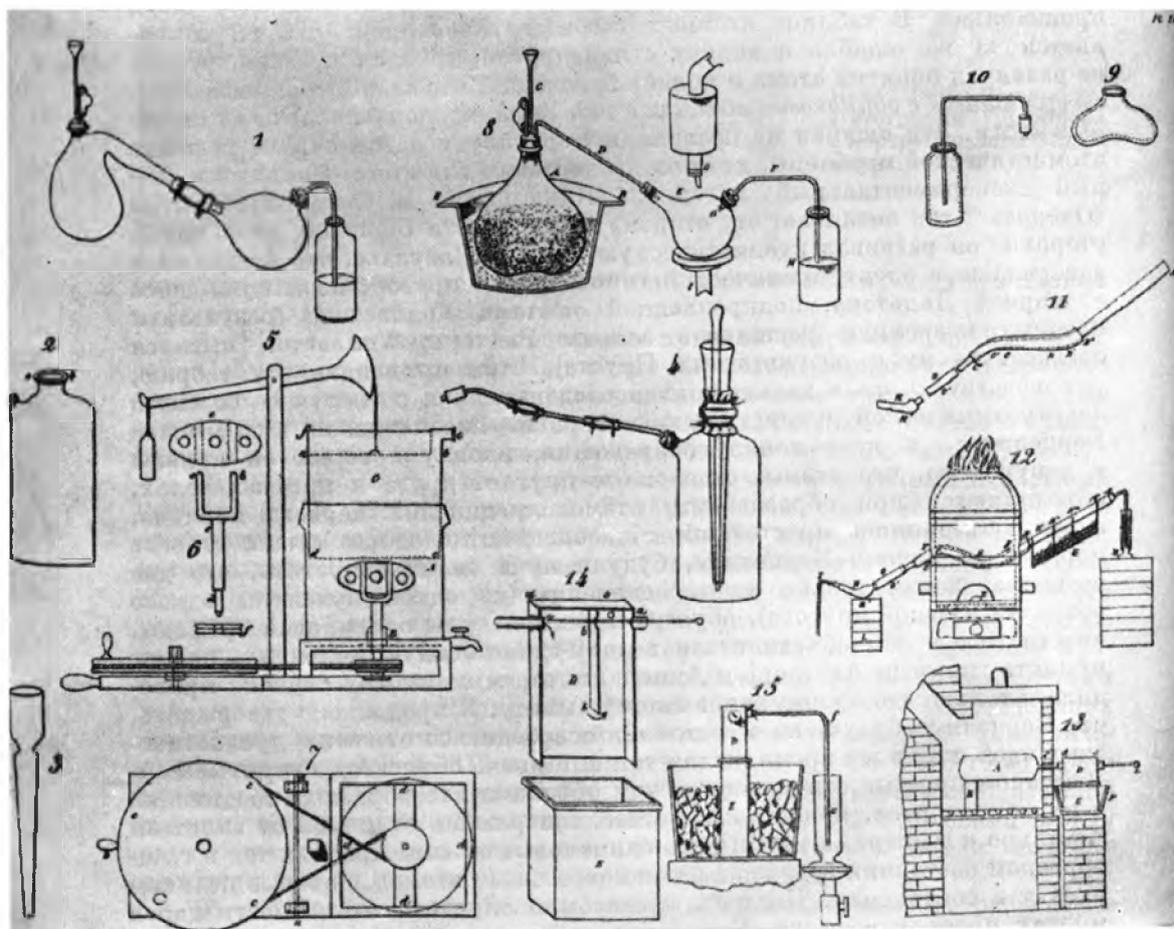
Принимая в качестве руководящей идеи представление о том, что соединения образуются в соответствии с самыми простыми отношениями, Берцелиус впал в ошибку, приписав атомным весам многих металлических элементов значения вдвое и вчетверо большие, чем принятые ныне. Этот слабый пункт его атомистического построения, сохранявшийся в течение ряда десятилетий, многими рассматривался как введенный произвольно. В таблице атомных весов, датированной 1826 г., сохраняется та же ошибка и наряду с ней другая, связанная с тем, что он не различал понятий атома и молекулы, считая, что *количества элементов, содержащиеся в одинаковых объемах в виде газов, пропорциональны их атомным весам.* Эти ошибки не позволяли Берцелиусу найти верное решение атомистической проблемы, хотя он предоставил для этого обильный и точный экспериментальный материал. Канниццаро в своем знаменитом «Очерке» ⁹⁵ так оценивает эту сторону деятельности Берцелиуса: «С одной стороны, он развивал дуалистическую теорию Лавуазье, что нашло свое завершение в электрохимической гипотезе, а с другой, познакомившись с теорией Дальтона, подкрепленной опытами Уолластона (результаты которых позволили расширить законы Рихтера; Уолластон пытался согласовать их с результатами Пруста), стал применять эту теорию, руководствуясь ею в дальнейших исследованиях и согласуя ее со своей электрохимической дуалистической теорией. Рассматривая ход мыслей Берцелиуса, я ясно понял соображения, в силу которых он пришел к допущению, что атомы, отделенные друг от друга в простых телах, объединяются при образовании атомов соединений первого порядка, а эти, объединяясь простейшим образом, дают сложные атомы второго порядка, и почему Берцелиус, будучи не в силах допустить, что два вещества, давая только одно соединение (из одной молекулы одного вещества и одной другого), образуют две молекулы одинаковой природы, вместо того чтобы объединиться в одну-единственную молекулу, не мог принять гипотезы Авогадро и Ампера, которая во многих случаях приводила к только что сформулированному выводу. Я продолжаю утверждать, что Берцелиус, будучи не в состоянии освободиться от своих дуалистических идей и в то же время желая так или иначе объяснить открытие Гей-Люссаком простые отношения между объемами газообразных соединений и их компонентов, пришел к гипотезе, совершенно отличной от гипотезы Авогадро и Ампера, а именно что одинаковые объемы простых тел в газообразном состоянии содержат одинаковое число атомов, которые целиком входят в соединения. Позднее, когда были определены плотности паров многих простых веществ, Берцелиус ограничил свою гипотезу, говоря,

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

что только простые вещества, являющиеся постоянными газами, удовлетворяют такому закону. Не считая, что сложные атомы одного и того же порядка должны были бы помещаться в газах на равных расстояниях при одинаковых условиях, Берцелиус пришел к предположению, согласно которому в молекулах хлористо-, подисто- и бромистоводородной кислот и в молекулах воды и сероводорода содержится одно и то же количество водорода, хотя различие в поведении этих соединений подтверждало выводы из гипотезы Авогадро и Ампера. В заключение я утверждаю, что установление различия между атомами и молекулами было достаточным для согласования всех экспериментальных данных, известных Берцелиусу, без ссылки на различие в конституции постоянных и конденсируемых газов, газов простых и газов сложных, что находится в противоречии с физическими свойствами всех упругих флюидов».

Берцелиус признал важность закона Дюлонга и Пти для определения атомных весов, но принимал его медленно и скрепя сердце, потому что

Таблица приборов, приложенная к первому тому учебника Берцелиуса (Брюссель, 1839).



VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

многие значения, полученные Дюлонгом и Пти, отличались от значений, найденных им самим. Наоборот, Берцелиус придавал большое значение закону изоморфизма Митчерлиха, рассматривая этот закон взором учителя, благосклонного к ученику, как *самое важное открытие после создания учения о химических пропорциях*. И действительно, Берцелиус широко использовал этот закон для проверки точности своих значений атомных весов. Однако следует заметить, что критерий изоморфизма при определении атомных весов тогда, как и теперь, был менее точен, чем критерий, основанный на удельных теплоемкостях.

Учитывая большую историческую важность значений атомных весов, установленных Берцелиусом в 1829 г., мы приводим их в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Название элемента	Символ	Атомный вес		Название элемента	Символ	Атомный вес	
		O = 100	H = 1			O = 100	H = 1
Кислород . . .	O	100	16,02	Тантал	Ta	1153,72	184,90
Водород	H	6,2398	1	Вольфрам	W	1183,00	189,60
Углерод	C	76,44	12,26	Молибден	Mo	598,52	95,92
Бор	B	136,2	21,82	Ванадий	V	856,89	137,32
Фосфор	P	196,14	31,44	Хром	Cr	351,82	56,38
Сера	S	201,17	32,24	Уран	U	2711,36	434,52
Селен	Se	494,58	79,26	Марганец	Mn	345,89	55,44
Иод	I	789,75	126,56	Мышьяк	As	470,04	75,34
Бром	Br	489,75	78,40	Сурьма	Sb	806,45	129,24
Хлор	Cl	221,33	35,48	Теллур	Te	801,76	128,50
Фтор	Fl	116,9	18,74	Висмут	Bi	886,92	142,14
Азот	N	88,52	14,18	Цинк	Zn	403,23	64,62
Калий	K	489,92	78,52	Кадмий	Cd	696,77	111,66
Натрий	Na	290,90	46,62	Олово	Sn	735,29	117,84
Литий	Li	80,33	12,88	Свинец	Pb	1294,50	207,46
Барий	Ba	856,88	137,32	Кобальт	Co	368,99	59,14
Стронций	Sr	547,29	87,70	Никель	Ni	369,68	59,24
Кальций	Ca	256,02	41,04	Медь	Cu	395,71	63,42
Магний	Mg	158,35	25,38	Ртуть	Hg	1265,82	202,86
Иттрий	Y	402,51	64,50	Серебро	Ag	1351,61	216,60
Глициний	Gl	331,26	53,08	Золото	Au	1243,01	199,20
Алюминий	Al	171,17	27,44	Платина	Pt	1233,50	197,70
Торий	Th	744,90	119,30	Палладий	Pd	665,90	106,72
Цирконий	Zr	420,20	67,34	Родий	R	651,39	104,40
Кремний	Si	277,31	44,44	Иридий	Ir	1233,50	197,68
Титан	Ti	303,66	48,66	Осмий	Os	1244,49	198,44
Железо	Fe	339,44	54,40				

Как видно из таблицы, все атомные веса, указанные в предпоследнем столбце, отнесены к O = 100; для сравнения атомные веса в последнем столбце отнесены к H = 1. Последние значения получены делением первых на 6,2398, т. е. на значение атомного веса H по отношению к O = 100.

Из сопоставления с современной таблицей атомных весов следует, что для большей части элементов определения Берцелиуса выполнены с такой степенью точности, которая, принимая во внимание время и средства, имевшиеся в его распоряжении, достойна восхищения. Но при этом выявляется и несоответствие в отборе значений атомных весов, так как в некоторых случаях приведены величины, приблизительно вдвое большие, чем принятые ныне.

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

Берцелиус в течение долгого времени полагал, что азот и хлор содержат кислород, но в этой таблице он рассматривает их как элементы.

С работами Берцелиуса по атомистике тесно связано введение в употребление символов, предложенных им в 1814 г. для обозначения не только элементов, но также и химических реакций; как символы, так и формулы соединений с применением индексов, а также химические уравнения следуют весте от Берцелиуса. Его система химической символики, особенно подробно разработанная в упомянутой статье 1818—1819 гг., — это образцовый пример способа изображения, который весьма содействовал развитию химии. В качестве символа элемента принимается первая буква его латинского или греческого названия; иногда за ней следует другая буква (чтобы избежать одинакового обозначения различных элементов). Так, Ag происходит от Argentum, As от Arsenicum, C от Carbonium, H от Hydrogenium, Hg от Hydrargyrum, O от Oxygenium, S от Sulphur, Sb от Stibium и т. д.

Говоря об этой символике, не следует забывать, что одновременно с Берцелиусом У. Хиггинс в «Опытах и наблюдениях по атомной теории» (Дублин, 1814) предложил употребление аналогичных символов⁹⁶.

После описания работ Берцелиуса, их целей и результатов определения атомных весов остановимся на биографии этого ученого.

Йенс Якоб Берцелиус (20 августа 1779 г. — 7 августа 1848 г.). Родился в Веферсунде (Швеция), изучал химию в Упсале, где его учителями были Аффелиус и Экеберг, но скоро обратился к медицине, которой занимался несколько лет. Под влиянием своей первой страсти к химии Берцелиус посвятил себя экспериментальным исследованиям. Изучение действия электрического тока на соли, проведенное вместе с Вильгельмом Хизингером (1766—1852), позволили Берцелиусу сначала получить назначение на должность ассистента медицинского факультета в Стокгольме (1802), а затем стать профессором медицины и фармации (1807). Некоторое время он преподавал химию в Военной академии в Стокгольме. После реорганизации Медико-хирургического института Берцелиус с 1815 г. был назначен на штатную должность на кафедре химии, и хотя его лаборатория была скромной, здесь он выполнил большую часть исследований, которые принесли ему мировую славу.

В 1808 г. Берцелиус стал членом Академии наук в Стокгольме, а в 1818 г. — ее непререкаемым секретарем. Оставил кафедру в 1832 г. (преемником Берцелиуса был его ученик Карл Густа в Мосандер (1797—1858), исследователь редких земель, открывший в 1839 г. лантан, а в 1843 г. эрбий и тербий), чтобы заниматься специальной составлением учебников и обзоров успехов химии — деятельностью, которая весьма способствовала распространению этой науки. Берцелиус получил много знаков отличия (в 1835 г. ему был присвоен титул барона) и на протяжении почти всей первой половины XIX в. являлся как бы патриархом химии.

В Берцелиусе рано проявилась страсть к литературной деятельности: в 1808—1818 гг. он опубликовал «Учебник химии» в трех томах, который широко разошелся и выдержал пять изданий: два первых появились на шведском языке, остальные — на немецком. Перевод на немецкий был выполнен его учеником Вёлером. Третье издание в четырех томах вышло в 1833—1835 гг., четвертое — в 1835—1841 гг. и пятое (в пяти томах) — в 1843—1848 гг. Этот учебник был переведен почти на все языки.

С 1821 г. Берцелиус составлял также ежегодные, в большинстве своем критические, обзоры исследований, опубликованных в различных странах. Его «Обзоры успехов физики и химии» (всего 27 томов) составляли главный источник информации в тот период и также переводились на другие языки⁹⁷.

Критика в «Обзорах» Берцелиуса была иногда резкой, и он не всегда оставался верен тому, как он писал однажды (3 апреля 1838 г.) Либиху⁹⁸, что «при обсуждении вопросов науки не должно быть ни врагов, ни друзей. Если вы боретесь против того, что считаете ошибочным, не обращайтесь на личность ошибающегося. Мнения людей — это не сами люди, и мы можем отвергать мнения, не имея основания для нападок на тех, кто их высказал. Можно позволить своему перу быть резким, только когда очевиден плагиат; но даже и в этом случае надо поступать с возможно большей вежливостью, чтобы обвинения обнаруживали минимум чувств, потому что у умного читателя тотчас возникает мысль: *audiat et altera pars* (пусть будет выслушана и другая сторона). Пристрастие бросает подозрение на того, кто его проявляет». Однако, высказывая

свои суждения о работах Лорана и Жерара, Берцелиус забывал об этих мудрых правилах.

Берцелиус был обаятелен в отношении к своим сотрудникам, и у него было очень много учеников. Кроме уже упомянутых Хизингера, Мосандера, Митчерлиха, Х. Г. Гмелина, Вёлера и Плантамурра, должны быть еще названы Генрих Розе (1795—1864) и его брат Густав Розе (1798—1873), Густав Магнус (1802—1870), Иммануил Ротхофф (1788—1832), Юхан Август Арфедсон (1792—1841), Нильс Габриель Сефстрём (1787—1845), Питер Лагерхельм (1787—1856), Питер Шёнберг (1784—1822), которые известны важными исследованиями в различных областях химии, а Сефстрём — главным образом в геохимии.

Нелегко дать полный обзор поистине исполинской деятельности Берцелиуса⁹⁹. Он сделал вклад в развитие атомного учения классическими исследованиями закона кратных отношений и атомных весов и, кроме того, электрохимической теорией, основанной на дуалистической системе представления химических соединений, которая, хотя продержалась только несколько десятилетий, сыграла важную роль и стимулировала проведение обширных исследований; об этой системе будет сказано ниже.

Неорганическая химия обязана Берцелиусу открытием многих элементов: церия (1803 г., одновременно с Клапротом), селена (1817), кремния (1824), циркония (1824), тантала (1825)¹⁰⁰ и ванадия (1830).

Органическую химию Берцелиус обогатил сведениями о кислотах и о явлениях изомерии. Не менее важен его вклад в химический качественный и количественный анализ, в минералогическую химию и т. д.

10. ГИПОТЕЗА О ЕДИНСТВЕ МАТЕРИИ И ПРОБЛЕМА АТОМНЫХ ВЕСОВ

Система атомных весов, созданная огромными усилиями Берцелиуса, была далеко не удовлетворительна, и поэтому химики скоро почувствовали большую потребность в единой теории, лишенной противоречий и способной объяснить многочисленные фактические данные. В тот самый период, когда Берцелиус вел свои многочисленные исследования, о которых говорилось выше, была выдвинута гипотеза о единстве материи, привлекавшая внимание химиков, особенно группу исследователей, занимавшихся проблемой атомных весов и не удовлетворенных решением ее, предложенным Берцелиусом. Идея об изначальном единстве материи не была нова, поскольку ее формулировали, правда в метафизическом смысле, почти все натурфилософы древности и вновь возродили атомисты XVII в., включая самого Бойля. На этот раз внимание химиков привлекло анонимное сообщение, автором которого, как потом выяснилось, был доктор Праут. Последний в двух статьях, обсуждая отношения между атомными весами и плотностями газов, выдвинул гипотезу, согласно которой атомные веса элементов могут быть выражены целыми числами, если в соответствии с предложением Дальтона они отнесены к атомному весу водорода, принятому за 1. Если атомные веса элементов кратны атомному весу водорода, то отсюда следует, что из этого самого легкого элемента путем конденсации могли возникнуть все остальные¹⁰¹.

Уильям Праут (1786—1850). Лондонский врач и химик; он провел также несколько исследований в области органической химии: изучал состав мочевины (1824) и мурексида, открыл урамил (5-аминобарбитуровая кислота). Хотя по оценке историков химии, Праут не приобрел славы хорошего экспериментатора, упомянутые исследования отводят ему почетное место в истории науки

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

Праут опубликовал свою гипотезу в «Летописях философии»¹⁰², и она была с энтузиазмом встречена Томсоном, популяризатором теории Дальтона; в то же время Берцелиус, часто получавший в своих исследованиях дробные атомные веса, выступил против нее. Однако многие химики, которые между 1830 и 1860 гг. занимались определением атомных весов, принимали гипотезу Праута без возражений и пытались доказать ее справедливость экспериментально. Из этих химиков заслуживают специального упоминания Л. Гмелин, Дюма, Мариньяк, Эрдман, Маршан, Стас.

Леопольд Гмелин (1788—1853). Был профессором химии в Гейдельберге. Гмелин получил известность не только благодаря своим интересным исследованиям цианидов (в 1822 г. им был открыт феррицианид калия) и работам в области аналитической химии, но также и благодаря созданию школы так называемых *эквивалентистов*. Из его учеников следует упомянуть Вёлера и Вилля. Оказал большое влияние на современников своим «Учебником теоретической химии»¹⁰³ (1817), который, выдержав много изданий, стал классическим справочником для исследователей в области неорганической химии. После смерти Гмелина этот труд переиздавался К. Краутом (1829—1912), С. М. Иергенсеном (1837—1914)¹⁰⁴, К. Фридхеймом и Ф. Петерсом. При содействии «Немецкого химического общества» с 1924 г. публикуется 8-е издание, которое представляет собой наиболее полное собрание до сих пор появившихся данных в области неорганической химии. Это издание курировал Р. И. Мейер; [оно еще не закончено].

В издании 1827 г. соединительные веса элементов выражены целыми числами в соответствии с выводами из гипотезы Праута. В своем очерке «Исторические заметки и соображения о применении атомной теории в химии» Канниццаро следующим образом оценивает «систему эквивалентов», предложенную Гмелином: «Система атомных весов, принятая Гмелином, ... в основных своих чертах совпадает с системой Дальтона, Томсона, Уолластона, Праута, т. е. она отличается от системы Берцелиуса и Реньо лишь тем, что в этой системе те количества водорода, хлора, брома, йода, фтора, азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, калия, натрия, лития, серебра, которые в системе Берцелиуса отвечают двум атомам, рассматриваются как единичные атомы. Оставляя атом кислорода в качестве единицы, получим, что в системе Гмелина атомные веса вышеупомянутых элементов вдвое больше приведенных в таблице Берцелиуса и Реньо; но атомные веса (называемые также *молекулярными*) соединений, как я уже заметил, не отличаются друг от друга в обеих системах, потому что различие между ними состоит только в том, что в одной в качестве отдельного элементарного атома рассматривается то же самое количество, которое во второй системе рассматривается как два атома, объединенных вместе. Если бы в качестве единицы атомного веса в той и другой таблице принимался вес атома водорода, то, поскольку в системе Гмелина атомный вес водорода вдвое больше принятого Берцелиусом, все атомные веса элементов, будучи отнесены к удвоенной единице, выражались бы числами вдвое меньшими, чем у Берцелиуса, за исключением атомных весов хлора, брома, йода, фтора, азота, фосфора, мышьяка, серебра, калия, натрия, лития, выраженных теми же числами, как и у Берцелиуса, но имеющими, однако, удвоенное значение, так как была удвоена единица, к которой они относятся»¹⁰⁵.

Из только что цитированного очерка Канниццаро заимствована приводимая табл. 4, в которой указаны атомные веса некоторых элементов, согласно Берцелиусу — Реньо и согласно Гмелину.

Не все величины, включенные в систему Берцелиуса — Реньо, соответствуют величинам, приведенным Берцелиусом в 1826 г. (см. стр. 195);

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

некоторые из этих величин были уменьшены вдвое Реньо на основании главным образом данных по атомным теплоемкостям. О работах Реньо будет сказано ниже.

Ранее уже говорилось (см. стр. 187) об определении атомных весов Дюма в 1826 г. и о его попытке разработать молекулярную теорию, следуя Амперу. Дюма не оставил этих исследований. В статье, опубликованной в 1832 г.¹⁰⁶, речь идет о плотности паров серы, фосфора и мышьяка, однако полученные результаты приводят в замешательство; так, для серы была получена плотность втрое больше вычисленной. В течение нескольких лет Дюма относился скептически к значениям, которые получались в соответствии с атомистической теорией¹⁰⁷, и отдавал предпочтение пропорциональным числам. Экспериментальное исследование должно было примирить его, впрочем, не столько с атомистической теорией, сколько с гипотезой Праута. После того как в одной работе, выполненной совместно со Стасом¹⁰⁸, было установлено, что значение атомного веса углерода 12,26, принятое Берцелиусом, должно быть исправлено на 12,0,

ТАБЛИЦА 4

Элементы	Символ	Атомный вес в системе Берцелиуса - Реньо		Атомный вес в системе Гмелина	
		O = 100	H = 1	O = 100	H = 1
Серебро	Ag	675	108	1350	103
Мышьяк	As	468,75	75	937,5	75
Азот	N	87,5	14	175	14
Барий	Ba	856,25	137	856,25	68,5
Кальций	Ca	250	40	250	20
Углерод	C	75	12	75	6
Хлор	Cl	221,875	35,5	443,75	35,5
Железо	Fe	350	56	350	28
Фосфор	P	193,75	31	387,5	31
Водород	H	6,25	1	12,5	1
Литий	Li	43,75	7	87,5	7
Магний	Mg	150	24	150	12
Ртуть	Hg	1250	200	1250	100
Кислород	O	100	16	100	8
Калий	K	244,375	39,1	488,75	39,1
Медь	Cu	396,25	63,5	396,25	31,7
Кремний	Si	175	28	175	14
Натрий	Na	143,75	23	287,5	23
Сера	S	200	32	200	16
Цинк	Zn	407,5	65,2	408,5	32,6

т. е. должно быть выражено целым числом, Дюма и Стас тотчас же с энтузиазмом примкнули к гипотезе Праута¹⁰⁹.

Привлекательность гипотезы Праута в первое время усилили также и работы по атомным весам, выполненные Мариньяком; то же можно сказать и о работах Эрмана и Маршана. Однако классические исследования Стаса, в особенности относящиеся к определению атомного веса хлора, в конце концов превратили в скептиков даже самых больших энтузиастов этой гипотезы. Таким образом, гипотеза была дискредитирована на всю вторую половину XIX в.¹¹⁰ и только в последние десятилетия в связи с развитием электронного учения о веществе, как уже сказано, она предстала в новом свете.

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817—1894). Был профессором химии в Женеве ¹¹¹; кроме исследований атомных весов и соединительной способности элементов, ему принадлежит заслуга изучения озона, вольфрамовой кислоты, производных нафталина и т. д., а также открытие иттербия (1878).

Отто Линне Эрдман (1804—1865). Был профессором в Лейпциге. Развил большую деятельность как популяризатор; написал «Учебник химии», «Основы товароведения», «Об изучении химии» и провел многочисленные исследования по неорганической, органической и технической химии.

Жан Сервэ Стас (1813—1891). Был профессором Военной академии в Брюсселе, особенно известен большой серией определений атомных весов; им усовершенствованы многие аналитические методы. Эти исследования, так же как исследования Мариньяка и последующие работы Т. У. Ричардса (1868—1928) ¹¹², справедливо считаются классическими. Стас собрал свои исследования атомных весов в двух томах под заглавием «Исследования отношений атомных весов» (1860). Напомним также о его «Новых исследованиях законов химических пропорций». В 1894 г. было напечатано в Брюсселе «Полное собрание сочинений» Стаса ¹¹³.

11. ПОПЫТКИ РЕФОРМЫ АТОМНЫХ ВЕСОВ

Два молодых французских химика, Жерар и Лоран, о чьих работах сказано ниже, внесли важный вклад в решение проблемы атомных весов, который вошел в фонд науки, и тем много способствовали разработке систематики атомов, выполненной Канниццаро. В первой статье Жерар ¹¹⁴ всесторонне критикует систему эквивалентов Гмелина, делая очевидной ее необоснованность. Жерар исходит из предположения, что эквиваленты Гмелина отвечают в некоторых случаях удвоенному объему газа (или же 4 вместо 2 объемов, имея в виду, что вода образована из 2 объемов водорода и занимает 2 объема), на основании чего считает необходимым изменить атомные веса некоторых элементов, сведя их к значениям, принятым Берцелиусом; так, Жерар приводит следующие значения:

O = 100	или 16;
H = 6,25	» 1;
C = 75	» 12;
N = 88	» 14;
S = 200	» 32.

Однако в отличие от Берцелиуса Жерар уменьшает вдвое формулы некоторых соединений, например H_2Cl_2 , N_2H_6 и т. д., с тем чтобы они соответствовали объему паров воды, принятому за 2. Как пришел Жерар к такому решению? Исходя из чисто химических (т. е. основанных на анализе некоторых органических реакций) рассуждений, которые Жерар связал с выводами, совпадающими частично с соображениями Авогадро, Ампера и Годэна. Вюрц ¹¹⁵ писал по этому поводу: «Считая, что молекула воды образована из 2 атомов водорода и 1 атома кислорода, а угольная кислота содержит 1 атом углерода и 2 атома кислорода, он (Жерар) был поражен фактом, обнаруженным им при тщательном изучении реакций органической химии, а именно тем, что ни в одной из этих реакций, если изображать их формулами и уравнениями, предложенными Берцелиусом, не выделяется количества воды и угольной кислоты, отвечающие H_2O и CO_2 , а всегда образуются количества, отвечающие удвоенным формулам H_4O_2 и C_2O_4 и не меньше. Можно заключить, говорит Жерар, что в составлении органических формул вкралась ошибка, потому что странно, что ни одна реакция не приводит к образованию только одной молекулы воды или угольной кислоты. Ошибка эта такова: формулы органических соединений удвоены и их следует разделить на два так же, как следует уменьшить вдвое атомные веса металлов».

Жерар имел в виду целесообразность отнесения формул всех летучих соединений к одному и тому же объему паров, сопоставляя эти соединения с одной и той же величиной.

Идея Жерара приписать металлам (за исключением калия, натрия, лития и серебра) атомные веса, вдвое меньшие, чем у Берцелиуса, противоречила экспериментальным фактам, в особенности законам удельных теплоемкостей и изоморфизма.

К мысли об уменьшении атомных весов металлов вдвое Жерар пришел исходя из предположения, что их окислы по типу сравнимы с водой ¹¹⁶.

Друг Жерара Лоран высказал еще более правильные мысли об атомах, эквивалентах и молекулах. В письме к Жерару от 1 июля 1846 г. Лоран ¹¹⁷ утверждает: «Атомы, объемы и пропорциональные числа считаются синонимами. В самом деле, пропорциональное число есть число, избранное произвольно, и можно подобрать такое число, которое согласуется с атомом или объемом и которое отвечает самому простому символу. Эквивалент — другое дело: это количество простого тела, которое необходимо взять для замещения другого простого тела. Простые тела не являются эквивалентами. Никакое количество кислорода не может быть эквивалентно весовым частям 6 или 12 водорода, 221 или 442 хлора. Итак, имеется одна таблица атомов, объемов или пропорциональных чисел... Эквивалент и атом, таким образом, не синонимы».

Как и Жерар, Лоран обосновывает различие между атомом и молекулой химическими соображениями. В этом отношении интересна его статья «Исследование азотированных соединений» ¹¹⁸, где он утверждает, что во всяком органическом веществе сумма атомов водорода, азота, фосфора, мышьяка, металлов и галогенов должна быть числом четным. Но еще раньше Жерар установил правило, согласно которому сумма атомов водорода и азота в органических соединениях всегда составляет число четное.

«Что мы выражаем нашими формулами? — пишет Лоран ¹¹⁹. — Очевидно, число атомов, входящих в молекулу сложного тела, по отношению к числу атомов, которое входит в другое сложное тело, принятое за основу сравнения. Так, химики не знают, следует ли молекулу хлористоводородной кислоты представить как HCl , H_2Cl_2 или H_4Cl_4 , но они могут смело утверждать, что если молекула азотной кислоты представляет собой $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$, то молекула хлористоводородной кислоты должна быть представлена как H_2Cl_2 , циана — C_2N_2 , цианистоводородной кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$, хлора — Cl_2 и т. д. И все-таки я заявляю, что, если молекулы хлористого и цианистоводородной кислот суть H_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$, молекулы хлора и циана должны быть Cl_4 и C_4N_4 ... Химики настолько привыкли принимать воображаемое за реальное, что они постоянно стремятся объяснить превращения какого-либо тела при помощи тел гипотетических... Для изучения свойств тел следовало бы иметь основу для сравнения, общую меру. Воспользоваться эквивалентами? Но, даже признавая пользу, которую получила наука благодаря их употреблению, следует признать, что эквиваленты часто выбираются произвольно и что эквивалент простого тела определить так же трудно, как и эквивалент какой-нибудь кислоты... Наша цель — найти веса частиц, и можно думать, что мы достигнем ее, если для каждого простого и сложного тела будем находить пропорциональное число, которое если не в любом случае, то по меньшей мере почти во всех случаях согласуется с объемом, формой, удельной теплоемкостью, удельным объемом и т. д. и, кроме того, позволяет нам изображать реакции и формулы всех тел самым простым способом...

Если вместо того, чтобы принять 1 объем для какого-либо тела, 2 или 4 объема для других, как это обычно делается, или же вместо того, чтобы принять, как это делает Жерар, 1 объем для простых тел и 2 объема для сложных, все тела, как простые, так и сложные, будут сопоставлены с 1 объемом, мы получим систему условных знаков более правильную, которая в сочетании с упомянутой идеей позволит нам писать формулы любых тел, не прибегая к дробным числам. Допустим, что каждая молекула простого тела способна к делению по меньшей мере на две части, которые мы назовем атомами, причем молекулы могут делиться только во время соединения, тогда

Кислород	O ₂	200 = 1	объем
Водород	H ₂	12,5 = 1	»
Вода	H ₂ O	112,5 = 1	»
Хлористоводородная кислота	HCl	227,0 = 1	»

Иными словами, каждый знак O, H, Cl отвечает половине объема, или половине молекулы, или 1 атому. Формула любого тела указывает нам на уплотнение... Атом Жерара представляет наименьшее количество простого тела, которое необходимо взять, чтобы *произошло соединение*, и которое в акте соединения делится пополам. Таким образом, Cl может входить в состав соединения, но чтобы получить последнее, надо взять Cl₂». Из статьи Лорана очевидно, что он проводил четкое разграничение между понятиями атома и молекулы и что он пришел к символам элементов, соотносимым с 1 объемом газа. Еще шаг и идеи Авогадро осветили бы систему атомных весов, но оба французских химика умерли преждевременно и не успели решить эту проблему; разрешить ее в полном объеме предстояло Канныцаро.

12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ И ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Гальванический ток давно уже применялся для разложения различных веществ; выше было упомянуто о разложении воды. Благодаря употреблению гальванического тока Дэви удалось сделать много важных открытий, из которых самые яркие связаны с выделением щелочных металлов.

В 1807 г. Дэви ¹²⁰ опубликовал электрохимическую теорию, основанную на следующих положениях: 1) тела неодинакового рода, способные соединяться химически, приобретают при контакте противоположные электрические заряды; 2) акт химического соединения представляет собой не что иное, как выравнивание электрических зарядов, и он протекает тем быстрее, чем больше разность между противоположными зарядами; 3) если сообщить электричество какому-либо соединению, то составные части соединения восстанавливают свою электрическую полярность и те из них, которые заряжены положительно, передвигаются к отрицательному полюсу, а заряженные отрицательно — к положительному; 4) химическое сродство составных частей связано с их электрической полярностью: чем больше полярность, тем больше и сродство; 5) между химическими и электрическими процессами существует однозначная зависимость и первые всегда связаны со вторыми.

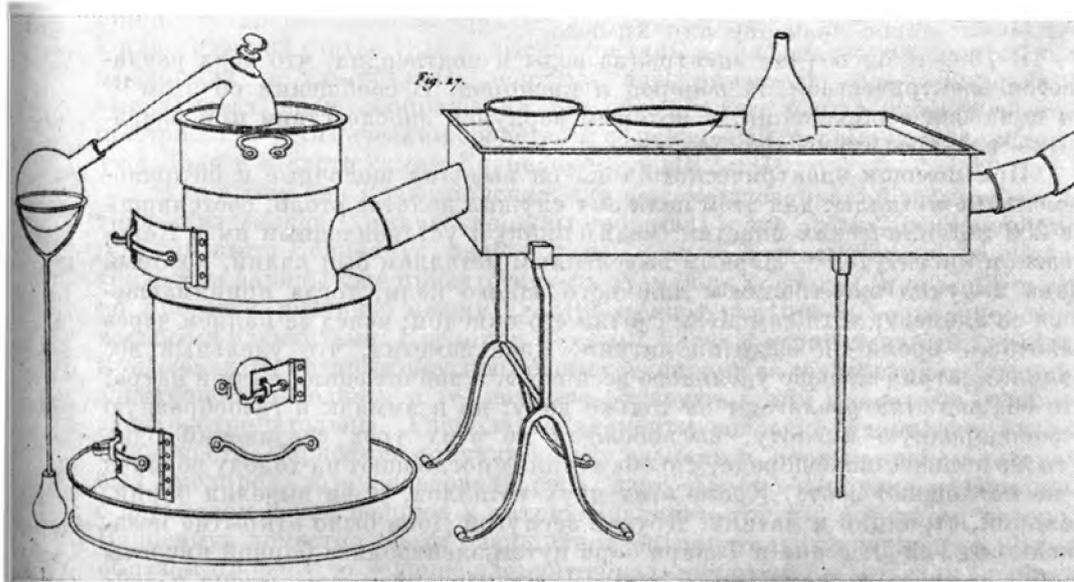
Эта теория, как бы она ни была привлекательна даже сегодня, имела ту слабую сторону, что сводила сродство к проявлению электричества, а в то время состояние химии не было таким, чтобы принять сразу этот

принцип. Но несмотря на это, она сыграла важную роль, потому что не только стимулировала изучение химических явлений, самым тесным образом связанных с явлениями электрическими — что привело много позднее к созданию электрохимии (на количественной основе), — но помогла обнаружить глубокую взаимосвязь между физикой и химией, причем последняя, как это уже произошло с первой, могла стремиться к той рациональности, которая возникает из тесной связи с математическими науками.

Гемфри Дэви (1778—1829). Родился в Пензансе в бедной семье — его отец был резчиком по дереву. Еще мальчиком Дэви отличался большими способностями; вскоре после смерти отца (1794) поступил учеником к хирургу Борлейзу в Пензансе, у которого познакомился с Давидом Джилбертом, знаменитым английским естествоиспытателем. В доме матери (после смерти мужа вдова Дэви жила на доходы от пансиона) Гемфри Дэви сблизился с сыном Джеймса Уатта и другими, оказавшими ему сильную поддержку при получении в 1789 г. места руководителя лаборатории в Пневматическом институте, основанном Беддосом в Бристолье с целью проверки физиологического и терапевтического действия различных газов. С ущербом для своего здоровья Дэви испытывал действие газов на самом себе и таким способом открыл опьяняющее и обезболивающее действие закиси азота, или «веселящего газа», определил его состав. Своеобразное действие закиси азота на людей доставило молодому Дэви и светский успех ¹²¹. В 1801 г. Дэви был приглашен в Королевский институт, основанный двумя годами ранее графом Румфордом в Лондоне, в качестве профессора химии и руководителя лаборатории; немного позднее Дэви был избран членом Королевского общества, а в 1820 г. он становится его президентом. Затем вследствие ухудшения здоровья Дэви семь лет провел за пределами Англии. В течение этих лет он долго путешествовал по Италии, где познакомился с Вольтой и Морикини. Умер Дэви в Женеве, где написал нечто вроде дневника: «Утешение в путешествии, или последние дни философа» — сочинение, которое свидетельствует о глубоко религиозном духе автора, но лишено философского и научного значения ¹²².

Его брат Джон Дэви ¹²³ (1790—1868) опубликовал «Мемуары о жизни сэра Г. Дэви» (1836) в двух томах и «Собрание сочинений» (1839) в 12 томах. О жизни и деятельности этого великого химика существует много интересных сочинений ¹²⁴.

Печь для химических опытов из французского перевода «Элементов химической философии» Дэви (Париж, 1813).





Гемфри Дэви. Гравюра Уортингтона с портрета работы Лонсдейла.

Научная деятельность Дэви развернулась в первые тринадцать лет XIX в., но и в такое короткое время он успел сделать открытия, имеющие фундаментальное значение для химии.

В 1800 г. он изучал электролиз воды и подтвердил, что вода разлагается электричеством на водород и кислород. В сообщении об этом ¹²⁶ он высказал соображения, к которым вернулся впоследствии при разработке электрохимической теории.

При помощи электрического тока он выделил щелочные и щелочно-земельные металлы; для этой цели ему служил вольтов столб, состоявший из 250 металлических пластин (медь и цинк) и установленный им в Королевском институте ¹²⁶. Первым выделенным металлом был калий, который Дэви получил электролизом влажного едкого кали, тогда принимавшегося за элемент, хотя сам Дэви считал его окислом; вслед за калием через некоторое время он выделил натрий. Дэви заметил, что удельный вес калия и натрия меньше удельного веса воды, а значит едких кали и натра; что оба металла разлагают не только воду, но и аммиак и газообразную сероводородную кислоту, высвобождая из этих трех соединений одно и то же количество водорода; что оба металла поглощают на холоду водород и не поглощают азота. Кроме этих двух металлов, Дэви выделил барий, кальций, стронций и магний. Другой заслугой Дэви было открытие независимо от Гей-Люссака и Тенара бора путем электролиза борной кислоты и обработки ее калием (1807—1808) ¹²⁷. Электролизом кремнезема и дей-

«ствием паров калия на нагретый докрасна кремнезем Дэви не удалось выделить кремния¹²⁸; в 1823 г. другим путем это осуществил Берцелиус.

После открытия щелочных металлов Дэви доказал элементарную природу хлора; «дефлогистированная muriевая кислота» Шееле вошла, таким образом, в число элементов. Дэви сообщил по этому поводу следующее¹²⁹: изучая в 1808 г. действие калия на muriевый газ, он заметил, что при этом, если исключить присутствие воды, никогда не образуется muriевая кислота одновременно с окисленной muriевой кислотой или сухими muriатами¹³⁰. Тот факт, что уголь не действует ни на muriевый газ, ни на окисленный muriевый газ даже при температуре вольтовой дуги, устранил у Дэви всякое сомнение в том, что кислород может присутствовать в этих веществах только как случайная примесь. На том основании, что окисленный muriевый газ не разлагается углем даже при высоких температурах, Дэви предположил, что он представляет собой элемент.

К подобному же заключению, хотя и в менее определенной форме, пришли Гей-Люссак и Тенар, работавшие в том же направлении¹³¹.

Ранее упоминалось (примеч. 42), что Дэви, получив образец иода от Клемана, принялся за исследование этого вещества, которое считалось соединением. В одном сообщении, опубликованном в 1814 г., Дэви признал, как и Гей-Люссак, элементарную природу иода¹³², однако французский химик распространил исследования и на многочисленные производные этого элемента. Дэви занимался также и проблемой атомных весов, проявляя, однако, большую сдержанность относительно теории Дальтона. Дэви принадлежат различные работы обобщающего характера; из этих работ особенно хорошо характеризуют его как выдающегося исследователя «Элементы химической философии».

Занимался Дэви и вопросами прикладной химии, ему принадлежит изобретение безопасной (относительно «рудничного газа») лампы для угольных шахт¹³³.

Электрохимическая теория Берцелиуса, которая привела его к созданию дуалистической системы изображения формул химических соединений (неточно называемой «дуалистической теорией»), была изложена им в классической статье 1818 г. «Исследования в области теории химических пропорций и химического действия электричества». Здесь Берцелиус высказывает свои соображения об отношениях между электрической полярностью и химическим сродством, со всей очевидностью установленные уже Дэви и отчасти самим Берцелиусом в 1812 г.¹³⁴

В то время как Дэви допускал, что в атомах соединений есть два электрических заряда (химические силы сродства) и что атомы электризуются при контакте, Берцелиус, наоборот, исходил из предположения, что электрические заряды уже присутствуют в атомах до контакта, и поэтому можно провести различие между электроотрицательными и электроположительными элементами. Кислород — самый электроотрицательный элемент, и те элементы, которые образуют с ним соединения со свойствами оснований, электроположительны, а те, которые образуют с ним кислотные окислы, электроотрицательны. Располагая элементы согласно их электрической полярности, Берцелиус получил шкалу элементов, первым членом которой был кислород, затем следовали сера, азот, фосфор и другие металлоиды с переходом через водород к натрию, калию и другим металлам; углерод Берцелиус поместил среди очень электроотрицательных элементов. Таким образом произошло деление элементов на *металлоиды* и *металлы*, которое

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

вопреки традиции «новой школы» (Гитон де Морво) было принято Тенаром в его «Курсе элементарной химии» (1813—1816).

Электрохимический ряд Берцелиуса

Электроотрицательные элементы в нисходящем порядке	Переходный элемент	Электроположительные элементы в восходящем порядке	
Кислород Сера Азот и его нитро- радикал Радикал муриевой кис- лоты Радикал фтористоводо- родной кислоты Фосфор Селен Мышьяк Молибден Хром Вольфрам Бор Углерод Сурьма Теллур Тантал Кремний Осмий	Водород	Золото Иридий Родий Платина Палладий Ртуть Серебро Медь Никель Кобальт Висмут Олово Цирконий Свинец Церий Уран Железо Кадмий	Цинк Марганец Алюминий Иттрий Бериллий Магний Кальций Стронций Барий Калий

Электрическая полярность элементов не исчезает при образовании сложных веществ, потому что в них сохраняется свободным избыток заряда, который не может быть нейтрализован в процессе соединения. Химическое соединение происходит путем объединения атомов с противоположными зарядами, но уже ряд элементов, установленный Берцелиусом, содержит некоторые противоречия. Два самых электроотрицательных элемента, как видно из сказанного, — это кислород и сера, но факты свидетельствуют о том, что они имеют большое сродство друг к другу. Для объяснения этого противоречия Берцелиус предположил, что каждый атом обладает двумя противоположно заряженными полюсами; когда преобладает один из них, атом становится специфически *униполярным*, и интенсивность электрической поляризации, изменяющейся с температурой, и есть то, что называют химическим сродством. Соединение серы с кислородом происходит, согласно Берцелиусу, «потому что [положительный] полюс серы нейтрализует некоторое количество отрицательного электричества доминирующего полюса кислорода» — предположение, которое, очевидно, не может служить объяснением. В этой же статье Берцелиус отмечает аналогию между вспышками при электрических разрядах и при химических реакциях. Берцелиус утверждает, что «при каждом химическом соединении происходит нейтрализация электричества противоположных знаков и что эта нейтрализация сопровождается образованием пламени тем же самым путем, как и при разряде Лейденской банки, электрического столба и т. д.; единственная разница состоит в том, что эти разряды не сопровождаются образованием химических соединений».

От аналогии двух явлений Берцелиус должен был прийти к предположению об аналогии и внутренних причин, вызывающих эти явления,

и затем попытаться выяснить, не может ли причина появления пламени в обоих рядах явлений состоять в соединении двух противоположных электрических зарядов.

Явления электролиза, согласно Берцелиусу, объясняются тем, что при прохождении электрического тока атомы восстанавливают полярность, которой они обладали до вступления в соединение, а отсюда и возникает их миграция к полюсу с противоположным электрическим зарядом.

Если бы Берцелиус ограничился изложением такой электрохимической теории, он только в какой-то степени дополнил бы предшествовавшую теорию Дэви. Поскольку тогда не были известны вытекающие из закона Фарадея количественные отношения между током и электролитическим разложением, теория имела бы ограниченное значение, тем более что она давала поводы для возражений. Но цель Берцелиуса состояла в том, чтобы объяснить на основе одной, более общей концепции состав различных соединений, главным образом неорганических, которые тогда были лучше всего изучены; иными словами, эта цель состояла в том, чтобы найти отправной пункт для суждения о *конституции* соединений. Попытка установить *рациональные* формулы химических соединений привела Берцелиуса к созданию так называемой дуалистической системы и в то же время к усовершенствованию химической номенклатуры, разработанной французской школой. Уже ранее (1814) он видоизменил символы и формулы для изображения элементов и соединений и добавил *индексы*, которые позволили представлять химические реакции посредством *уравнений*; но эта формальная сторона его проницательной идеи не приобрела бы большого значения, если бы не были известны рациональные формулы соединений ¹³⁵.

Дуалистическая система, разработанная Берцелиусом, предполагает, что каждое соединение состоит из двух частей, имеющих различную электрическую полярность. Так, по два заряда имеют угольная кислота $\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{O}}_2$, серная кислота $\overset{+}{\text{S}}\overset{-}{\text{O}}_3$, окись кальция $\overset{+}{\text{Ca}}\overset{-}{\text{O}}$ и т. д.

«Сульфат натрия,— утверждал Берцелиус в статье «Исследования...», — это соединение не серы, кислорода и натрия, а серной кислоты и натра ¹³⁶, которые впоследствии могут, каждый, разделиться на два элемента — один электроположительный и другой электроотрицательный».

Таким образом, сульфат натрия имеет формулу $\overset{+}{\text{NaO}} \cdot \overset{-}{\text{SO}}_3$, сульфат бария — $\overset{+}{\text{BaO}} \cdot \overset{-}{\text{SO}}_3$, карбонат кальция — $\overset{+}{\text{CaO}} \cdot \overset{-}{\text{CO}}_2$ и т. д. Что касается кислот, Берцелиус в то время не только принимал теорию Лавуазье, согласно которой все кислоты содержат кислород, но и проводил различие между кислотами безводными и водными, так же как отличал металлические безводные окислы от водных. Согласно Берцелиусу, в водных кислотах вода имеет слабо электроположительную функцию, таким образом, водную серную кислоту следует изображать формулой $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, в то время как в водных окислах металлов вода слабо электроотрицательна, как, например, в $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Формулы комплексных солей, подобных квасцам, тогда называвшихся двойными, изображались также с дуалистической точки зрения, в предположении, что, например, в калиевых квасцах сульфат калия представляет положительную составную часть, сульфат алюминия — отрицательную составную часть.

Этих кратких сведений достаточно для того, чтобы дать представление о том, сколь важным для своего времени было дуалистическое учение. Оно было довольно простым для неорганических соединений, но в применении к органическим соединениям возникали трудности, потому что почти

все органические вещества образуются из сложных окислов и радикалов. Между тем законы должны были быть одними и теми же как для неорганической, так и для органической химии.

В системе Берцелиуса положительные соединения разделялись в соответствии с количеством кислорода на протоокислы (закиси), окислы и перокислы (перекиси), соединения хлора разделялись на протохлориды, хлориды и перхлориды, а название солей, содержащих кислород, составлялось из названия кислоты, поставленного на первом месте, и основания, например сульфат окиси калия, кальция, меди и т. д. В некоторых случаях химическая символика Берцелиуса оказывалась не столь простой, как, например, в случае, когда он указывал число атомов кислорода точками (Ca для CaO), а серы — штрихами (Fe для FeS₂)¹³⁷. Такая система обозначений некоторое время применялась минералогами, тогда как химики вскоре приняли обозначение элементов при помощи символов, снабженных индексами, и именно этот способ сохранился до сих пор.

Дуалистическая система, однако, имела слабую сторону: допускалось, что все кислоты содержат кислород, как это постулировал Лавуазье. Ранее было уже сказано, что Дэви, Гей-Люссак и Тенар доказали тщательными экспериментальными исследованиями, что хлор и иод — элементы, а не окисленные радикалы, что щелочные металлы представляют собой также элементы и что в хлористо- и иодистоводородной кислотах нет кислорода; проведенными Гей-Люссаком исследованиями циана и цианидов было доказано, что цианистоводородная кислота также не содержит кислорода, а через некоторое время стало известно, что в серо- и теллурической кислоте также нет кислорода. Все эти кислоты Гей-Люссак назвал *водородными кислотами*, однако Берцелиус¹³⁸ только в 1825 г. отказался от представления о том, что все кислоты содержат кислород, и стал отличать *галогидные соли*, которые получаются в результате соединения металлов с галогенами, от *амфидных солей*, содержащих кислород. Это было триумфом идей Дэви¹³⁹, по мнению которого основной составной частью кислот является водород, а не кислород. Подтверждению этого взгляда способствовали выполненные Дюлонгом¹⁴⁰ исследования щавелевой кислоты и ее солей. Несостоятельность прежней кислородной теории кислот подтвердилась также опытами Джона Фредерика Даниеля (1790—1845), профессора химии в Королевском колледже в Лондоне, который, изучая электролиз солей, заметил, что при прохождении электрического тока через подкисленную воду и растворы солей, например через раствор сульфата калия, на отрицательном полюсе выделяется количество водорода, пропорциональное числу эквивалентов основания, содержащегося в соли¹⁴¹. Вскоре было установлено, что у отрицательного полюса происходит двойное разложение; однако выделение эквивалентного количества водорода не находило своего объяснения. Тогда Дэви предположил, что в сульфате калия положительной составной частью является металл, а отрицательной — радикал SO₄, названный *окисульфидом*. Необходимость прибегнуть к такому представлению о конституции всех солей, хотя и оставляла в силе понятие о двух электрически различных частях и противоположных зарядах, но свидетельствовала, что дуалистическое учение Берцелиуса не только не соответствовало фактам, но даже являлось помехой для дальнейшего развития химии.

Согласно теории Берцелиуса, в состав кислородсодержащих кислот одновременно с окислом какого-либо элемента входит атом воды, а это означает, что все кислоты должны быть одноосновны. Но в 1833 г. Грэ-

хем¹⁴², а в 1838 г. Либих¹⁴³ доказали: первый — многоосновность фосфорных кислот, а второй — многоосновность органических кислот, в том числе лимонной и виннокаменной. Эти исследования со всей определенностью выявили недостаточность системы, введенной в науку Берцелиусом. Решительному отказу от дуалистической системы должно было способствовать также развитие органической химии, которая возбуждала большой интерес и в короткий срок превратилась в одно из самых важных направлений в химии. Попытки Берцелиуса защитить свою систему не помешали тому, что около 1840 г. ее предали забвению, потому что наука пользуется теорией, пока она жизненна, и отказывается от нее, когда она становится бесполезной.

В 1834 г. Фарадей нашел, что одно и то же количество тока разлагает различные электролиты, такие, как вода, кислоты, минеральные соли и т. д., с выделением на отрицательном полюсе (*катоде*) эквивалентных количеств водорода и металлов и на положительном полюсе (*аноде*) эквивалентных количеств кислорода. В результате тщательно проведенных исследований Фарадей установил, что количество вещества, *разлагающегося при прохождении электрического тока через электролит, пропорционально количеству электричества.*

Для данного электролита количество разложившегося вещества пропорционально количеству электричества, а количество вещества, разложенное одним и тем же количеством тока, всегда одно и то же и для всех электролитов пропорционально химическим эквивалентам образующихся ионов.

Этот так называемый закон *постоянства электролитических действий* позволяет определять *электрохимические эквиваленты* и при желании даже атомные веса.

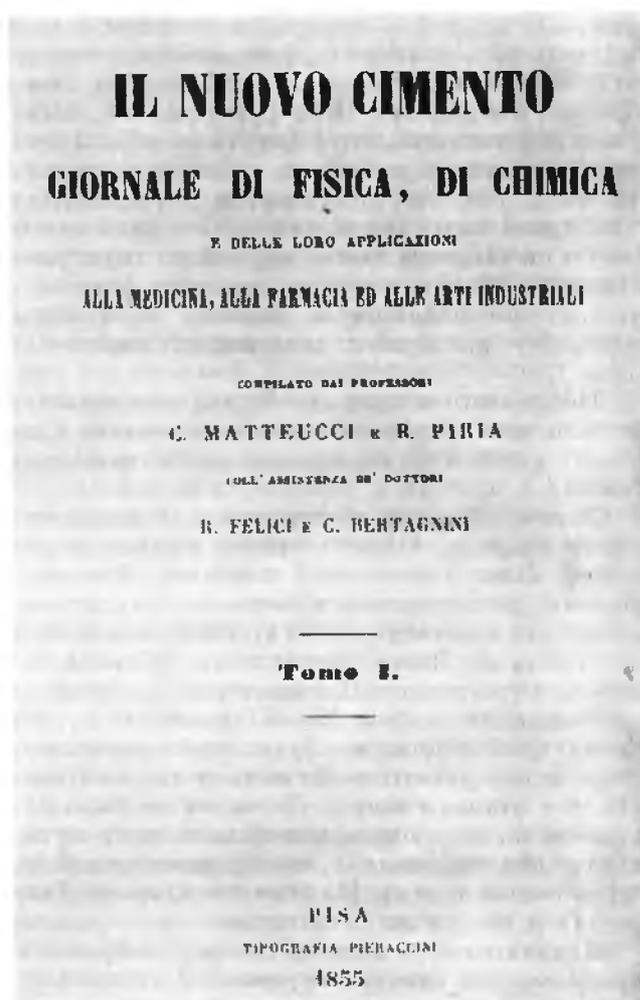
Однако в период, когда этот закон был сформулирован, обстановка не была благоприятной для того, чтобы применить его для определения атомных весов, и одним из главных противников признания его важности для определения атомных весов был сам Берцелиус — автор, как уже было сказано, электрохимической теории, стремившейся установить рациональную конституцию соединений.

М а й к л Ф а р а д е й (1791—1867) — один из самых знаменитых ученых XIX в.¹⁴⁴ Родился в Лондоне. Несмотря на простое происхождение, ему удалось подняться до самых вершин в преподавании и научных исследованиях. Принятый в лабораторию Дэви в Королевском институте сначала в качестве ученика, а затем ассистента, Фарадей в 1828 г. стал ее руководителем и продолжал оставаться им до самой смерти. Большинство его исследований и открытий относятся к области физики (электричество, магнетизм, сжижение газов), но они оставили глубокий след также и в химии. Благодаря открытию рассмотренного выше закона и другим работам по электролизу Фарадей заложил основы электрохимии, для которой он разработал терминологию, сохранившуюся до сегодняшнего дня.

Изучение состава масляного газа (применявшегося в качестве светильного газа) привело Фарадея к открытию бензола (1825). Кроме этих важных результатов, Фарадею принадлежит также открытие гексахлорида углерода (гексахлорэтана), который был получен им при действии хлора на хлористый этилен (1821).

13. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ

В 1840 г. в результате многочисленных экспериментальных наблюдений Гесс¹⁴⁵ сформулировал правило, что *при химическом процессе выделяется всегда одно и то же количество тепла вне зависимости от того,*



Титульный лист первого тома «Нового естествоиспытателя» Маттеуччи и Пириа (Пиза, 1855).

Пириа, который в 1855 г. перешел из Пизанского в Туринский университет, должно быть, обсуждал со своим учеником систему Жерара и связанные с нею вопросы, как можно предположить по отрывку из одной лекции Пириа по курсу органической химии, опубликованной в 1857 г. под заглавием «Простые тела в свободном состоянии состоят из двухатомных молекул, при взаимодействии не соединяются, а взаимно разлагаются»¹⁴⁸. Здесь Пириа воспроизводит представления, изложенные в первой статье Авогадро, но не называет по имени пьемонтского физика, умершего годом раньше и даже преподававшего в том же самом университете! Публикация снабжена следующим примечанием Маттеуччи¹⁴⁹: «Не испрашивая разрешения у нашего друга и коллеги, помещаем этот отрывок из его лекции из-за новизны и одновременно важности темы, которая, как нам кажется, обсуждается с большой ясностью и силой доводов». Строго говоря, в соображениях Пириа не было ничего оригинального, потому что они воспроизводили представление о двухатомной конституции молекул, развитое, как уже сказано, Авогадро примерно сорока годами ранее. «До сих пор принималось,— пишет Пириа,— что хлор, бром, иод, фтор, с одной сто-

роны, а с другой — водород и металлы в свободном состоянии состоят из одного только атома и обозначаются символами Cl, Br, I, F, H, M и что, когда эти тела реагируют друг с другом, они путем прямого сочетания образуют соединения HCl, HBr, HI, HF, MCl, MBr и т. д. Я, надеюсь, сумею вам показать, что формулы подобных элементов в свободном состоянии представляют молекулу, состоящую из двух атомов, и что элементарные тела, как это принимается в теории Лавуазье, еще не получены в свободном состоянии и, может быть, даже и не будут получены в будущем. Как бы ни казалось вам на первый взгляд странным такое предположение, я надеюсь убедить вас, что это лишь формулировка общего закона, уже туманно высказанного и раньше, но в последние годы получившего поддержку различных знаменитых химиков и главным образом Жерара».

После этого вступления Пириа доказывает, что молекулы хлора и других галогенов, водорода, азота двухатомны, и, так же как Авогадро, высказывает ясное предположение, что молекулы металлов также двухатомны.

Таким образом, обстановка для проведения реформы Канниццаро вполне назрела. Однако, чтобы прийти к его «закону атомов», необходимо было согласовать гипотезу Авогадро с экспериментальными данными, накопившимися почти за пятидесятилетие. Мысль Канниццаро проследила все стадии новой атомной теории от Дальтона, Авогадро, Ампера, Годэна до Дюма, Берцелиуса, Жерара и Юрана. «Не надо удивляться, — утверждает Канниццаро¹⁵⁰, — этой необходимости в гипотезе для понимания законов. Часто бывает, что ум, усваивающий новую науку, должен пройти через все фазы, через которые прошла сама наука в своем историческом развитии». От пытливого ума Канниццаро не могло ускользнуть, что атомная теория Дальтона не была пригодна для последующего развития по исключительно химическому пути, основанному на стехиометрических отношениях, выведенных из наблюдений Венцеля, Рихтера, Уолластона и других. На этом пути, кроме Дальтона и Жерара, потерпел неудачу и колосс из Стокгольма.

Канниццаро основывал свои соображения на теории Авогадро. «Краеугольный камень современной атомной теории, — пишет он, излагая полную систему своих взглядов¹⁵¹, — составляет теория Авогадро и Ампера, Крёнига... и Клаузиуса относительно конституции совершенных газов, а именно что в равных объемах и при одинаковых температуре и давлении они содержат одинаковое число молекул, какова бы ни была их природа и их вес. Эта теория представляет самый логичный исходный пункт для разъяснения основных идей о молекулах и атомах и для доказательства существования последних. Если у кого-нибудь из вас... еще сохраняется какое-либо сомнение в надежности этого основания, я приглашаю его не столько проверить математические доказательства конституции газов и познакомиться с проводимым в Германии обсуждением их строгости, сколько проследить за историей химии. При этом сразу бросается в глаза следующий факт: вначале казалось, что физические факты были в несогласии с гипотезой Авогадро и Ампера, так что она была оставлена в стороне и очень скоро забыта; но затем химии самой логикой их исследований и в результате спонтанной эволюции науки, незаметно для них, были подведены к той же теории. Действительно, приняв за объемную единицу объем четвертой части молекулярного веса кислорода, через несколько лет работы они увидели, что большая часть относительно хорошо установленных весов химических молекул соответствует четырем объемам. Замеча-

тельные опыты Уильямсона по этерификации, за которыми тотчас последовали опыты Жерара над ангидридами, а позже опыты Франкланда и Вюрца над радикалами, и выводы, сделанные на основе этих экспериментов, заставили испариться самые важные исключения из правила о равенстве объемов химических молекул. Все же Жерар не захотел рассматривать это правило как неизменный принцип, как «молекулярную истину»; более того, он полагал, что это правило может применяться только к аналогичным соединениям. Он остановился, таким образом, на полпути в применении теории Авогадро и сделал это по двум причинам: одна была связана с предубеждением, с приписыванием всем окислам металлов и их хлоридам конституции, подобной конституции воды и хлористоводородной кислоты, и всем простым телам — конституции, аналогичной молекуле водорода; другая причина связана с аномалией, которую представляли плотности паров аммонийных солей, пятихлористого фосфора и серной кислоты. Но очень скоро, основываясь на удельных теплоемкостях, изоморфизме и химических аналогиях, химики освободились от предубеждения, что все окислы металлов обладают одинаковым строением, и пришли к системе атомных весов и формул соединений, которые согласуются с правилом о равенстве объемов, занимаемых одним и тем же числом молекул в газообразном состоянии, когда это правило могло быть применено. С другой стороны, как только Девиль сделал очевидным факт разложения и обратного соединения определенных веществ в газообразном состоянии, возникла догадка, что аномальная плотность некоторых паров зависит от того, что взвешивались не индивидуальные вещества, а смеси продуктов их полного или почти полного разложения. Последующие опыты подтвердили эту догадку. В то же самое время физики, рассматривая конституцию газов под новым углом зрения, пришли независимо от соображений химиков к тому же предположению о равенстве числа молекул в равных объемах совершенных газов, как это уже сделали Авогадро и Ампер, применяя другой способ истолкования физических фактов. Кто не увидит в этом длительном и неосознанном кружении науки вокруг и в направлении поставленной цели решительного доказательства в пользу теории Авогадро и Ампера? Теория, к которой пришли, отправляясь от различных и даже противоположных пунктов, теория, которая позволила предвидеть немало фактов, подтвержденных опытом, должна быть чем-то большим, чем простой научной выдумкой. Она должна быть или самой истиной или ее отображением при помощи средств, которые выступают посредником между нашим разумом и действительностью».

Проследить за историей разработки учения Канниццаро можно по тексту его «Очерка». Пытливому уму ученого казалось очевидным, что прогресс химии и физики подтвердил гипотезу Авогадро об аналогии конституции различных тел в газообразном состоянии, и Канниццаро показал это неопровержимо, рассматривая химические теории в историческом плане.

Ранее было отмечено, что Берцелиус в противоположность гипотезе Авогадро выдвинул положение, согласно которому *одинаковые объемы простых тел в газообразном состоянии содержат одинаковое число атомов*. Чтобы согласовать этот свой взгляд с экспериментальными фактами, Берцелиус произвольно принял, что только простые тела, являющиеся постоянными газами, удовлетворяют его предположению.

Канниццаро показал, как защищаемая Жераром идея о том, что все молекулы простых тел делятся при реакции соединения, привела этого французского химика к ошибочному предположению, что даже молекулы

металлов, подобно водороду, состоят из двух атомов и что соединения металлов принадлежат к тому же типу, что и соединения водорода.

«Эта ошибка,— говорит Канниццаро в том же очерке,— укрепилась, однако, в головах химиков и мешала им открыть среди металлов существование двухатомных ¹⁵² радикалов, совершенно аналогичных органическим радикалам, незадолго до этого открытых Вюрцем».

После такого историко-критического анализа Канниццаро переходит к построению рациональной системы атомных весов, применяя положения молекулярной теории. Он начинает с применения гипотезы Авогадро для определения весов молекул; согласно Авогадро, молекулярные веса пропорциональны плотностям тел в газообразном состоянии. Так как плотности паров выражают веса молекул, все их можно относить к плотности простого газа, избранной в качестве единицы; аналогично тому как поступил Авогадро, Канниццаро принимает вес молекулы водорода равным 2 и дает таблицу сопоставимых молекулярных весов 33 простых и сложных тел, поскольку значения молекулярных весов даны им в одних и тех же единицах. Именно теперь сопоставление различных количеств одного и того же элемента как в молекуле свободного тела, так и в молекулах всех его соединений приводит Канниццаро к выводу, что: *различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целыми кратными одного и того же количества, которое, выступая всегда нераздельно, должно с полным основанием именоваться атомом* ¹⁵³. Это закон атомов, который по своей важности превосходит атомную гипотезу, потому что в формулировке: *различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в одинаковых объемах как свободного тела, так и его соединений, являются целыми кратными одного и того же количества*, он дает строгое толкование фактам и не ссылается ни на какую гипотезу о конституции вещества. В этом законе заключены закон кратных отношений и закон простых отношений между объемами газов. Но Канниццаро был убежден, что сформулированный закон ведет к экспериментальному подтверждению атомной теории, и поэтому считал, что атом любого простого тела «представляет такое его количество, которое входит всегда целиком в равные объемы как свободного тела, так и его соединений. Это количество может быть или равно количеству, содержащемуся в одном объеме свободного тела, или в несколько целых раз меньше его» ¹⁵⁴.

Канниццаро начинает обсуждать состав молекул на примерах хлоридов, бромидов и иодидов; когда эти галогениды летучи, приблизительный вес их молекул можно определить по их плотности в газообразном состоянии, а отсюда можно вывести количество галогена, которое они содержат. Далее, это количество целократно количеству, содержащемуся в галогеноводородных кислотах, иными словами, весу половины молекулы галогена; поэтому не может остаться никакого сомнения относительно атомных весов галогенов и числа атомов, находящихся в молекулах их соединений. «Я продолжаю подчеркивать,— говорит Канниццаро по этому поводу,— что атомные веса водорода, хлора, брома и йода равны весам полумолекул, т. е. им отвечает вес половины объема».

Рассматривая состав молекул двух хлоридов и двух иодидов ртути, Канниццаро опровергнул предположение Жерара о том, что молекула ртути состоит из двух атомов. Хлористая ртуть содержит количество хлора, вдвое меньшее его количества в хлорной ртути, но равное найденному в хлористоводородной кислоте; причем оба хлорида содержат одно и то же количество ртути, выражаемое числом 200. Соответствует ли оно одному

или большему числу атомов ртути? Поскольку прямое определение молекулярного веса ртути можно производить лишь на немногих ее соединениях, Канниццаро основывается на законе удельных теплоемкостей простых и сложных тел и приходит к выводу, что атомный вес ртути равен 200 и этот вес отвечает также весу ее молекулы при весе молекулы водорода, равном 2.

Рассуждая аналогичным образом, Канниццаро показывает, что два хлорида меди имеют формулы CuCl и CuCl_2 , и делает вывод, что атомный вес меди равен 63. Что касается веса молекулы меди, то Канниццаро не мог, как в случае с ртутью, воспользоваться экспериментальными данными и поэтому не сделал определенных выводов. «Аналогия соединений меди и ртути,— пишет он,— побуждает нас думать, что атом меди и есть ее полная молекула. Но не имея прямого доказательства для подтверждения этого, я предпочитаю заявить, что у нас нет средств для выяснения веса молекулы свободной меди, пока не будет определена плотность паров этого тела».

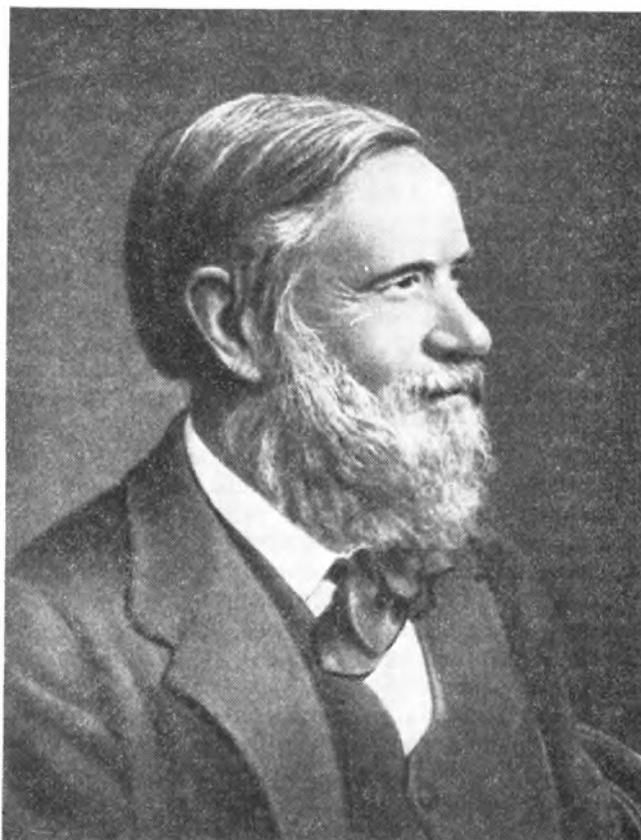
Отметив аналогию галогенидов калия, натрия, лития и серебра с закисью ртути и меди, Канниццаро принял для них формулу MX , где M представляет металл, а X — галоген. Относительно многих других металлов, таких, как кальций, барий, магний, цинк, свинец, олово, железо, марганец и др., Канниццаро доказывает, что они образуют галогениды формулы MX_2 . На основании удельных теплоемкостей элементов он приписывает этим металлам атомные веса, вдвое большие принятых Жераром. Часть «Очерка», в которой обсуждаются атомные веса металлов, сравнимых с двухатомными¹⁵⁵ органическими радикалами, хорошо разработана; заключительные соображения таковы: «1) Все формулы, данные Берцелиусом оксисолям двухатомных металлических радикалов, одинаковы с формулами, мною предложенными как для кислот одноосновных, так и для двухосновных... 2) Все мои формулы также соответствуют формулам Берцелиуса для всех сульфатов и аналогичных солей, если ввести в них изменения, предложенные Реньо, т. е. считать, что количество металла, содержащегося в молекулах сульфатов калия, серебра, закисной ртути и закисной меди, равно двум атомам и, наоборот, количество металла, содержащегося в молекулах сульфатов окисной ртути, окисной меди, свинца, цинка, кальция, бария и др., равно только одному атому. 3) Формулы, мною предложенные для образованных одноосновной кислотой оксисолей калия, натрия, серебра, водорода¹⁵⁶, этила и всех других аналогичных одноатомных радикалов, равны половине формул, предложенных Берцелиусом и видоизмененных Реньо, т. е. каждая молекула этих оксисолей содержит в своем составе половину молекулы безводной кислоты и половину молекулы окисла металла. 4) Формулы Жерара совпадают с предложенными мною для солей калия, натрия, серебра, водорода, метила и всех других одноатомных радикалов, но не для солей цинка, свинца, кальция, бария и других первичных окислов металлов, поскольку Жерар считал необходимым проводить для всех металлов аналогию с водородом, что, как я показал, ошибочно».

Атомная система, изложенная Канниццаро в «Очерке», хотя и была лишена противоречий, которые бросались в глаза в предшествующих теориях, тем не менее не была принята сразу, быть может, вследствие малого распространения за границей «*Nuovo Cimento*»¹⁵⁷; двумя годами позднее на конгрессе, состоявшемся в сентябре 1860 г. в Карлсруэ, Канниццаро снова изложил важнейшие принципы своей реформы. Некоторые ученые, в том числе Кекуле, Менделеев и Лотар Мейер, с энтузиазмом приняли идеи

молодого итальянского химика ^{157a}, в то время как Дюма выступил против этих идей, высказавшись за сохранение атомных весов, установленных Берцелиусом. Протоколы этого конгресса, опубликованные гораздо позднее Аншюцем ¹⁵⁸, на редкость поучительны и дают ясное представление о состоянии химии того времени в связи с проблемой атомных весов. Канницаро после своего устного выступления распространил среди участников конгресса оттиски «Очерка». Мейер впоследствии признался ¹⁵⁹: «Я прочитал «Очерк» еще раз дома и был поражен ясностью, которую это маленькое сочинение внесло в самые важные вопросы. Оно раскрыло мне глаза, устранило сомнения и придало чувство спокойной уверенности. Если спустя несколько лет я смог сам принять участие в разъяснении этого предмета... то этому я обязан в большой степени сочинению Канницаро».

Тот же Мейер в работе «Современные теории химии» (1864) напомнил о реформе Канницаро.

Гребе ¹⁶⁰ утверждает: «Почти все участники конгресса сразу признали, что Авогадро первым предложил гипотезу, которую часто называют гипотезой Ампера». Однако даже после конгресса в Карлсруэ многие химики — и не из второстепенных — продолжали придерживаться представлений Жерара или эквивалентов Гмелина; им казалось, что теория Авогадро не объясняет аномальную плотность паров, которую обнаруживают аммонийные соли, пятихлористый фосфор и различные другие соединения. Между тем эта аномалия была объяснена самим Канницаро примерно за год до публикации «Очерка». Действительно, реферируя заметку А. Сент-Клер Девиля «О диссоциации, или разложении, тел под влиянием тепла» ¹⁶¹, Канницаро ¹⁶² высказал следующие соображения: «Факты, описанные в этой статье, укрепили во мне подозрение, возникшее с некоторых пор, что кое-кто из химиков принимал объемные веса смесей составных частей сложных тел за плотности паров самих этих тел. Так, например, мне кажется довольно вероятным, что при температуре, при которой определяется плотность пара гидрохлорида аммиака (хлористого аммония), это тело распадается на хлористоводородную кислоту и аммиак, которые снова соединяются друг с другом при охлаждении, и что то же самое происходит со всеми другими солями аммиака и летучих кислот. Легкость, с которой все аммиачные соли разлагаются при нагревании на аммиак и кислоту, и описанный в этой статье факт, относящийся к безводному карбонату аммиака, говорят в пользу такого предположения. До сих пор химики отвергали допущение, что аммиак и кислота могут сосуществовать в виде газообразной смеси, не соединяясь друг с другом, но факты, приведенные Девилом, опровергают это предубеждение; если признать, что имеется температура, при которой могут быть устойчивы компоненты диссоциировавшей гидроокиси калия, то можно принять также, что под влиянием высокой температуры могут находиться в контакте летучая кислота и аммиак, не соединяясь друг с другом. Итак, когда определяется плотность пара сложного тела, необходимо доказать, что оно во время наблюдения не распадается на свои составные части с последующим воссоединением при охлаждении. Недостаточно, например, наблюдать, что берется для возгонки аммиачная соль и что она полностью получается снова после окончания наблюдения, надо также доказать, что в то время, когда она существовала в парах, две ее составные части были соединены, а не смешаны. Пока это не доказано, нельзя считать необычайной аномалию, которую представляют эквивалентные объемы аммиачных солей... То же самое подозрение возникает и относительно плотности перхлорида фосфора PCl_5 , эквивалентный объем которого считается равным 8; не неве-



Станислао Канницаро.

роятно, что пар, по плотности которого вычислили вес, представляет смесь хлора и первичного хлорида фосфора, которые... соединяются снова, как только смесь охлаждают... Если эти сомнения, относящиеся к плотности паров некоторых соединений, оправданы, тогда объяснимы и известные аномалии, которые представляют их эквивалентные объемы... Мы ни в коем случае не могли согласиться с объяснением, данным Жераром, а именно, что *имеются молекулы, занимающие 1, 2 и 4 объема, так же как имеются и такие, которые занимают $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ и т. д. объема*».

В 1858 г. Копп ¹⁶³ также предложил аналогичное объяснение аномальной плотности пара, свойственной веществам, подобным хлористому аммию и пятихлористому фосфору. Но экспериментальное доказательство этого столь интересного явления пришло несколькими годами позднее. Так, Пebaль ¹⁶⁴, применяя очень простой прибор, показал, что при переходе хлористого аммония в газообразное состояние образуется смесь хлористоводородной кислоты и аммиака; немного позднее это же аналогичным экспериментальным путем доказал Тан ¹⁶⁵. Уанклин и Робинсон ¹⁶⁶ нашли, что пятихлористый фосфор разлагается при нагревании на хлор и треххлористый фосфор и что серная кислота распадается на серный ангидрид и воду ^{166a}. Впоследствии Вюрц ¹⁶⁷ показал, что в парах хлоральгидрата содержатся пары воды. Эти опыты, характеризующие правильность истолкования, данного Канницаро и Коппом, и послужили подтверждением гипотезы Авогадро.

С реформой Канниццаро химическая атомистика достигла своего полного развития, но со стехиометрической точки зрения она требовала дальнейшего совершенствования. Сам Канниццаро предвидел, что даже если произойдет такое невероятное событие, как отказ от атомной теории, то его система атомных весов, так же как численные значения количеств элементов, способные выразить весовой состав равных объемов различных тел, останется жить. «Я утверждаю, господа,— говорил Канниццаро по этому поводу ¹⁶⁸,— и настаиваю на том, что существование атомов выводится логически как настоящий закон. Но этот закон основывается на гипотезе о существовании молекул и равного числа их в равных объемах совершенных газов при прочих равных условиях. Ну что ж! У вас есть сомнения! Устраните эту гипотезу после того, как она послужила вам дидактическим инструментом. Провозгласите затем этот закон, применяя вместо теоретического термина «молекулы» наименование «равные объемы». Тогда атом будет постоянным количеством элемента, которое в целых кратных количествах входит в равные объемы газообразных веществ. И вы не можете помешать тому, чтобы этот закон, а именно что равные объемы составлены из целократных постоянных количеств какого-либо элемента, не вызывал в то же самое время в уме представлений о молекуле и атоме. Но эти представления, возникшие таким образом, не включают в себя понятий о форме, величине, протяженности, непрерывности и дискретности. *Единственное свойство, которое внутренне связано с этим представлением, есть весомость, т. е. масса, что входит в самое характеристику вещества*».

Реформой Канниццаро завершается период, который определяется установлением количественных законов, но не заканчивается изучение химиками элементов и химических соединений. Совсем наоборот. Можно сказать, что создание этой теории открыло дорогу для плодотворных исследований. Второй половине XIX в. принадлежат исследования отношений между элементами, сродства, которое они проявляют, и способа их связывания при образовании соединений. К сюрпризам, которые принесли эти исследования, принадлежит открытие радиоактивности. Неорганическая химия, органическая химия, физическая химия и ядерная химия нашли в атомной теории неоценимую путеводную нить для своего развития.

С т а н и с л а о К а н н и ц ц а р о (1826—1910). Родился в Палермо; получив медицинское образование, стал учеником Пириа в Пизанском университете. С 1851 по 1855 г. был профессором химии в Национальном колледже в Алессандрии, затем в университетах Генуи (1856—1861), Палермо (1861—1871) и Рима (1871—1910). Патриот, принимал участие в движении за воссоединение Италии, был сенатором и политическим деятелем. В Париже посещал лабораторию Шевреля и вместе с Клоэзом (1817—1883) открыл цианамид ¹⁶⁹. Изучая действие едкого кали на бензальдегид, открыл реакцию, которая носит его имя и которая в последние годы приобрела значение не только в органической химии, но и в биохимии. Эта реакция позволила Канниццаро открыть бензиловый спирт (1853):



В лаборатории на улице Панисперна в Риме Канниццаро начал изучение химического строения сантонина.

У Канниццаро было много учеников, из которых напомним об А м е р и г о А н д р е о ч ч и (1863—1899), Барджеллини, Карнелутти, Беллуччи, Джакомо Чамичане, М и к е л е Ф и л е т т и (1851—1914), Л. Франчесconi, Пьетро Гуччи (1853—1923), А. Миолати ¹⁷¹, Г р а с с и - К р и с т а л ь д и (1860—1934), Р. Назини, Эмануэле Патерно, Лоренцо Валенте, В и т т о р и о В и л л а в е к к ь я (1859—1937).

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

Привлекательная натура Канниццаро раскрывалась не только в общении с сотрудниками лаборатории, но и в живом и увлекательном преподавании химии. Многие вспоминают его в последние годы, когда ему было уже более восьмидесяти лет, а он еще живо интересовался подготовкой демонстрационных опытов к лекциям, которые он всегда читал на высоком научном уровне¹⁷².

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} См. также М. Г. Фаерштейн, История учения о молекуле в химии (до 1860 г.), М., Изд. АН СССР, 1961; В. И. Куриной, Очерк развития химической атомистики в XIX в., М., Изд. АН СССР, 1960.

^{2*} Рихтер учился в Кенигсбергском университете, где занимался математикой и в 1789 г. защитил докторскую диссертацию «De usu matheseos in chymia» («О применении математики в химии»). Эта тема была, несомненно, избрана под влиянием И. Канта, который не признавал химию наукой, так как она, по его мнению, не поддается математической обработке.

^{3*} Anfangsgründen der Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elementen. (Термин стехиометрия произведен от греческих слов: στοιχεῖον — первоначало, элемент и μέτρον — измеряю.)

^{4*} Recherches sur les lois de l'affinité [Berthollet C. L., Über die Gesetze der Verwandtschaft, Berlin, 1802].

⁵ О деятельности и жизни Рихтера см. P. Schwarzkopf, Chem. Zeitg., 1907, S. 471; кроме того, C. Löwig, Jeremias Benjamin Richter, der Entdecker der chemischen Proportionen, Breslau, 1874; W. Ostwald, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 369. [Partington, vol. 3, p. 674—688. В 1800 г. Рихтер был избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук; в 1840 г. Г. И. Гесс сделал на годовом публичном собрании Академии доклад о жизни и работах Рихтера. См. Н. М. Раскин, Химическая лаборатория М. В. Ломоносова, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962, стр. 290—292.]

^{6*} Берцелиус ошибочно приписал Венцелю открытие закона эквивалентов. Основная заслуга Венцеля заключается в первых попытках измерить скорость растворения металлов в кислотах в зависимости от концентрации последних (1777). О Венцеле см. Partington, vol. 3, p. 671—673.

^{6a*} Ann. chim. phys., 37, 242 (1800).

⁷ Ann. chim., 32, 30 (1799).

⁸ Journ. phys., 55, 325 (1802); 57, 28 (1803); 59, 260, 265, 321, 350, 403 (1804).

⁹ О жизни и деятельности Пруста см. Färber, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 350. [Partington, vol. 3, p. 640—653; А. Ф. Капустинский, Жозеф Луи Пруст и открытие закона постоянства состава. К двухсотлетию со дня рождения Пруста (26 сентября 1754 г. — 26 сентября 1954 г.), Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 6, 43 (1955).]

¹⁰ Биографические заметки о Дальтоне: Smith, Memoir of J. D. and history of the atomic theory (1854); Henry, Memoirs of the life and scientific researches of J. D. (1854); H. F. Coward, J. Chem. Education, 4, 23 (1927). [F. Greenaway, The biographical approach to John Dalton, Manchester Literary and philosophical Society, Memoirs and Proceedings, 1958, vol. 100, p. 1—98; Partington, vol. 3, p. 755—822; Б. М. Кедров, Атомистика Дальтона, М.—Л., Госхимиздат, 1949; Д. Дальтон, Сборник избранных работ по атомистике, 1802—1810, редакция и примечания Б. М. Кедрова, Л., Госхимиздат, 1940.]

¹¹ A new system of chemical philosophy, Manchester, 1808; Part 1, Ch. III, p. 212.

^{12*} Азотный ангидрид (по Дальтону NO_2 , в действительности N_2O_5).

^{13*} Азотистый ангидрид (N_2O_3 ; по Дальтону $\text{NO}_2 + \text{NO}$).

^{14*} То есть $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO}_3$. Образование такого соединения было обнаружено только в 1928 г. при изучении реакции N_2O_5 (или NO_2) с O_3 . Это вещество крайне легко разлагается по реакции $2\text{NO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$; ему приписывается строение перекиси

нитрозила $\text{O}=\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ (Г. Реми, Курс неорганической химии, т. 1, пер. с нем., ИЛ, М.,

1963, стр. 641).

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

¹⁵ О возникновении теории Дальтона см. Roscoe and Harden, A new view of the origin of Dalton's atomic theory. MacMillan, 1896, и, кроме того, многочисленные заметки: А. N. Meldrum, Memoirs Proceedings of the Manchester literary and philosophical society, 1910 и 1911 гг. [Б. М. Кедров, Атомистика Дальтона, стр. 139 и сл. См. также Н. А. Фигуровский и В. И. Куриной, Развитие атомистического учения в трудах русских химиков первой половины XIX в., Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 12, 12 (1956).]

¹⁶ Уильям Генри (1774—1836), манчестерский химик, изучал горючие газы и действие тонко размельченной платины на газовые смеси (1824). Изучение газов привело его к установлению закона, согласно которому растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышенным давлением.

¹⁷ Томас Томсон (1773—1852) более известен как историк химии, чем как экспериментатор, но не следует забывать о его экспериментальных исследованиях. В Глазго (1818—1841) руководил лабораторией, которая считается одной из первых лабораторий, основанных в Англии. Кроме исследований атомных весов элементов, которые привели к разнообразным усовершенствованиям методов количественного анализа, следует упомянуть об исследовании Томсоном платины.

¹⁸ Thomson, History of chemistry, II, p. 291.

¹⁹ Дальтон действительно прочитал в Эдинбурге в 1807 г. курс лекций по атомной теории, аналогичный курсу, прочитанному зимой 1803—1804 гг. в Лондоне.

²⁰ Op. cit., p. 207 [Э. Мейер, цит. соч., стр. 160—161].

²¹ Более подробное обсуждение см. в кн.: Roscoe, Harden, op. cit., p. 81; Ladenburg, Histoire de développement de la chimie, Paris, 1911, p. 54 [русский перевод: А. Ладенбург, Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени, пер. с нем., Одесса, 1917, стр. 55 и сл.].

²² Dalton, New system, vol. I, part 2, p. 237.

^{23*} Уильям Остин (1754—1793) — английский врач, профессор химии в Оксфорде, затем в госпитале св. Варфоломея в Лондоне.

²⁴ Journ. de phys., 29, 177.

²⁵ Цитируется по сочинению Канициаро: Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica, Gazz. chim. ital., I, 1 (1871); приведено в Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica, Palermo, 1896, p. 118. [Ср. Исторический обзор применения атомической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений, пер. с итал. проф. Алексеева, Университетские известия (Киев), 1873, № 1—6, стр. 14.]

²⁶ Lavoisier, Oeuvres, II, p. 515. См. также I. Guareschi, Lavoisier, sua vita e sue opere, Suppl. Ann., 19, 421 (1903). [P. Walden. Zur Entwicklungsgeschichte der chemischen Zeichen. In: Studien zur Geschichte der Chemie. Festgabe Edmund O. v. Lippmann. Zur siebzigsten Geburtstage. Verl. Julius Springer, Berlin, 1927, S. 80.]

^{26a*} В итальянском издании в этой таблице внутри кружков под номерами 13—19 не пропечатались буквенные сокращения английских названий элементов: 13. I — Iron, 14. Z — Zinc, 15. C — Copper, 16. L — Lead, 17. S — Silver, 18. P — Platina, 19. G — Gold (см. T. R. Partington. A history of chemistry, vol. 3, p. 802, 803).

²⁷ Roscoe, Harden, op. cit., p. 13—18, опубликовали текст заметок Дальтона к лекции 17, прочитанной в Королевском институте в Лондоне в 1810 г.

²⁸ Уолластон был врачом, физиком и химиком. Ныне вспоминают о его экспериментальном изучении эквивалентов. Из его химических работ имеют значение исследования родия и палладия, которые были им открыты соответственно в 1803 и 1805 гг. [Т. И. Красовицкая и С. Я. Плоткин, Волластон и атомная теория Дальтона, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 4 (45), изд. «Наука», М., 1973, стр. 41.]

²⁹ Ladenburg, op. cit., p. 60 [А. Ладенбург, цит. соч., стр. 59].

³⁰ Цитируется по Cannizzaro, Scritti..., p. 122. [Ср. «Исторический обзор...», стр. 17.]

³¹ Op. cit., p. 140. [Ср. «Исторический обзор...», стр. 33.]

³² Op. cit., p. 138. [Ср. «Исторический обзор...», стр. 31—32.]

³³ Цитируется по Cannizzaro, op. cit., p. 115. [«Исторический обзор...», стр. 10—11.]

^{34*} E. Blanc et L. Delhoume. La vie émouvante et noble de Gay-Lussac, Limoges, 1950.

³⁵ Открыт в 1802 г.; см. Ann. de chim., 43, 137 (1802).

³⁶ Mémoires de la Société d'Arcueil, 2, 207 (1809).

^{37*} Annales de chimie et de physique.

³⁸ Cp. Gay-Lussac et Thenard, Recherches physico-chimiques, I, Paris, 1811, p. 276.

³⁹ Gay-Lussac et Thenard, Ibid.

⁴⁰ Gay-Lussac et Thenard, Mémoires de la Société d'Arcueil, 2, 339 (1809).

^{41*} От лат. muria — рассол.

⁴² Сообщение об этом открытии Николая Клеман (1779—1841) сделал Французскому институту 29 ноября 1813 г., и оно вызвало живой интерес в кругу парижских химиков. Исследования Дэви, немного более поздние, чем Гей-Люссака, были связаны, кажется, с тем, что богатый Клеман подарил некоторое количество иода уже знаменитому тогда английскому химику; последний в сообщении Королевскому обществу (20 января 1814 г.) не нашел нужным рассмотреть исследования Гей-Люссака, что вызвало удивление французских химиков. См. по этому поводу Chattaway, Chem. News, 99, 193; M. Delacé, Histoire de la chimie, Paris, Gautier-Villars, 1920, p. 287. [Куртуа в 1811 г. нашел, что «маточный рассол золы морских водорослей содержит довольно большое количество весьма странного и интересного вещества; извлечь его очень легко: достаточно прилить серной кислоты к рассолу и нагреть смесь в реторте, горло которой должно быть соединено посредством аллонжа с приемником. Вещество, выпавшее в виде черного порошка после прибавления серной кислоты, выделяется под действием тепла, образуя пар великолепного фиолетового цвета; этот пар конденсируется в аллонже и приемнике в виде кристаллических пластинок с ярким блеском». Эта выписка из доклада Клемана приведена в кн.: R. Jagnaux, Histoire de la chimie, t. 1, Paris, 1891, p. 521—522. См. также M. E. Weeks, Discovery of elements, 6 ed., Easton Pa., 1956, p. 738.]

⁴³ Ann. chim. phys., 91, 5 (1813). Статья Гей-Люссака переведена в Ostwald's Klassiker (№ 4, Leipzig, 1889).

⁴⁴ Ann. chim. phys., 1, 157 (1816).

⁴⁵ Gay-Lussac et Thenard, Recherches physico-chimiques, t. 1—2, Paris, 1811.

⁴⁶ Phil. Trans., 1808, p. 1.

⁴⁷ Ann. de chim., 95, 156 (1815).

⁴⁸ Ann. de chim., 1, 38 (1780).

^{49*} R. Porrett, Ann. of Philos., 12, 217 (1818); цит. по L. Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8-te Aufl., System — Nummer 59, Eisen, Teil B, Berlin, 1930, S. 565.

^{50*} Объемный анализ был введен в практику значительно раньше. Еще в 1787—1788 гг. французский химик-технолог Франсуа Антуан Анри Декрузиль (1751—1825) предложил титрование сернистым раствором индиго для определения крепости белильных растворов; в 1805—1806 гг. тот же автор разработал объемные способы определения кислот и щелочей (алкалиметрию и ацидиметрию). Идею объемного анализа высказал еще Р. Бойль в 1663 г. Подробную историю раннего периода развития объемного анализа см. в кн.: E. Rancke Madsen, The development of titrimetric analysis till 1806, Copenhagen, 1958; см. также А. Х. Баталин, Аналитическая химия и пути ее развития, «Труды Оренбургского сел.-хоз. ин-та», 12, 184 (1961). F. Szabadvary, Geschichte der analytischen Chemie, Budapest, Akad. Klado, 1966.

^{51*} Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, Paris, 1832.

^{52*} Подразумеваются работы об объемном определении активного хлора в хлорной извести (Ann. chim. phys., 26, 62 (1824)) и об объемном определении качества продажного поташа (там же, 39, 337 (1828)).

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

⁵³ Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques*, II, p. 265.

⁵⁴ Pogg. Ann., 21, 1 (1831). [J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Braunschweig, 1837; 2-te Aufl., 1853; есть русский перевод: Ю. Либих, *Руководство к анализу органических тел*, М., 1858.]

⁵⁵ О жизни и трудах Авогадро подробно писал Ичилио Гуарески в очерках: *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, Torino, 1901; *Discorso storico-critico alle Opere scelte di A. Avogadro*, Torino, Utet, 1911. Публикацией «Избранных трудов» Авогадро Гуарески заслужил благодарность итальянских химиков, предоставив в их распоряжение малодоступные сочинения пьемонтского физика. Столетие со дня смерти Авогадро было торжественно отмечено в Кампидольо в июне 1956 г. выступлениями Бонино, Хиншельвуда и Полинга. [См. *Chimica e Industria*, 38, 678 (1956). *La solenne celebrazione di Avogadro in Campidoglio*, Roma, 1955—1956; Г. В. Быков, Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности, изд. «Наука», М., 1970.]

⁵⁶ *Journal de physique, de chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, издававшийся де ла Метри, 73, 58 (1811); перепечатано в «*Opere scelte*», стр. 29.

⁵⁷ *Journal de physique, etc.*, 78, 131 (1814); *Opere scelte*, p. 59.

⁵⁸ *Sul calore specifico dei gas composti paragonati con quello dei loro gas componenti*, *Bibl. ital. ossia Giorn. di Letter., Scienze ed Arti*, 4, 478 (1816); 5, 73 (1817); *Opere scelte*, p. 95.

⁵⁹ *Nuove considerazioni sulla teoria della proporzioni determinate nelle combinazioni e sulla determinazione della masse delle molecole nei corpi*, *Mem. Accad. Scienze di Torino*, 26, 1 (1824); *Opere scelte*, p. 123.

⁶⁰ *Arch. Scien. phys. et nat.*, 8, 285 (1849).

⁶¹ *Trattato della costituzione generale dei corpi*, в особенности vol. II, Torino, 1838.

⁶² См. интересный очерк К. Греббе, *Развитие гипотезы Авогадро*, *J. prakt. Chemie*, 87, 145 (1913); пер. на франц. язык в *Moniteur scientifique*, 1914, p. 65.

^{63*} Эту очень важную мысль Авогадро можно перевести на современный язык и иллюстрировать следующим образом: предположим, что «простой газ» кислород состоит не из атомов («элементарных молекул»), а из молекул O_2 , образованных в результате соединения двух атомов друг с другом. Когда молекулы другого вещества, допустим водорода H_2 , присоединяются к молекулам кислорода, чтобы образовать «сложные молекулы» (т. е. молекулы химического соединения в отличие от молекул простых веществ), то «составная молекула», которая должна бы при этом образоваться H_4O_2 , делится на две части или на две сложные составные молекулы $2H_2O$, в которые входит половина числа молекул водорода («второго вещества») в целой молекуле (H_4O_2).

⁶⁴ В «Историко-критическом введении», предпосланном «Избранным трудам» Авогадро: *Opere scelte*, p. 34.

⁶⁵ Например, К. Греббе в «Развитии гипотезы Авогадро».

⁶⁶ *Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées*, *Ann. chim.*, 90, 43 (1814). Хотя Ампер занимался главным образом физическими исследованиями, он интересовался проблемами химии; так, в 1816 г. он принял, что аммоний есть радикал с функциями, аналогичными щелочным металлам; в первые десятилетия XIX в. он допускал аналогию между фтором, тогда еще не открытым, и хлором. Об Ампере упоминают также в истории философии, так как он развивал позитивистские взгляды.

⁶⁷ *Zeit. phys. Chem.*, 20, 347 (1896) [24, 325 (1897); 29, 266 (1899)]; см. также Н. Debus, *Über einige Fundamental-Sätze der Chemie insbesondere das Dalton-Avogadro'sche Gesetz*, Cassel, 1894].

⁶⁸ В 1893 г., публикуя курс *Theoretische Chemie* [Теоретическая химия], Нернст добавил к самому заглавию *vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und Thermodynamik* [с точки зрения правила Авогадро и термодинамики]. В предисловии Нернст писал: «Мне всегда казалось совершенно очевидным, что для теоретической трактовки химических процессов... основание составляет прежде всего правило Авогадро... и во вторую очередь постулаты энергетики».

⁶⁹ См. R. Anschütz, *Ber.*, 45, 539 (1912).

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

- ⁷⁰ Ann. chim. phys., 33, 337 (1826).
- ⁷¹ Этот отрывок (приведенный курсивом) из статьи Дюма воспроизводит известный закон Авогадро, но без упоминания имени его открывателя. Более того, заслугу выдвижения молекулярной гипотезы Дюма приписывает Амперу.
- ⁷² Ann. chim. phys., 49, 240; 50, 170 (1832).
- ⁷³ E. v. Meyer, Storia della chimica, p. 240 [Э. Мейер, История химии, стр. 187].
- ⁷⁴ Cannizzaro, Scritti, etc., p. 276 [«Исторический обзор...», стр. 154].
- ^{75*} Бюро долгот (Bureau des longitudes) — научное учреждение, основанное в 1795 г. и имеющее целью развитие астрономии, метеорологии и навигации и издание ежегодных справочников (Annuaïres), содержащих основные сведения по этим наукам.
- ⁷⁶ Ann. chim. phys., 52, 113. Заглавие статьи: «Исследования внутренней структуры определенных неорганических тел и общие соображения о роли их последних частиц в основных явлениях природы, таких, как проводимость электричества и тепла, магнетизм, преломление (простое и двойное) и поляризация света».
- ^{76a*} Авогадро принимал одноатомность молекул ртути уже в 1821 г., см. A. Avogadro, Opere scelte, Torino, 1911, p. 223;
- ⁷⁷ См. в кн.: Grimaux et Gerhardt fils, Charles Gerhardt, Paris, Masson, 1900, p. 299; см. также Delépine, Bull., 2, 1 (1935).
- ⁷⁸ Cannizzaro, Scritti, etc., p. 341.
- ⁷⁹ Berl. Akad. Abhandlungen der phys. Klasse, 1818—1819, S. 426; Ann. chim. phys., 14, 172 (1820); 19, 350 (1822).
- ⁸⁰ О жизни и деятельности Митчерлиха см. A. W. Hofmann, Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit, Berlin, 1882, S. 30, etc.; A. Mitscherlich, Zur Erinnerung an Eilhard Mitscherlich, Berlin, 1894; F. Henrich, Chem. Zeitg., 1903, S. 1369, 1398; Das Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, Berlin, 1929, S. 450. [Опубликовано полное собрание его работ: E. Mitscherlich, Gesammelte Schriften, Berlin, 1896.]
- ⁸¹ Ann. chim. phys., 10, 395 (1819).
- ⁸² Ann. chim. phys., 55, 80 (1833); 57, 113 (1834).
- ⁸³ Ann. chim. phys., 73, 1 (1840); 1, 129 (1841); 26, 261 (1849); 46, 268 (1856); 63, 5 (1861); Compt. rend., 55, 887 (1862).
- ^{84*} Точнее, помощником директора по учебной части (directeur des études). О Дюлонге см. P. Lemay and R. E. Oesper, Pierre Louis Dulong, his life and work, Chymia, 1, 171 (1948).
- ⁸⁵ О Реньо см. J. V. A. Dumas, Éloge historique de H. V. Regnault, Paris, 1881 [см. также в его кн.: Discours et éloges académiques, t. 2, Paris, 1885, p. 153].
- ⁸⁶ Scritti, etc., p. 298 [«О пределах и о форме теоретического преподавания химии», пер. П. Алексеева, Университетские известия (Киев), 1873, № 6, стр. 3].
- ⁸⁷ Gilbert's Ann., 38, 161 (1811).
- ⁸⁸ Ann. chim., 78, 5, 105, 217 (1811).
- ⁸⁹ См. Guareschi, Berzelius e la sua opera scientifica, Suppl. Ann., 1915, p. 371.
- ⁹⁰ Ann. of Philos., II, 359, 443 (1813).
- ^{91*} В кн.: J. J. Berzelius, Lärbok i Kemien, 3 delen, Stockholm, 1818, 1—132.
- ⁹² Напечатан Мекиньюн-Морви в Париже; эта работа посвящена Бертолле. [Второе издание вышло в 1835 г. Имеется немецкий перевод: Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über chemischen Wirkungen der Electricität, Dresden, 1820.]
- ⁹³ Scritti..., p. 144 [«Исторический обзор...», стр. 37].
- ⁹⁴ Lehrbuch der Chemie, III, p. 99.
- ⁹⁵ Scritti..., p. 4.

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

^{96*} В 1819 г. буквенную символику для химических элементов и соединений на основе их немецких названий предложил петербургский академик А. И. Шерер (1771—1824). См. Г. В. Быков и В. И. Куринной, К истории первых химических уравнений, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 5, 1957, стр. 173.

⁹⁷ Первые три ежегодника появились в переводе на немецкий язык Х. Г. Гмелина (1792—1860), ученика Берцелиуса, впоследствии профессора химии и фармапии в Тюбингенском университете; остальные выпуски переводил Вёлер, также ученик Берцелиуса; с 1840 г. «Обзоры» переводил на французский язык Филипп Платанмур (1816—1898), который учился у Берцелиуса, а потом стал профессором химии в Женеве.

⁹⁸ Цитируется по E. v. Meyer, Storia della chimica, p. 222.

⁹⁹ Обстоятельная работа о Берцелиусе, снабженная богатой библиографией, принадлежит Гуарески: J. J. Berzelius e la sua opera scientifica, Suppl. Ann., 1915, p. 307; H. G. Söderbaum, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. 1, Berlin, 1929, S. 428, где приведено много данных о жизни великого шведа. [Полную библиографию его работ и писем см. A. Holmberg, Bibliographie over J. J. Berzelius, Uppsala, 1933—1953.] Проф. Сёдербаум — шведский историк, биограф Берцелиуса, кроме сочинения «Berzelius Werden und Wachsen» (Monographien aus der Geschichte der Chemie von Kahlbaum, № 3, Leipzig, 1899), опубликовал автобиографию Берцелиуса (см. Monographien von Kahlbaum № 7) и его путевые заметки (см. Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften, 1904, S. 69). [Им же написана наиболее полная биография Берцелиуса: H. G. Söderbaum, Jac. Berzelius, vol. I—III, Uppsala, 1929—1931.] Для подробного знакомства с выдающейся деятельностью Берцелиуса интересна его переписка с видными химиками этой эпохи. Сёдербаум опубликовал под покровительством Шведской Академии переписку Берцелиус — Дэви и Берцелиус — Бертолле. [Публикацию переписки Берцелиуса начал с 1912 г. Сёдербаум и закончил в 1941 г. Хольмберг. См. Jac. Berzelius bref, Uppsala — Stockholm, 1912—1941.] И. Каррьер, зять Либиха, издал переписку Берцелиус — Либих (Lehmann, München, 1893); О. Валлах — переписку Берцелиус — Вёлер (Engelmann, Leipzig, 1902, 2 тома). [См. также Ю. И. Соловьев и В. И. Куринной, Якоб Берцелиус, Жизнь и деятельность, М., Изд. АН СССР, 1961.]

^{100*} И. П. Алимарин и Н. Н. Ушакова, История открытия ниобия и тантала, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 30, 15 (1960).

¹⁰¹ Гипотеза Праута, опередившая время в момент своего появления, есть одно из сенсационных предвидений, которое дало начало популярной литературе о строении вещества и которого не чуждалась материалистическая и позитивистская философия, превалировавшая в XIX в. Химики нового времени часто осмеивали гипотезу Праута и рассматривали ее как лишнюю научного содержания. После открытия радиоактивности, расщепляемости атома и ядерных реакций гипотеза Праута в обновленной форме получила иное освещение. И поэтому имя этого ученого, проявившего гениальную интуицию, нельзя вспоминать без восхищения. См. также S. Glasstone, J. Chem. Education, 24, 478 (1947).

¹⁰² Ann. of Philos., 6, 321 (1815); 7, 111 (1811). [Русский перевод. Успехи химии, 9, 285, 293 (1940).]

^{103*} Handbuch der theoretischen Chemie, Bd. 1—2, Franckfurt, 1817—1819.

^{104*} О трудах Иергенсена см. G. V. Kauffman, J. Chem. Education, 36, 521 (1959).

¹⁰⁵ Scritti..., p. 253. [Ср. «Исторический обзор...», стр. 135—136.]

¹⁰⁶ Ann. chim. phys., 50, 170 (1832).

¹⁰⁷ В своей работе Leçons de philosophie chimique (Paris, Gherard, 1836, p. 290) Дюма действительно утверждает, что наименование «атом» следовало бы вычеркнуть из науки.

¹⁰⁸ Ann. chim. phys., 1, 5 (1840).

¹⁰⁹ Большие подробности об истории этой главы неорганической химии имеются в работе: L. Meyer und K. Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig, 1883.

^{110*} Однако Бутлеров в 1882 г. высказался в том смысле, что гипотеза Праута при некоторых условиях может оказаться «вполне истинной» (см. А. М. Бутлеров, Сочинения, т. I, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 414).

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

- ¹¹¹ О жизни и деятельности Мариньяка см. E. Ador, *Arc. sciences phys. et nat.*, **32**, 5 (1894); *Ber. chem. Gesell.*, **27**, 979 (1894). [В кн.: J. Ch. Marignac, *Oeuvres complètes*, t. 1—2, Genève, 1902—1903; имеется биография Мариньяка.]
- ¹¹² Об этом выдающемся американском химике см. M. Francon, *J. chim. phys.*, **25**, 541 (1928).
- ^{113*} *Oeuvres complètes*, t. 1—3, Bruxelles, 1894 (имеется биографический очерк Стаса).
- ¹¹⁴ *Revue scient. et industr. de Quesneville*, **10**, 145 (1842).
- ¹¹⁵ A. Wurtz, *La théorie atomique*, p. 60. [Ср. А. Вюрц, *Атомическая теория*, пер. со 2-го франц. издания, Киев, 1882, стр. 57.]
- ¹¹⁶ Более подробно см. у Cannizzaro, *Scritti...*, p. 277. [«Исторический обзор...», стр. 155 и сл.]
- ¹¹⁷ См. Gerhardt fils et Grimaux, *Charles Gerhardt, sa vie son oeuvre, sa correspondance*, Paris, Masson, 1900, p. 531.
- ¹¹⁸ *Ann. chim. phys.*, **18**, 266 (1846).
- ¹¹⁹ *Ann. chim. phys.*, **18**, 281 (1846).
- ¹²⁰ *Phil. Trans.*, 1807, p. 1.
- ¹²¹ См. интересное сочинение: E. Cohen, *Das Lachgas. Eine chemisch-kulturhistorische Studie*, Leipzig, 1907.
- ¹²² Итальянский перевод опубликован издательством Sonzogno в Милане.
- ¹²³ Известный также открытием фосгена (1811).
- ¹²⁴ См. биографии: W. Ostwald, *Les grands hommes*, Paris, Flammarion, 1912, p. 24; W. Ramsay, *Chimica e chimici*, Palermo, Sandron, 1913, p. 73 [У. Рамсей — В. В. Оствальд, *Из истории химии*, пер. с нем., СПб., 1909, стр. 87]; кроме того, H. Davy, *Elektrochemische Untersuchungen, Klassiker der Naturwiss, von Ostwald*, № 45.
О Дэви см. также J. A. Paris, *The life of Humphry Davy*, 2 voll., London, 1831; T. E. Thorpe, *Humphry Davy, Poet and Philosopher*, London, 1896; W. Ostwald, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. 1, Berlin, 1929, S. 405; J. C. Gregory, *The scientific achievements of Sir Humphry Davy*, London, 1930; W. Prandtl, *Humphry Davy, J. J. Berzelius*, Stuttgart, 1948. [Г. Дэви, О некоторых химических действиях электричества, пер., биогр. очерк и прим. А. Н. Фрумкина, М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1933; Б. Л. Могилевский, *Гемфри Дэви*, М., 1937.]
- ¹²⁵ См. *Ann. chim.*, **63**, 167 (1800).
- ¹²⁶ *Phil. Trans.*, 1808, p. 1.
- ¹²⁷ Davy, *Elements of chemical philosophy*, пер. на франц. язык ван Монса, т. I, Paris, 1813, p. 630.
- ¹²⁸ Davy, *Elements of chemical philosophy*, пер. на франц. язык ван Монса, т. II, Paris, 1813, p. 414.
- ¹²⁹ *Phil. Trans.*, 1810, p. 231.
- ^{130*} Здесь «муриевый газ» — солянокислый газ; «муриевая кислота» — соляная кислота; «окисленная муриевая кислота» — хлор; «муриаты» — хлориды металлов.
- ¹³¹ Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques*, II, p. 159 etc.
- ¹³² *Phil. Trans.*, 1814, p. 72.
- ^{133*} Я. П. Страдынь, К истории изобретения лампы Дэви, *Тр. Ин-та истории естеств. и техн.*, **39**, 66 (1962).
- ¹³⁴ *Schweiggers Journ.*, **6**, 119 (1812). [См. также М. Г. Фаерштейн, *Электрохимическая теория Авогадро* (1809), сб. «Из истории науки и техники», Кишинев, 1963, стр. 91.]
- ¹³⁵ Рассматривая кислород как единицу атомных весов, Берцелиус ввел при написании формул некоторых соединений «перечеркнутые символы» для изображения двойных атомов, образующих химическую единицу, атомов, «которые остаются связанными» в соединениях. Вследствие трудности типографского набора перечеркнутые символы вскоре были оставлены самим Берцелиусом.

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

^{136*} Серная кислота — серный ангидрид SO_3 , натр — окись натрия Na_2O , в обозначениях того времени NaO . См. А. В. Аблов и Д. Т. Батыр, Развитие номенклатуры неорганических соединений, сб. «Из истории науки и техники», Кишинев, 1963, стр. 91.

^{137*} Точки или штрихи ставились над знаками атомов элементов, число точек или штрихов отвечало числу атомов кислорода или серы.

¹³⁸ Jahresberichte, 6, 185 (1825).

¹³⁹ Phil. Trans., 1815, p. 203.

¹⁴⁰ Эти работы были реферированы Кювье в Mémoires de l'Institut 1813—1815; см. также Cuvier, Histoire des progrès des Sciences naturelles, 1, 230 (1837); Delacre, op. cit., p. 335.

^{141*} Е. А. Будрейко, Учение Даниэля об электролизе растворов электролитов, Вопросы истории естеств. и техн., вып. 3, 1957, стр. 72.

¹⁴² Phil. Trans., 1833, p. 253; Ann. Pharm., 12, 1 (1834).

¹⁴³ Там же, 26, 113 (1838).

¹⁴⁴ См. Thompson, M. Faraday, his life and work, London, 1898; Das Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. I, 1929, S. 417; A. E. Jeffreys, M. Faraday, London, Chapman, 1960. [М. Фарадей, Экспериментальные исследования по электричеству (серия «Классики науки»), т. 1, Л., 1947; т. 2, Л., 1951; М. И. Радовский, Фарадей, М. Жур.-газ. объединение, 1936.]

¹⁴⁵ Pogg. Ann., 50, 385 (1840). Опубликовано в Ostwald's' Klassiker, № 9 под заглавием «Thermochemische Untersuchungen [Термохимические исследования]» (1890). [Г. И. Гесс, Термохимические исследования, редакция и статья А. Ф. Капустинского, серия «Классики науки», Изд. АН СССР, 1958.]

¹⁴⁶ См. также Н. М. Leicester, J. Chem. Education, 28, 581 (1951). [Ю. И. Соловьев, Герман Иванович Гесс, Изд. АН СССР, 1962.]

¹⁴⁷ Sunto di un Corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova. [Краткий очерк курса химической философии в Королевском университете в Генуе.] Nuovo Cimento, 7, 301 (1858). Очерк написан в форме писем к проф. С. Де Лука (1820—1880). [Abriss eines Lehrganges der theoretischen Chemie, Ostwald's Klassiker, № 30, Leipzig, 1891.]

¹⁴⁸ Nuovo Cimento, 6, 24 (1857).

^{149*} Редактор журнала «Nuovo Cimento».

¹⁵⁰ Sui limiti e sulla forma dello insegnamento teorico della chimica, Gazz. chim. ital., 2, 305 (1872); Scritti, etc., p. 297. [О пределах и о форме теоретического преподавания химии. Лекция в честь Фарадея, читанная в Лондонском химическом обществе 30 мая 1872 г. С. Канниццаро, пер. П. Алексеева, Университетские известия (Киев), № 6, 1873, стр. 2.]

¹⁵¹ Cannizzaro Scritti, etc., p. 302 [ср. о «Пределах и форме теоретического преподавания химии», стр. 6—8].

^{152*} Здесь термин «двухатомный» синонимичен термину «двухвалентный».

^{153*} Ср. Abriss einer Lehrganges..., S. 10.

^{154*} Ср. Abriss einer Lehrganges..., S. 16.

^{155*} Способными соединяться с двумя атомами водорода.

^{156*} Имеется в виду, что соль образуется, по Берцелиусу, путем соединения кислотного окисла с относительно более основным. В этом смысле окись водорода — воду — можно считать окислом, который с кислотным окислом дает соль или, принимая во внимание способ получения, окисоль.

¹⁵⁷ Краткий реферат, составленный Г. Коппом, появился в «Jahresberichte der Chemie» (1858). [Однако довольно полное изложение работы Канниццаро было опубликовано на французском языке: S. Cannizzaro, Application à la chimie de la théorie d'Avogadro et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux, Répertoire de chimie pure, 1, 1958, p. 201—205.]

VII. ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ

^{157a*} О Кекуле этого сказать нельзя. См. Г. В. Быков, «Август Кекуле», Изд. АН СССР, М., 1964, гл. VIII.

¹⁵⁸ R. Anschütz, A. Kekulé, 2 Bd., Berlin, Verlag Chemie, 1929. Протоколы конгресса в Карлсруэ были переведены автором на итальянский язык и опубликованы в *Revista di chimica scient. ed industriale*, 1930, p. 12, 41, 72.

¹⁵⁹ В примечании к немецкому переводу «Очерка», опубликованному в *Ostwald's Klassiker*, № 30, S. 59.

¹⁶⁰ *Journ. prakt. Chem.*, 87, 194 (1913).

¹⁶¹ *Compt. rend.*, 1857, p. 857 [*Ostwald's Klassiker*, № 30, S. 44].

¹⁶² *Nuovo Cimento*, 6, 428 (1857).

¹⁶³ *Ann. Chem.*, 105, 390 (1858).

¹⁶⁴ *Ann. Chem.*, 123, 199 (1862). Леопольд Пebaль был профессором в Граце, где преподавал свыше 20 лет и где был злодейски убит [сошедшим с ума слугой]. Изучал хлорноватистую кислоту. См. L. Meyer, *Ver. chem. Gesell.*, 20, 927 (1887).

¹⁶⁵ *Ann. Chem.*, 131, 129 (1864). Антоний Карл Тан (1834—1908). Профессор в Будапеште, его исследования были посвящены молекулярным объемам, газометрии и иодометрии.

¹⁶⁶ *Zeit. f. Chem.*, 6, 177 (1863). Джемс Альфред Уанклин (1834—1906) был профессором в Эдинбурге и Лондоне. Занимался исследованиями в области органической химии (металлоорганические соединения, маннит, капроновая кислота и т. д.).

^{166a*} Их предшественником был Менделеев. См. Г. В. Быков, Дополнительные данные об участии Д. И. Менделеева в работе Международного Конгресса химиков в Карлсруэ, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 2 (35), изд. «Наука», М., 1971, стр. 47.

¹⁶⁷ *Compt. rend.*, 84, 977 (1877); 86, 1170 (1878).

¹⁶⁸ Фарадеевская речь «О пределах и форме теоретического преподавания химии» (1872). *Gazz. chim. ital.*, 2, 305 (1872); см. также Scritti, etc., p. 320 [перевод Алексева, стр. 24].

¹⁶⁹ *Ann. Chem.*, 78, 229 (1851).

^{170*} Правильнее датировать первую публикацию Канниццаро о реакции, носящей его имя, не 1853, а 1855 годом (см. Г. В. Быков и В. А. Крицман, Станислао Канниццаро. Очерк жизни и деятельности, изд. «Наука», М., 1872, стр. 174).

^{171*} G. B. Kauffman, Arturo Miolati (1869—1956), *Isis*, vol. 61, 1970, p. 241.

¹⁷² О Канниццаро см. A. Gautier, *Bull.*, 7, I—XIII (1910); C. Giua-Lollini, в кн.: Ramsay, *Chimica e Chimici*, Palermo, Sandron, 1914, p. 193; Stanislao Cannizzaro, *Scritti vari e lettere inedite*, Associazione Italiana di Chimica, Roma, 1926; W. A. Tilden, *J. Chemical Society*, 101, 1677 (1926); L. C. Newell, *J. Chem. Education*, 3, 1361 (1926); M. Giua, *Notizario chimico industriale*, 1926, p. 173; N. Parravano, *J. Chem. Education*, 4, 836 (1927); L. Vanzetti und M. Speter, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. II, Berlin, 1930; G. Provenzal, *Profili bio-bibliografici di chimici italiani*, Roma, 1938, p. 195; Domenico Marrota, *Gazz. chim. ital.*, 69, 189 (1939). К столетию закона атомов, Речь: D. Marrota, M. Giua, A. Todd, G. Chaudron и Н. А. Фигуровский, *Gazz. chim. ital.*, 91, 5 (1961). [Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. 3, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 421—427; см. также биографию Канниццаро, цитированную в примечании 170].

РАЗВИТИЕ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

VIII

1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Параллельно с попытками разработать рациональную систему атомных весов, но не независимо от них — поскольку цель исследований была единой, а именно построение научной системы, которая возвысила бы химию над эмпиризмом — химики стремились разработать учение, которое позволило бы связать воедино многочисленные факты, накопленные химией.

Открытие вольтова столба дало толчок не только применению электрического тока в различных реакциях, но также и разработке теорий, объясняющих конституцию тел. Так, электрохимическая теория Дэви и аналогичная теория Берцелиуса появились в результате изучения в первые два десятилетия XIX в. процессов разложения соединений под действием электрического тока. В связи с электрохимической концепцией Берцелиус создал дуалистическую теорию, основным достоинством которой было установление для соединений конституционных формул, отличающихся от валовых формул. Неполноценность этой и других теорий была обнаружена прежде всего в результате неожиданно быстрого развития органической химии. В процессе создания теории «типов», в чем особенно выдающаяся роль принадлежит Дюма, Жерару и Лорану, возникло понятие «радикалов», сохранившее большое значение даже для современной химии. Над развитием теории радикалов усиленно работали Вёлер, Либих, Франкланд и Уильямсон.

Сложной исторической проблемой является выяснение влияния всех этих теорий, назревших в первой половине XIX в., на возникновение учения о способности элементов к насыщению, которое привело к введению в химию понятия о валентности, с чем связаны имена Франкланда, Купера, Одлинга, Кекуле, Вюрца, Бутлерова, Эрленмейера, Бломстранда и многих других.

Анализ уровня развития химии по работам крупных экспериментаторов и ученых комментаторов XVIII в. показывает, что органическая химия находилась тогда еще в зачаточном состоянии. Правда, уже в XVII в. Лемери в «Курсе химии» различал минеральные, растительные и животные вещества¹, а к концу XVIII в. Лавуазье признал в качестве основных составных частей органических соединений углерод, водород и кислород наряду с азотом, серой и фосфором и высказал мнение, согласно которому органические кислоты представляют собой окислы сложных радикалов. Верно также, что Бергман в тот же период провел различие между неорганическими и органическими веществами², но этого было недостаточно, чтобы преодолеть *эмпирическую* и *описательную* фазу развития химии. Как уже упоминалось, органическая химия к началу XIX в. находилась в зачаточном состоянии. И таковой она оставалась в последующие два десятилетия. В статье 1818 г. о химических пропорциях Берцелиус выступил против попыток применить закон объемов Гей-Люссака к некоторым органическим соединениям, т. е. против попыток представить спирт состоящим из одного объема этилена и одного объема воды, эфир — из двух объемов этилена и одного объема воды, сахар — из одного объема углерода и одного объема воды. Исследования циана Гей-Люссаком (1815), гремучей кислоты Гей-Люссаком и Либихом (1824)³ (здесь на примере гремучей и циановой кислот был доказан один из первых случаев изомерии), синтез мочевины Вёлером (1828)⁴, хотя и имели фундаментальное значение, но не были достаточны, чтобы существенно изменить мнение большинства химиков, и в первую очередь Берцелиуса, тем более что между неорганическим и органическим царствами с введением понятия мифической

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

«жизненной силы»⁵ был воздвигнут барьер. Сам Берцелиус⁶ пришел в 1833 г. к отрицанию возможности получать органические тела синтетически, полагая, что только жизненная сила способна осуществить такой синтез.

Позже несостоятельность и тем более бесполезность этого понятия, которое было лишь путями, наложенными на химическое исследование, стала очевидной. Именно по этой причине оно было отброшено теми химиками, которые не исключали возможности синтетического приготовления даже самых сложных веществ, принимающих участие в жизненных процессах.

Не входя в подробности, постараемся осветить первые попытки поставить органическую химию на рациональное основание. Эти попытки привели вскоре к созданию понятия «радикал», которое было введено в химию Гитоном де Морво и Лавуазье. Многократно упоминавшиеся исследования циана Гей-Люссаком показали со всей очевидностью, что циан реагирует как элемент, хотя должен считаться сложным радикалом. Теория *этерина*, возникшая в результате работы Дюма и Буллея (1828) над производными спирта и эфира, а также исследования Либихом и Вёлером радикала бензойной кислоты (1832) привели к созданию *теории радикалов*, которую принял даже сам Берцелиус. Но уже в 1816 г. Ампер предположил, что радикал NH_4 по своей функции аналогичен металлам; это было подтверждено приготовлением амальгамы аммония (Берцелиус, Дэви). В 1833 г. Роберт Джон Кейн (1810—1890) показал существование аналогии между аммонием и радикалом спирта и эфира. Благодаря этим и другим исследованиям у химиков к 1840 г. созрела мысль, что радикалы в соединениях сохраняются без изменения, так что Дюма и Либих⁷ определили органическую химию как *химию сложных радикалов*. Получение радикалов в свободном состоянии в сравнительно недавнее время обновило органическую химию.

Теория замещения, предложенная Дюма в 1834 г., также значительно способствовала разработке теории радикалов. В 1836 г. Лоран, развивая аналогичную теорию, принял существование ядер, подобно радикалам, не претерпевающих изменения при переходе от одного соединения к другому. Лоран различал *основные ядра* (образованные углеродом и водородом в соответствии с простыми отношениями атомов) и *производные ядра*, возникающие из первых при замещении водорода на другие элементы. *Теория типов*, высказанная Дюма в 1839 г., имела то значение, что она заменила дуалистическую систему Берцелиуса унитарной концепцией. В том же году Жераром была разработана *теория остатков*, в которой возродилось понятие радикала, обещавшее быть весьма плодотворным при установлении природы органических соединений. Затем гениальный французский химик переходит к вопросу об эквивалентах (1842) и обобщенной теории типов (1853), которая представляет одну из самых оригинальных попыток создания рациональной систематики органических соединений. Но в этом отношении не следует забывать о совместных работах Лорана и Жерара, начатых в 1844 г. и направленных на достижение той же цели. Их сотрудничество было важным событием в истории химии, и о нем будет сказано ниже.

Разработке теории типов содействовало также изучение Вюрцем⁸ и Гофманом⁹ аминов и органических нитрилов, а также работы Уильямсона над спиртами и эфирами, проведенные в 1848—1851 гг.

Здесь можно прервать наш беглый обзор развития органической химии в первой половине XIX в.¹⁰ и сообщить более подробно о жизни

и деятельности упомянутых выше химиков, что позволит нам также выявить разногласия между этими химиками, которые в борьбе за утверждение своих взглядов иногда выступали друг против друга.

2. ФРАНЦУЗСКИЕ ХИМИКИ-ОРГАНИКИ ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ XIX В.

Жан Батист Дюма (1800—1884). Родился в Алэ (Гар), был сначала фармацевтом в Женеве, но одновременно занимался в университете, где благодаря своим способностям снискал расположение Шарля Гаспара де ля Рива (1770—1834) и преподавателя химии и физики Марка Огюста Пикте (1752—1825), которые познакомили Дюма с химическими экспериментальными методами исследования. Дюма вместе с Прево провел исследования по физиологии, привлекая внимание Гумбольдта, который проездом через Женеву познакомился с молодым Дюма и рекомендовал его в Париже, где его назначили в 1821 г. в Политехническую школу препаратором Тенара. В 1832 г. Дюма стал преемником Гей-Люссака в качестве профессора химии в Сорбонне и занимал эту кафедру до 1868 г. Он был также преподавателем Центральной школы, которую основал в 1830 г. совместно с Пеше и Т. Оливье, и Школы искусств и ремесел. Будучи другом Луи Наполеона, Дюма стал министром после избрания Луи Наполеона президентом республики (декабрь 1848 г.), а после государственного переворота 2 декабря 1851 г. был одним из советников Наполеона III. Дюма получил, таким образом, возможность проявлять большую политическую активность в качестве президента Парижского городского совета и генерального инспектора высшего образования (1856). После 1870 г. он утратил политическое влияние и посвятил себя академической деятельности (в 1868 г. был назначен непременным секретарем Парижской Академии наук); заслуживают упоминания его труды как официального историка¹¹. В период своей политической деятельности Дюма усовершенствовал систему снабжения Парижа питьевой водой и давал технические советы по борьбе с филлоксерой и «окаменением» (мускардиной) шелковичного червя.

Кроме многочисленных экспериментальных исследований, о которых будет идти речь далее, Дюма проявил большую активность как популяризатор: в 1828 г. он выпустил «Курс химии в приложении к ремеслам», в 1836 г. — «Лекции по химической философии» — труд, представляющий собой настоящий научный синтез; этот труд получил признание за границей и тем самым значительно способствовал распространению химических знаний. В 1841 г. Дюма совместно с Ж. Б. Буссенго (1802—1887) издал «Очерк химической статистики организованных существ». Опубликовал также «Собрание сочинений» Лавуазье и с 1840 г. был одним из редакторов «Летописей химии и физики». В полемике Дюма бывал иногда резок, а неприязнь его к Лорану и Жерару характеризует Дюма с довольно неприглядной стороны. Несмотря на эти недостатки, он как экспериментатор в различных областях химии был одним из наиболее выдающихся химиков XIX в.

Работы Дюма по атомистике обстоятельно обсуждены ранее; несколько далее рассмотрен его вклад в решение теоретических проблем, который принес немалую пользу при разработке органической химии. Кроме работ по определению атомных весов, следует упомянуть методы определения плотности паров (1826), состава воды (1843) и содержания азота в органических веществах. Дюма открыл трихлоруксусную кислоту (1839) в сотрудничестве с Э. М. Пелло (1811—1890), изучал древесный (метиловый) спирт (1837) и нашел, что он подобен этиловому спирту¹². В сотрудничестве с Буллеем¹³ опубликовал теорию этерина, которую можно считать предшественницей теории радикалов. Дюма и Буллей сравнивали этилен C_2H_4 (при $C = 6$) с аммиаком, вскрыв таким обра-



Жан Батист Дюма.
Гравюра Джинса.

зом аналогию между органическими и неорганическими соединениями; спирт, согласно этой теории, представлял собой $C_4H_4 + H_2O$, эфир — $2C_4H_4 + H_2O$.

Однако без преувеличения можно сказать, что замечательные работы Дюма по изучению действия хлора на органические соединения занимают столь же важное место, как и его работы по определению атомных весов и плотности паров¹⁴. В 1833 г. Дюма изучал¹⁵ действие хлора на скипидар, а год спустя¹⁶ установил состав хлороформа и хлораля. Первый был получен Э ж е н о м С у б е р а н о м¹⁷ (1797—1858) действием хлорной извести на этиловый спирт, а второй — Либихом действием хлора на тот же спирт (1832). Благодаря этим исследованиям Дюма неожиданно установил *эмпирический закон замещения*, которому в органических соединениях подчиняется замещение водорода хлором. Этот закон можно сформулировать следующим образом: *при обработке органических соединений хлором происходит замещение водорода, причем вместо каждого эквивалента водорода в соединение вступает один эквивалент хлора*.

Сам Дюма определил этот закон как «эмпирический» для того, чтобы обособить его от более «общего» закона, высказанного основоположником теории замещения Лораном, а также чтобы не упускать из виду ограничения, которые Дюма всегда накладывал. Действительно, даже в 1838 г. он пытался ограничить значение этого закона¹⁸, заявляя, что в продуктах замещения хлор не может выполнять ту же функцию, что и замещаемый водород. Но немного позднее Дюма напечатал две статьи о химических типах¹⁹; в этих статьях чувствуется влияние Лорана, идеи замещения в них получили значительное развитие. В первой статье сообщается об изу-

чении действия хлора на уксусную кислоту и описывается трихлоруксусная кислота, представляющая собой уксусную кислоту, в которой три атома водорода замещены хлором. Дюма нашел, что при нагревании трихлоруксусной кислоты с аммиаком получаются хлороформ и карбонат аммония. Кроме того, изучая хлорирование метана, Дюма заметил, что при этом образуется не хлористый метилен, а хлороформ и четыреххлористый углерод, тем не менее он приводит полный ряд:

Формулы Дюма	Современные формулы
C_4H_8 — метан	CH_4 — метан
$C_4H_6Cl_2$ — хлоридрат метилена	CH_3Cl — метилхлорид
$C_4H_4Cl_4$ — хлоридрат хлористого метилена	CH_2Cl_2 — метиленхлорид
C_4Cl_8 — хлорид углерода	CCl_4 — четыреххлористый углерод

Аналогичные соображения были высказаны Дюма и по поводу рядов, связанных с муравьиной, уксусной, масляной и сивушно-масляной ²⁰ кислотами. Наконец, Дюма ²¹ дает определение *химического типа*: «Под телами одного и того же химического типа понимаются такие вещества, которые характеризуются одними и теми же основными реакциями, при условии что эти тела образованы из одинакового числа эквивалентов и что считается возможным доказать соединение этих эквивалентов одним и тем же способом». Чтобы распространить аналогию на те соединения, которые являются продуктами замещения, хотя и обладают совершенно различными свойствами, Дюма ввел также понятие *механического типа*, включив в него: *тип спирта, тип ацетата, тип эфира, тип альдегида, тип кислоты* и т. д.

Оригинальность соображений Дюма о типах и замещении ставилась под сомнение различными историками, но останавливаться на этом не имеет смысла, поскольку речь идет не о столь важной проблеме, как это некоторые утверждают. Заслуги Лорана, Жерара, Либиха и Вёлера, т. е. тех, кто оспаривал приоритет Дюма, будут показаны далее. Здесь же можно ограничиться лишь кратким обзором трудов этого ученого, который оказал столь большое влияние на развитие органической химии ²².

О г у с т Л о р а н (1808—1853). Родился в Ля Фоли (близ Лангра). После обучения химии у Дюма был профессором в Бордо и химиком Монетного двора в Париже вплоть до преждевременной смерти. Его жизнь как исследователя проходила в сотрудничестве с Жераром; оба молодых ученых, кстати сказать, придерживавшихся демократических идей, резко выступали против Дюма. В Париже Лоран имел в своем распоряжении скромную лабораторию, где, несмотря на слабое здоровье, выполнил важные исследования, почти целиком относящиеся к органической химии. Лоран открыл фталевую кислоту и фталевый ангидрид (1836), адипиновую кислоту (1837), выделил хризен и пирен из каменноугольной смолы (1837), изучил нафталин, антрацен и их различные производные, установил, что пикриновая кислота есть тринитропроизводное фенола, и, самое главное, заложил основы теории замещения в органических соединениях и теории ядер (1836), имевшей значение для разработки теории типов. Лоран написал «Метод химии», опубликованный Малле в Париже (1854). В первой же своей статье Лоран ²³ постулировал, что при замещении хлором водорода в органическом соединении он занимает место водорода, так что хлорпроизводное аналогично тому соединению, производным которого оно является. Заключение такого рода находилось в очевидном противоречии с дуалистической теорией Берцелиуса и не могло не вызвать протеста стокгольмского химика ²⁴, который писал: «Столь электроотрицательный элемент, как хлор, не может никогда вступать в органический радикал: такая идея противоречит основным принципам химии; электроотрицательная природа хлора и его сильное сродство приводят к тому, что он может встречаться как составная часть характерного для него соединения».

В статье 1836 г. «Теория органических соединений» Лоран выдвигает ряд положений, причем некоторые из них связаны с теорией ядер.

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Приведем из них следующие:

а) Атомы и молекулы, соединяясь при образовании органических соединений, следуют простым законам, подобным законам для газов (Гей-Люссак), т. е. 1, 2, 3, 4... атома, молекулы или объема простого или сложного тела соединяются с 1, 2, 3, 4... атомами, молекулами или объемами другого простого или сложного тела.

б) Все органические соединения происходят от углеродистого водорода («гидрокарбида»), *основного радикала*, который часто не сохраняется в этих соединениях, но представлен в них *производным радикалом*, имеющим то же самое число эквивалентов.

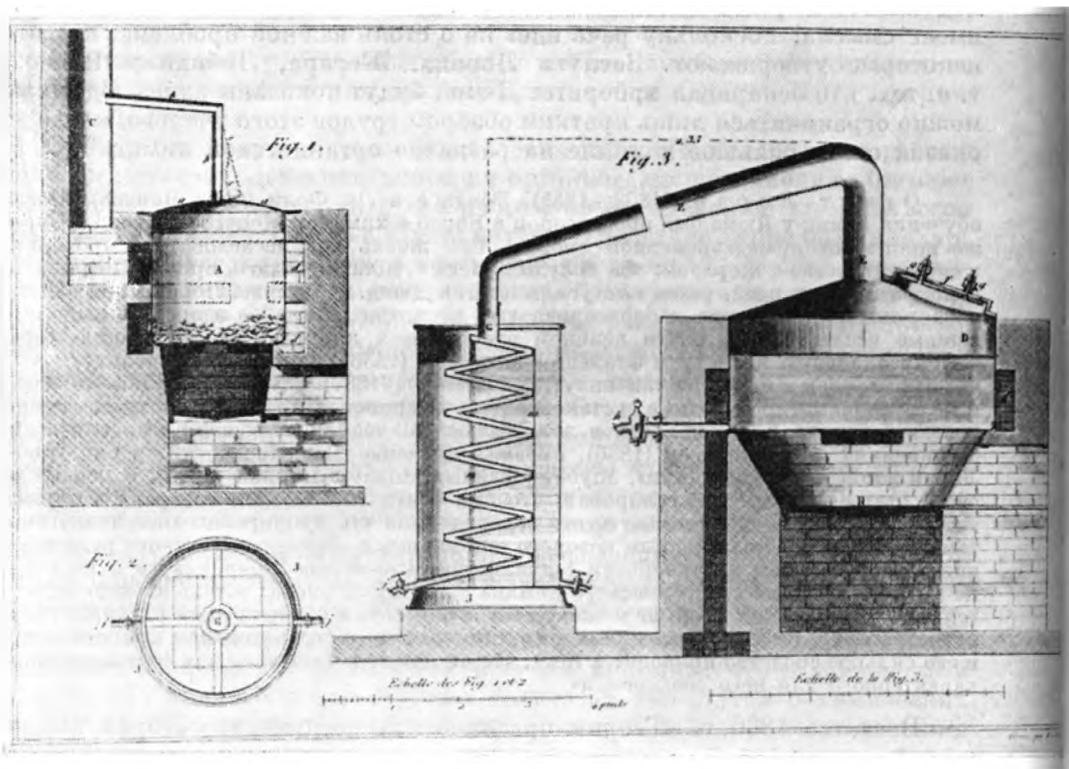
в) Углеродистые водороды, подвергаясь дегидрирующему действию, теряют постепенно водород, но всегда приобретают эквиваленты дегидрирующего тела, замещающие водород.

г) Если соединение лишается части углерода, оно выбывает из ряда и образует новый радикал.

Там же Лоран дал классификацию «углеродистых водородов», которая представляет первую попытку их рациональной систематики, основанной на предположении о существовании основных радикалов, или ядер²⁵.

Шарль Жерар (1816—1856). Родился в Страсбурге. Сначала обучался торговому делу в Лейпциге, где познакомился с О. Л. Эрדманом, который способствовал его занятиям химией. В 1835 г. молодой Жерар опубликовал в «Журнале практической химии», основанном тем же Эрдманом, статью о формулах природных силикатов, которая вызвала весьма благоприятный отклик со стороны немецких химиков, в том

Оборудование для перегонки смолы. Рисунок из «Курса химии в приложении к ремеслам» Ж. Б. Дюма.





Шарль Жерар.

числе, по-видимому, и Либиха. Действительно, немного спустя Жерар направился в Гиссенскую лабораторию, где занимался в течение шести месяцев. В Гиссене он перевел книгу Либиха «Введение в изучение химии»; перевод был издан в Париже²⁶, который для молодого эльзасского химика был чем-то вроде научной Мекки. Жерар был принят в лабораторию Дюма (октябрь 1838 г.) и познакомился также с его в высшей степени захватывающей манерой преподавания. В 1839 г. Жерар опубликовал статью о гелленине и тотчас после нее другую — о конституции органических солей и их сопоставлении с аммонийными солями²⁷. В этом сочинении, в котором чувствуется влияние Дюма, Жерар рассматривает вопрос о плотности паров, понятия о ядрах и о парных веществах²⁸. Жерар опубликовал статью «О тминном масле» (совместно с Кауром)²⁹ и затем «Опыт химической классификации органических веществ»³⁰, где выдвигает три положения:

- 1) Каждое органическое вещество, разлагаясь под действием химического агента, выделяет C_4O_4 , H_4O_2 , N_2H_6 или кратное этих количеств.
- 2) Когда органическое вещество обладает таким составом, что его элементы не могут удовлетворять указанному закону, 2, 3 или $\frac{1}{2}$ больше эквивалентов этого вещества объединяются, образуя C_4O_4 , H_4O_2 или N_2H_6 или же кратное этих количеств, а остальные элементы продолжают оставаться соединенными.
- 3) Когда органическое вещество разлагает другое, так что часть их элементов остаются соединенными, происходит выделение C_4O_4 , H_4O_2 , N_2H_6 или кратного этих количеств.

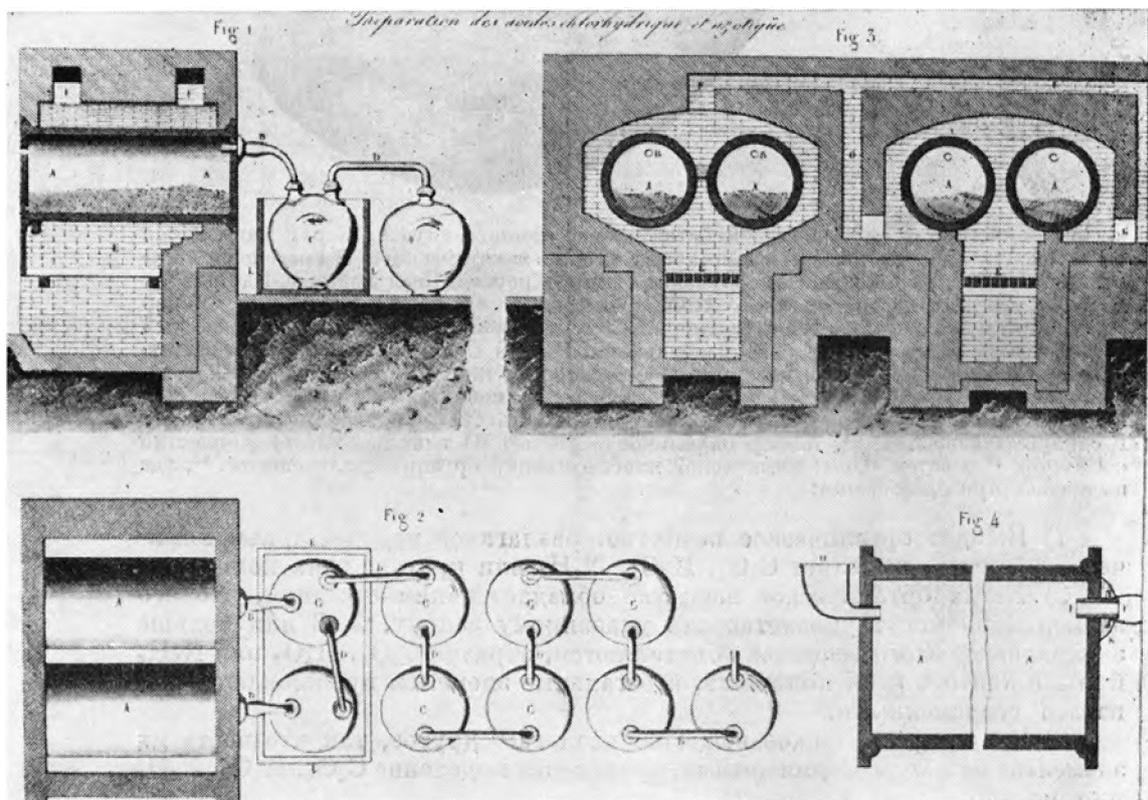
VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

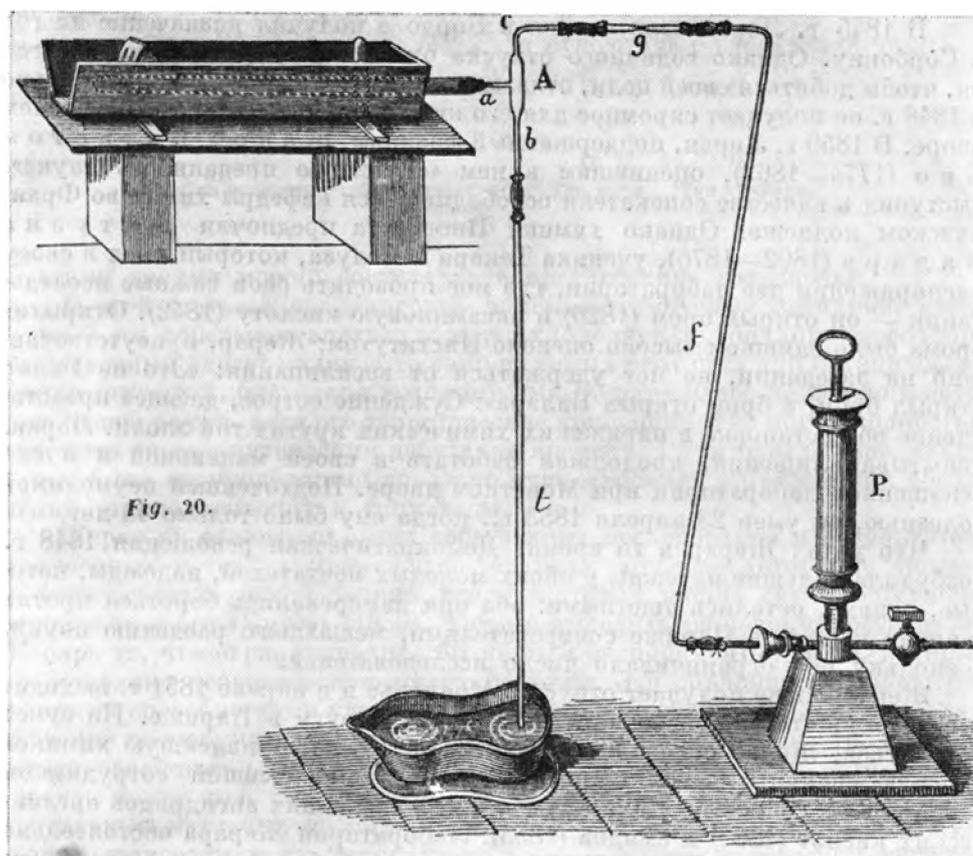
Основываясь на экспериментальных данных, Жерар утверждал, что эквивалент угольной кислоты должен быть C_4O_4 , углерода C_4 , воды H_4O_2 , кислорода 200 при $H = 12,5$ и т. д., что электрохимическая теория не согласуется с химическими эквивалентами и что приемлема только теория типов Дюма.

Эта статья была неблагоприятно встречена химиками Академии, но Жерар продолжал следовать намеченному пути и спустя год напечатал другую статью: «Соображения об эквивалентах некоторых простых и сложных тел»³¹, где проявил очень широкую эрудицию (способность Жерара к восприятию новых данных поразила Балара, который отозвался о ней как о чудесной) и удивительно правильно установил целый ряд формул, например H_2O , K_2O , $(KN)O$, HCl , KCl , H_2SO_4 , SK_2O_4 , $S(NK)O_4$, HNO_3 , KNO_3 , $C_2H_4O_2$ (уксусная кислота). Эти идеи были развиты год спустя в первом томе «Очерка органической химии»³² — книге, написанной весьма увлекательно.

В 1844 г. Жерар познакомился с Лораном, и обоих связала настолько крепкая дружба, что история химии может указать лишь на немногие подобные примеры, разве что на дружбу Либиха и Вёлера. Но Лоран был преподавателем в Бордо, а Жерар в Монпелье: обмен мыслями между ними был очень живым, и первый испытал влияние второго, на что указывает статья Лорана «Исследования азотсодержащих соединений»³³, где, рас-

Оборудование для приготовления соляной и азотной кислот. Рисунок из курса «Общей химии» Т. Ж. Пелуза и Э. Ферми.





Аппарат для определения азота по Дюма. Рисунок из «Курса органической химии» Ш. Жерара (Париж, 1853).

ширяя закон четных чисел, высказанный Жераром, согласно которому число атомов водорода в органических соединениях делимо на 4, Лоран формулирует правило: *в каждом азотсодержащем соединении, представленном 4 объемами, сумма атомов водорода и азота всегда кратна 4*. Если вместо этого соотносить соединения, и это предпочтительнее, с 2 объемами, то правило четных чисел может быть определено следующим образом: *в каждом органическом веществе сумма атомов водорода, азота, фосфора, мышьяка, металлов и галогенов должна быть четным числом*.

Это правило сохраняет значение для органической химии, хотя существование свободных радикалов, доказанное в последнее пятидесятилетие, ограничивает сферу его применения. Оно было установлено как эмпирическое, тогда как классическая теория валентности придавала ему рациональное содержание; даже будучи ограниченным, это эмпирическое правило сохраняет все же большое значение как ориентир в исследованиях. Но вернемся к сотрудничеству двух друзей, которое при их удалении друг от друга не могло стать таким тесным, как они этого хотели бы. Химия была идеалом, который сблизил их, и Париж должен был бы стать средством для достижения общей цели.

В 1845 г. Лоран взял отпуск в Бордо и получил назначение на год в Сорбонну. Однако годовичного отпуска оказалось недостаточно, и тогда он, чтобы добиться своей цели, отказывается от должности в Бордо; только в 1848 г. он получает скромное для его квалификации место при Монетном дворе. В 1850 г. Лоран, поддержанный физиком Жа ном Б а т и с т о м Б и о (1774—1862), оценившим в нем «страстную преданность науке», выступил в качестве соискателя освободившейся кафедры химии во Французском коллеже. Однако химики Института предпочли А н т у а н а Б а л а р а (1802—1876), ученика Тенара и Пелуза, который имел в своем распоряжении две лаборатории, где мог проводить свои важные исследования — он открыл бром (1826) и оксаминовою кислоту (1842). Открытие брома было слишком высоко оценено Институтom; Жерар, присутствовавший на заседании, не мог удержаться от восклицания: «Это не Балар открыл бром, а бром открыл Балара». Суждение острое, дающее представление об обстановке в парижских химических кругах той эпохи. Лоран, испытывая лишения, продолжал работать в своей маленькой и плохо оснащенной лаборатории при Монетном дворе. Подточенный неумолимой болезнью, он умер 23 апреля 1853 г., когда ему было только 45 лет.

Что делал Жерар в то время? Демократическая революция 1848 г. возбудила большие надежды у обоих молодых мечтателей, надежды, которые, однако, остались тщетными: оба они намеревались бороться против занятия кафедр в Париже совместителями, мешавшего развитию науки, поскольку оно ограничивало число исследователей.

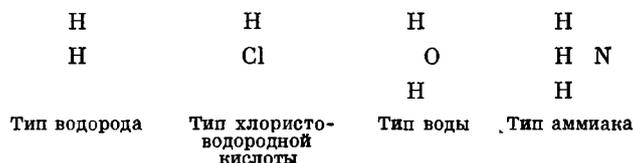
Жерар также получает отпуск в Монпелье и в апреле 1851 г. выходит в отставку, чтобы присоединиться к своему другу в Париже. Не сумев устроиться, Жерар основал частную лабораторию, привлекая химиков и из-за границы; здесь сформировался Кьюца, бывший сотрудником Жерара в их совместных классических исследованиях ангидридов органических кислот (1852) и амидов (1853). Лаборатория Жерара обстоятельно описана его сыном и Гримо³⁴; эта интересная работа дает представление о привязанности молодого эльзасца к научным исследованиям.

Заслуги Жерара произвели, наконец, впечатление в официальных кругах, и отношение к ученому изменилось. Правда, он не получил официальной кафедры в Париже, но в 1855 г. Дюма предложил ему кафедру в Страсбурге, где в его распоряжение предоставлялась лаборатория, оборудованная для исследовательской работы. В 1856 г. Жерар избирается корреспондентом Института, но 10 августа того же года в результате приступа перитонита умирает в возрасте 40 лет. Трагична судьба обоих химиков, которые, конечно, если бы прожили дольше, смогли оставить еще более глубокий след в науке. Лорану все же удалось закончить книгу «Метод химии», а Жерар успел довести до конца свой большой труд «Курс органической химии»³⁵, который и теперь еще читается с живым интересом.

Рассмотрим несколько более обстоятельно экспериментальные работы Жерара, приведшие его к самым блестящим теоретическим поискам XIX в.

В 1845 г., изучая действие анилина на кислоты и хлорангидриды кислот, Жерар³⁶ открыл оксанилид, форманилид и бензанилид, что позднее в работе, выполненной в сотрудничестве с Кьюца³⁷, привело его к приговору амидов (действием аммиака на хлорангидриды кислот). А уже в работе, проделанной совместно с Лораном³⁸, Жерар обнаружил, что образование анилидов подтверждает мысль о сохранении при химических реакциях остатков без изменения. Из наиболее важных экспериментальных исследований Жерара следует отметить те, которые были посвящены ангидридам органических кислот³⁹ и которые являются выдающимися

не только в экспериментальном, но и в теоретическом отношении. В самом деле, Жерар утверждает, что существуют следующие типы:



С этими типами можно сопоставлять органические соединения.

В этой статье Жерар впервые описывает уксусный ангидрид, полученный им действием ацетилхлорида, хлорокиси и трихлорида фосфора на безводный ацетат калия. Это одно из самых полезных для органической химии открытий, благодаря которому имя Жерара навсегда вошло в историю нашей науки, хотя его теоретические концепции и не могли полностью выстоять перед критическим действием времени. Во всяком случае, таким путем было неопровержимо доказано существование органических соединений, принадлежащих к типу воды.

Жерар на основании своих собственных исследований и результатов, полученных в тот же промежуток времени другими авторами, пришел к формулировке новой теории типов, которая нашла самое блестящее отражение в его «Курсе» (1856). Трудно выделить из совокупности работ Жерара те, что ограничивались бы чистым экспериментом, и те, которые представляют теоретическую интерпретацию. Это объясняется ярковыраженными способностями ученого делать широкие обобщения. Он придавал значение экспериментальным фактам не самим по себе (как это, к сожалению, свойственно многим исследователям, полагающим, что можно строить науку при помощи отрывочных сведений, полученных экспериментальным методом), но лишь поскольку факты укладывались в общую теорию, призванную их систематизировать. Изучение творческой деятельности Жерара с эпистемологической точки зрения было бы очень интересно и выдвинуло бы его на первый план в истории формирования теории.

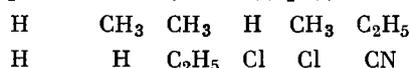
В своем «Курсе» Жерар классифицировал все органические вещества на основе уже упоминавшихся четырех типов; при этом он опирался не только на исследования свои и Лорана⁴⁰, но и на работы Вюрца и Гофмана, посвященные органическим основаниям, а также на работы Уильямсона по эфирам, которые были проведены в период 1848—1851 гг. и о которых речь будет идти далее.

Мы не хотели бы здесь упустить из виду то, что Т. С т е р р и Х а н т (1826—1892) сделал попытку классифицировать неорганические и органические вещества по типу воды. Некоторые из его статей, напечатанных в «Американском научном журнале»⁴¹, были затем резюмированы в его «Органической химии» (1852).

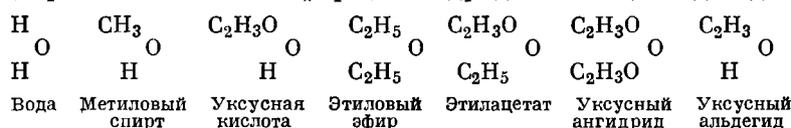
Унитарная система классификации органических соединений, как сам Жерар назвал свою теорию типов, может быть в противоположность дуалистической системе Берцелиуса, привела не только к отнесению формул соединений к четырем основным типам, но и к распределению веществ по рядам в соответствии с химической аналогией. Применимость критерия *аналогии* была уже давно установлена с очевидностью для некоторых групп веществ. Шеврель в работе «Химические исследования жирных тел животного происхождения»⁴² уже разъяснил отношения, существующие между различными жирными кислотами; Шиль⁴³ применил критерий аналогии к спиртам [введя при этом понятие гомологии], а исследо-

вания Коппа ⁴⁴ осветили ярким светом соотношения между составом, конституцией и физическими свойствами гомологических соединений, т. е. соединений, химически подобных, но отличающихся по составу на группу CH_2 или $n\text{CH}_2$. К гомологическому ряду Жерар добавил два других: *изологический* и *гетерологический*. В изологический ряд входят соединения, химически подобные, но отличающиеся по составу, например этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и фенол $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$; пропионовая кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и бензойная кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, которые отличаются друг от друга на C_4 . В гетерологический ряд входят соединения, химически различные, которые, однако, аналогичны по своему происхождению; таковы, например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; амиловый спирт $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ и валериановая кислота $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

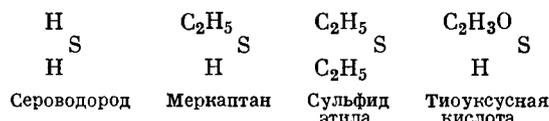
Классификацию соединений, согласно их химическим функциям, Жерар излагает в четвертом томе своего «Курса». К типу водорода и к типу хлористоводородной кислоты Жерар причислил соответственно углеводороды и галогенопроизводные углеводородов вместе с нитрилами:



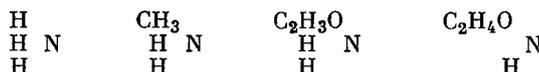
к типу воды, самому многочисленному и лучше изученному, — спирты, кислоты, простые и сложные эфиры, ангидриды кислот, альдегиды и т. д.:



Меркаптаны, органические сульфиды и тиоуксусная кислота рассматривались как производные сероводорода, относящегося к типу воды:



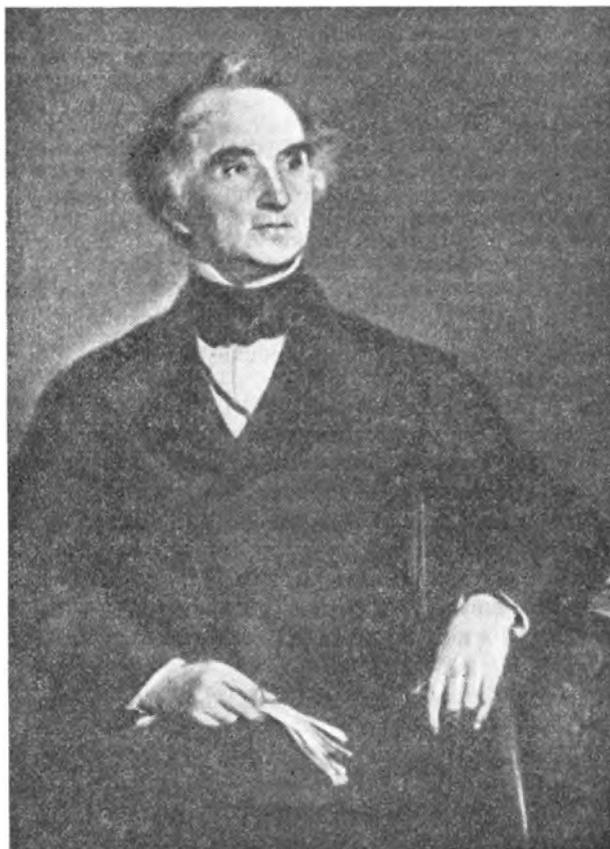
К типу аммиака Жерар причислил амины, амиды, имиды и т. д.:



При беспристрастном рассмотрении этой унитарной системы нельзя не признать, что она была значительным шагом вперед в органической химии. Правда, мы здесь еще очень далеки от структурных формул, но система Жерара ввела некоторые скорее критерии, чем принципы, последующее применение которых способствовало прогрессу органической химии. И в этом немалая заслуга Жерара, благодаря которой его имя навсегда вошло в историю органической химии.

3. ЛИБИХ И ЕГО ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Юстус Либих (1803—1873) родился в Дармштадте, рано проявил большую склонность к экспериментальным исследованиям и наблюдениям. Его первые опыты, которые он проделывал в задней комнате небольшой аптекарской лавки своего отца, были посвящены приготовлению красок и лаков, и Либих весело вспоминал о своем детстве, когда его больше привлекал какой-нибудь «химический» опыт, а не уроки в школе. Побывав практикантом в аптеке, Либих поступил в университет, сначала



Юстус Либих. Портрет работы Траутшольда.

в Бонне, а затем в Эрлангене. В Эрлангенском университете преподавал Шеллинг — один из виднейших представителей немецкого философского романтизма (который на какое-то время направил Либиха на занятия «натурфилософией») ⁴⁶, а также химик Карл Г. Г. Кастнер (1783—1857), не сумевший приобщить Либиха к научным исследованиям. Прельщаемый большой научной известностью Сорбонны, Либих, едва достигнув 19 лет, отправился в Париж, где благодаря рекомендации Гумбольдта был принят в лабораторию Гей-Люссака и там выполнил несколько исследований фульминатов (1823). В результате настойчивых хлопот Гумбольдта Либих получил в 24-летнем возрасте кафедру химии в Гиссене, которую покинул через 28 лет, перейдя в Мюнхен (Бавария), где оставался до самой смерти. В Гиссене, преодолев первоначальное противодействие, вызванное его молодостью и властным характером, Либих основал исследовательскую лабораторию, которая вскоре приобрела мировую славу; она привлекла к себе и итальянских химиков, среди которых был, в частности, Собреро ⁴⁶.

Либих обладал замечательным даром преподавания и сумел создать школу, в которой сформировались многие прославленные химики, такие, как Г. Буфф (1828—1872), Франкланд, Герман Фелинг (1812—1885), Карл Ремигиус Фрезениус (1818—1897), Жерар, А. В. Гофман, Кекуле, Собреро, Штреккер, Фольгард, Генрих Вилль (1812—1890), Уильямсон, Вюрц и многие другие ⁴⁷. Либих значительно обогатил органическую химию оригинальными исследованиями: он изучал альдегиды, органические кислоты, ацетали, соли гремучей кислоты; независимо от Суберана открыл хлороформ (1831) ⁴⁸, хлораль (1832) ⁴⁹ и разъяснил природу ацетальдегида (1834) ⁵⁰ и органических кислот ⁵¹.

Следует отметить дружеское сотрудничество Либиха с другим выдающимся химиком — Вёлером, начавшееся с классических исследований радикала бензоила (1832) ⁵² и продолжавшееся в течение нескольких лет исследованием мочевой кислоты и ее производных.

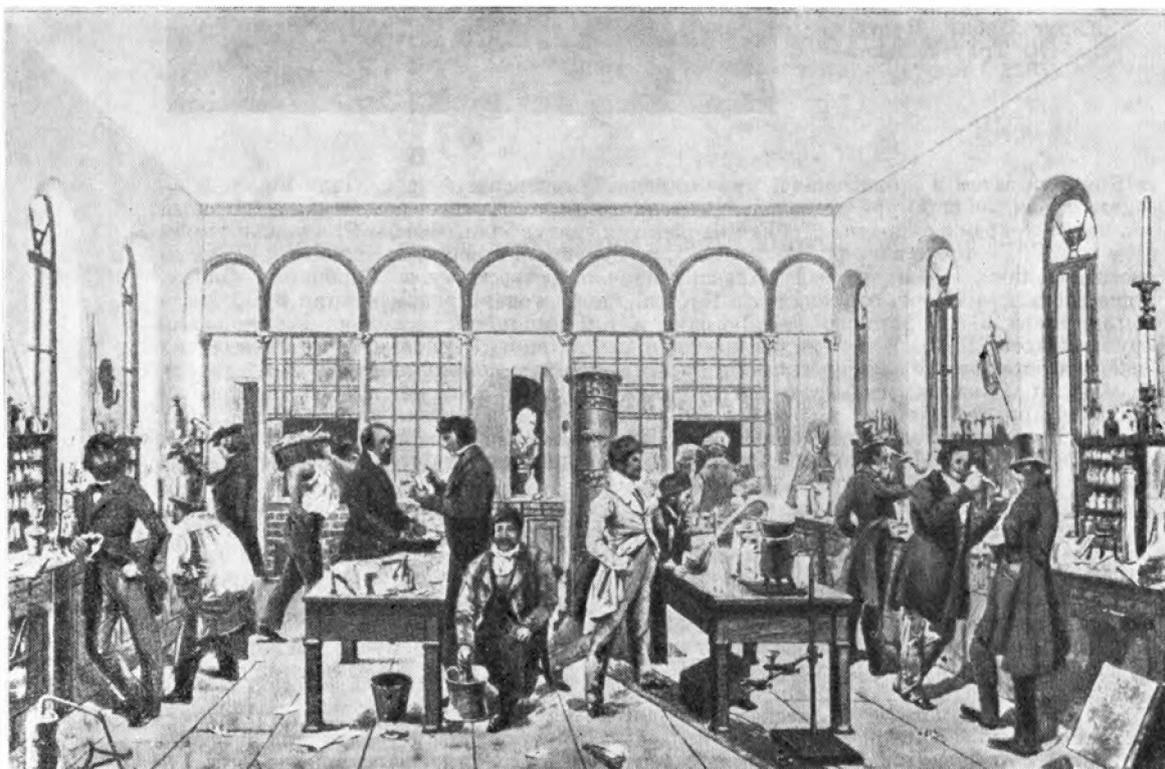
VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Либиху принадлежат также работы по неорганической химии (исследование соединений сурьмы, алюминия, кремневой кислоты). Он был одним из первых, кто систематически и научно применял достижения химии в сельском хозяйстве, физиологии и патологии. Он занимался практическим изучением удобрений, предложил питательный экстракт, носящий его имя, и разработал химическую теорию брожения.

Перу Либиха принадлежит много трудов, из которых мы назовем следующие: «Химия в приложении к земледелию и физиологии»⁵³ (1840), «Животная химия, или органическая химия в ее применении к физиологии и патологии» (1842), «Химический процесс питания растений и законы природы в земледелии» (1862). В 1844 г. опубликовал «Химические письма» — популярный труд, который получил широкий отклик и был переведен на основные языки⁵⁴. В 1837 г. вместе с Вёлером и Поггендорфом Либих приступил к изданию «Словаря по чистой и прикладной химии», а с 1848 г. (после смерти Берцелиуса) был одним из редакторов «Ежегодных обзоров успехов химии». В 1832 г. Либих основал «Летописи фармации», которые с 1839 г. получили заглавие «Летописи химии и фармации» (редакторы — Либих и Вёлер) и «Летописи химии Юстуса Либиха»⁵⁵. Зять Либиха М. Каррьер в 1874 г. издал «Речи и статьи Ю. Либиха».

Первый период научной деятельности Либиха почти исключительно посвящен исследованиям в области органической химии, которые в значительной мере способствовали развитию этой науки как важного раздела химии. Говорят, что еще до поступления в лабораторию Гей-Люссака Либих проводил опыты с некоторыми фульминатами, но без заранее поставленной цели. В Париже Либих изучал фульминаты под руководством выдающегося химика и нашел, что они по своему составу обладают большой аналогией с цианатами⁵⁶. Это был один из первых случаев изомерии,

Лаборатория Либиха. Гравюра Траутшольда (1840).



и он был замечен не только Либихом, но и Вёлером⁵⁷. Статья Либиха и Вёлера «О радикале бензойной кислоты» интересна не только для теории радикалов; она представляет интерес и благодаря приведенным в ней экспериментальным данным. Авторы установили сначала формулу бензойной кислоты и исправили формулу $C_{15}H_{14}O_4$, принимавшуюся до тех пор (Берцелиус), на $C_{14}H_{12}O_4$, которая лучше отвечала аналитическим данным. Эта формула вычислена на основе атомных весов, принятых тогда Берцелиусом, и, понятно, содержит удвоенное число атомов С, Н и О по сравнению с современной формулой ($C_7H_6O_2$). Маслу горького миндаля (бензальдегиду) Либих и Вёлер придали формулу $C_{14}H_{12}O_2$; действием едкого кали на бензальдегид они получили бензоат калия, но бензилового спирта не выделили. Реакцию между бензальдегидом и едким кали предстояло разъяснить Канниццаро⁵⁸, выделившему и второе образующееся при этом соединение — бензиловый спирт. Но Либих и Вёлер отметили, что в масле горького миндаля, в бензойной кислоте и бензоилхлориде остается без изменения радикал $C_{14}H_{10}O_2$, который они назвали *бензоилом*. Понятие радикала получило, таким образом, второе экспериментальное подтверждение, принесшее пользу при дальнейшей разработке теории радикалов. Первое доказательство связано с радикалом *этиленом* C_4H_4 , который Дюма и Буллей⁵⁹ обнаружили в спирте и эфире. В статье Дюма и Пелиго⁶⁰ «О древесном спирте и различных соединениях, из него получающихся» указывается на существование также и радикала C_2H_2 , современного метилена. Работа Либиха⁶¹ по изучению этилового (уксусного) альдегида, которому он придавал формулу $C_4H_8O_2$, и Реньо⁶² по изучению «хлорида альдегидена» $C_4H_8Cl_2$ внесли новый вклад в теорию радикалов.

В статье «О конституции эфира и о его соединениях»⁶³ Либих принимает существование радикала *этила* C_4H_{10} , что вытекает, как он полагал, из формул эфира, спирта, хлористого этила, эфира азотной кислоты, эфира бензойной кислоты и т. д. Так теория этерина была заменена теорией этила.

В 1837 г. Либих вместе с Дюма⁶⁴ определил органическую химию как химию сложных радикалов — положение, которого Либих придерживался и дальше. «Органическая химия, — заявили Дюма и Либих, — имеет свои собственные элементы, которые выполняют те функции хлора и кислорода, те функции металла. Циан, амид, бензоил, радикалы аммиака, жиров, спирта и их производных представляют настоящие элементы органического вещества».

Становлению теории радикалов существенно помогли также «Исследования сивушного масла» О г ю с т а К а у р а (1819—1891)⁶⁵, который показал, что в открытом им амиловом спирте присутствует еще один радикал — *амил*, и не менее важные работы Р о б е р т а В и л ь г е л ь м а Б у н з е н а (1811—1899) по изучению *какодила*⁶⁶ — радикала, содержащего мышьяк и присутствующего в одной из составных частей «алкарсина» или жидкости Каде.

Роберт Бунзен родился в Гёттингене, был профессором химии в Касселе, Марбурге, Бреславле и Гейдельберге. Ему принадлежат оригинальные исследования в различных областях химии, но, будучи человеком редкой скромности — быть может, равной его рассеянности, вошедшей в поговорку, — он не стал основоположником школы, как Либих и другие. Кроме какодила, исследовал много мышьяковых органических производных. Провел классические, по определению Оствальда, исследования по фотохимии. При помощи спектрального анализа (превращенного им вместе с Кирхгофом в одно из самых чувствительных средств распознавания элементов) Бунзен открыл цезий (1860) и рубидий (1861) в маточных водах соляных источников Дюркхейма.



Роберт Вильгельм Бунзен. Портрет работы И. Маркса.

Металлический рубидий был им выделен в том же году электролизом расплавленного хлористого рубидия. Бунзен изобрел гальванический элемент и лабораторную горелку, которые носят его имя ⁶⁷.

К 1840 г. Либих начал принимать участие в обсуждении практических проблем химии и занялся вопросами агрохимии и физиологической химии. В работе «Химия в приложении к земледелию и физиологии» Либих защищал необходимость введения в почву не органических компонентов *перегноя*, а неорганических веществ. Либих утверждал: «Навоз, испражнения животных и людей оказывают на жизнь растения влияние, которое обязано не их органическим компонентам, но, хотя и не прямо, продуктам их разложения и гниения, а именно результату превращения их углерода в угольную кислоту и их азота — в аммиак и азотную кислоту. Органическое удобрение, состоящее частично или преимущественно из растений и животных, заменяется неорганическими соединениями, на которые оно распадается в почве».

Согласно Либиху, в почву под посевы надо вносить удобрения, содержащие аммиак, азотную кислоту, фосфорную кислоту, известь, магнезию, поташ и пр. На опытном поле в окрестностях Гиссена Либих доказал пользу минеральных удобрений.

Эти исследования Либиха наряду с изучением им поглощения почвой питательных веществ положили начало настоящей большой промышленности искусственных химических удобрений и способствовали тому, чтобы направить агрохимию на рациональную трактовку проблем, которые перед



Фридрих Вёлер. Гравюра И. Френтраута.

ней возникали. В этом отношении нельзя обойти молчанием его *механико-химическую теорию брожения*⁶⁸, согласно которой ферменты вследствие их способности к легкому разложению вызывают последующее разложение веществ, способных бродить, также и в результате механического влияния. Эта теория впоследствии оказалась несостоятельной в сопоставлении с «виталистической» теорией Пастера и особенно новыми исследованиями природы ферментов, но для периода, в который она была выдвинута, ее влияние было благотворным, поскольку она стимулировала постановку новых исследований.

Обнаруженная Либихом аналогия между процессами брожения и гниения помогла открытию причины последнего.

Из этого краткого изложения видно, что многосторонняя деятельность Либиха принесла огромную пользу для развития химии⁶⁹.

4. ДРУГИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ, РАБОТАВШИЕ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Фридрих Вёлер (1800—1882). Родился в Эшерсгейме, близ Франкфурта-на-Майне, сначала изучал медицину в Марбурге, где увлекся химией и принялся в импровизированной лаборатории за опыты с производными циана. Еще студентом без руководителя он приготовил независимо от Дэви родистый циан и тиоцианат ртути⁷⁰. Затем Вёлер перешел в Гейдельбергский университет, где продолжал занятия медицинской и получил в 1823 г. диплом. В Гейдельберге Леопольд Гмелин заметил пристрастие к химии способного студента-медика и после окончания Вёлером университета рекомендовал его Берцелиусу. Вёлер отправился в Стокгольм и в течение года с увлечением

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

работал под руководством этого замечательного ученого ⁷¹ После возвращения в конце 1824 г. в Германию был назначен профессором в Школу искусств и ремесел в Берлине. В те же годы Вёлер переводил «Учебник» и «Обзоры» Берцелиуса. В 1828 г. он осуществил синтез мочевины. Хотя Вёлер находился в окружении химиков очень высокого уровня — в Берлине преподавали химию Митчерлих, братья Розе и Густава Магнус (1802—1870), все вышедшие из Стокгольмской школы, — в 1831 г. он принял назначение профессором химии в Кассель. Затем, в 1836 г., стал преемником Фридриха Штроемера (1776—1835) — ученик Воклена, открыл кадмий (1817) — на кафедре Геттингенского университета, где преподавал до самой смерти. В 1829 г. Вёлер познакомился с Либихом во Франкфурте, и между ними тотчас же завязалась дружба, которая привела к тесному сотрудничеству. Оба начали занятия химией с изучения производных циана и продолжали эти исследования, перейдя потом к исследованиям мочевой кислоты. В 1832 г. они занимались радикалом бензойной кислоты, о чем уже было сказано выше. Органическая химия многим обязана Вёлеру. Но наиболее важными открытиями этот методичный экспериментатор обогатил в первую очередь неорганическую химию. Напомним об его исследованиях алюминия, бора и кремния. В 1828 г. он получил алюминий, действуя на хлористый алюминий калием ($\text{AlCl}_3 + 3\text{K} \rightarrow 3\text{KCl} + \text{Al}$); в 1856 г. получил аморфный бор, действуя на борную кислоту натрием ($\text{B(OH)}_3 + 3\text{Na} \rightarrow 3\text{NaOH} + \text{B}$), и кристаллический бор, нагревая борный ангидрид с алюминием ⁷² ($\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$); в 1857 г. он получил графитоподобный кремний при сильном нагревании смеси кремнефтористого калия с алюминием ($3\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Al} \rightarrow 6\text{KF} + 4\text{AlF}_3 + 3\text{Si}$). Вёлер отметил также образование метилсилана, полученного позднее в чистом виде Фриделем и Ладенбургом (1871).

Как и Либих, Вёлер создал школу и оставил многочисленных учеников, из которых следует назвать Рудольфа Фиттига (1835—1910), Антона Гейтера (1833—1889), Ганса Гюбнера (1837—1884), Иоганна Л. В. Кнопфа (1817—1891), Кольбе, Георга Андреаса Штеделера (1821—1871).

Наряду с проведением экспериментальных исследований Вёлер необычайно активно занимался популяризаторской деятельностью. Уже упоминалось о его переводах учебника и «Ежегодных обзоров» Берцелиуса; не менее активно было его сотрудничество в «Словаре» Либиха, Поггендорфа и Вёлера; кроме того, он написал «Краткий учебник неорганической химии», «Краткий учебник органической химии» (1840), выдержавшие несколько изданий, и «Анализ минералов на примерах» (2-е изд., 1861 г.). Часть переписки с Либихом была опубликована А. В. Гофманом и Э. Вёлером (Braunschweig, Vieweg, 1888) ⁷³.

Герман Кольбе (1818—1884). В то время как вклад Вёлера в трактовку теоретических проблем химии почти заслонен работами Либиха, роль Кольбе проявляется в полном блеске в результате его независимого склада ума и острого критического духа. Кольбе родился в Эллихаузене, близ Гёттингена, изучал химию у Вёлера (с 1838 г.), в 1842—1847 гг. — ассистент Бунзена в Марбурге и Лайона Плейфера (1819—1898) в Лондоне, в 1847—1851 гг. — редактор «Словаря» Либиха — Поггендорфа — Вёлера (в Брауншвейге). С 1851 по 1865 г. — преемник Бунзена на кафедре в Марбурге, а с 1865 г. до конца жизни — профессор Лейпцигского университета, где оставил после себя хорошо оборудованную лабораторию.

Многочисленные экспериментальные работы Кольбе относятся исключительно к области органической химии. В его работах нелегко отделить теоретические исследования от чисто экспериментальных, настолько тесно они связаны между собой. Напомним о его исследованиях по синтезу углеводов путем электролиза солей жирных кислот и щелочных металлов (1847), об изучении какодила и его производных (1849), о синтезе салициловой кислоты и других ароматических оксикислот действием угольного ангидрида на феноляты щелочных металлов (1859) — синтез, который впоследствии приобрел значение для промышленного приготовления этой кислоты. Кольбе способствовал также выяснению химической природы спиртов, альдегидов и кетонов, сульфокислот; убедительно показал связь между нитридами и жирными кислотами (1848) и т. д. Он был весьма искусным экспериментатором и вносил изменения также в лабораторную аппаратуру; так, одним из первых он применил обратный холодильник (1847).

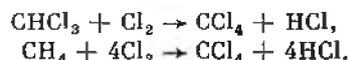
Подобно Либиху и Вёлеру, Кольбе проявил большую активность как преподаватель и популяризатор. Был не только редактором, но и сотрудником в составлении «Словаря» Либиха — Поггендорфа — Вёлера. Подготавливая органическую часть «Учебника» Грахема-Отто, написал обстоятельный «Учебник органической химии». Кроме того, он автор двух небольших книг — одной по неорганической, а другой по органической химии (1877—1883); он опубликовал очерк исторического развития теоретической химии ⁷⁴, где приписал себе заслугу в постулировании четырехвалентности углерода. В 1870—1884 гг. руководил «Журналом практической химии»;



Герман Кольбе.

Из многочисленных учеников Кольбе упомянем Теодора Курциуса, Владимира Марковникова (1838—1904)⁷⁵, Эрнста Мейера (1847—1916), который стал зятем Кольбе, Рудольфа Шмитта (1830—1898). Сотрудником Кольбе был Франклянд, о деятельности которого будет сказано несколько ниже в связи с разработкой теории валентности⁷⁶.

Участие Кольбе в экспериментальной разработке важнейшего вопроса о конституции органических соединений, связанное с его вкладом в теорию замещения, в теорию радикалов и т. д., началось с 1843 г.^{76а} с изучения действия хлора на сероуглерод — с реакции, которая привела к получению четыреххлористого углерода ($\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$). Последнее соединение уже было получено в 1840 г. действием хлора на хлороформ (Реньо) и действием хлора на метан на солнечном свете:

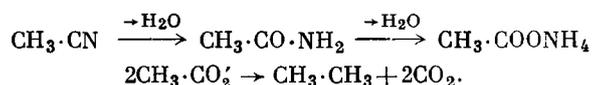


В следующей работе^{76б} Кольбе нашел, что четыреххлористый этилен при обработке на свету водой и хлором превращается в трихлоруксусную кислоту ($\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{HCl} + \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$), от которой при действии амальгамы натрия можно перейти к уксусной кислоте. По мнению Кольбе, высказанному им несколько лет спустя, уксусную кислоту можно рассматривать как метил-угольную кислоту^{76в}.

От Кольбе не ускользнуло значение приведенных реакций. Он специально отметил, что в органических соединениях водород может быть замещен хлором, без того чтобы в химическом характере соединения произошли существенные изменения. Последняя из реакций представ-

ляет собою первый полный синтез уксусной кислоты, поскольку четыреххлористый этилен получается при пропускании через раскаленную трубку четыреххлористого углерода ^{76г}; последний образуется при хлорировании сероуглерода, который, в свою очередь, готовится прямым соединением элементов углерода и серы. Большое значение этой реакции писал: «Эта работа относится к опытам над рядом тел, происходящих при разложении сероуглерода хлором. Связанные между собою по способу их образования, они составляют непрерывную цепь, звенья которой образуются из самых простых неорганических тел и легко превращаются в соединения, принадлежащие, как считают, исключительно к области органической химии. Как и в некоторых других случаях, здесь нельзя провести границы между органическими и неорганическими соединениями».

В сотрудничестве с молодым лондонским химиком Франкландом Кольбе провел исследование превращения алкилцианидов в жирные кислоты и электролиза щелочных солей жирных кислот ^{76д}



Такие реакции служат верстовыми столбами в органической химии.

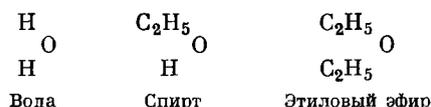
Исходя из этих реакций и различных других наблюдений, описанных в статьях в «Словаре» Либиха — Поггендорфа ^{76е}, Кольбе пришел к своеобразной теории радикалов, более гибкой, чем предшествующие теории Дюма и Либиха, — к теории, которую он развил в пространной статье о природе и химической конституции радикалов ^{76ж}. Представление о существовании радикалов формировалось у Кольбе частично под влиянием его друга Франкланда, частично независимо от него, но было менее определенным, чем у английского химика. В большей степени, чем радикалы, мысли Кольбе занимал вопрос об общей конституции органических соединений, но развитию его идей в этом направлении помеху составляла его приверженность к «эквивалентам». Если бы Кольбе были известны труды Авогадро, на проблему, поставленную им с большим экспериментальным искусством и с большой критической остротой, было бы пролито больше света.

Статью Кольбе «О естественной связи органических и неорганических соединений как научной основе классификации органических химических тел» ^{76з} Оствальд и другие считают классической, вероятно также и из-за смелости, с которой автор обсуждал экспериментальные результаты ^{76и}. «Соображения Кольбе о конституции органических соединений, — пишет Э. фон Мейер ^{76к}, изучавший труды Кольбе с сыновней любовью, — не имели бы прочной опоры и не приобрели бы должного значения, если бы они не находились в постоянной связи с замечательными экспериментальными исследованиями... Работы Кольбе показали, что молочная кислота — это оксипропионовая кислота, а аланин отвечает аминопропионовой кислоте. Кольбе показал, что к одному и тому же классу принадлежат гликолевая кислота и гликоколь, поскольку они представляют собой окси- и аминooksусную кислоты, что салициловая кислота — это оксibenзойная, а так называемая бензаминовая кислота — аминобензойная кислота. Он оказался, таким образом, в состоянии выяснить конституцию тех тел, над исследованием которых тщетно трудились самые выдающиеся химики...»

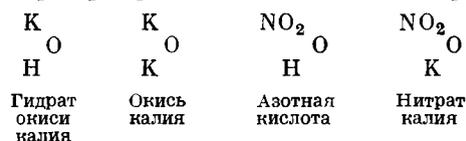
Когда органическая химия свернула на путь, который казался Кольбе революционным, особенно на путь, начертанный структурной теорией, немецкий химик выступил как противник нововведений и в качестве консерватора он представлялся не только современникам, но и одному из самых великих современных физиков — Планку ^{76л}.

О работах Франкланда будет сказано ниже в связи с разработкой теории валентности.

Александр Уильям Уильямсон (1824—1904). Родился в Уолдсворсе, изучал химию в Гиссене у Либиха и после пребывания в течение нескольких лет в Париже был назначен профессором химии при Университетском колледже в Лондоне, где преподавал до 1887 г. Вследствие слабого здоровья переехал в Хайнхед, близ Нэслтира, где занялся сельским хозяйством. Исследования Уильямсона, не очень многочисленные, приходится на десятилетие 1850—1860; они посвящены почти исключительно изучению образования эфиров и этерификации ⁷⁷. Действием этилиодида на этилат калия Уильямсон получил этиловый эфир ($C_2H_5OK + IC_2H_5 \rightarrow KI + C_2H_5O \cdot C_2H_5$), при помощи этой реакции приготовил смешанные эфиры, таким образом подтвердив неизменность радикалов в химических реакциях и в то же время существование типа воды, к которому он отнес как спирт, так и эфир:



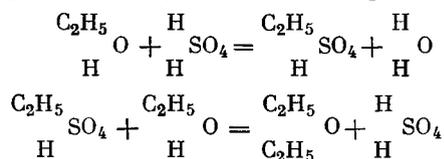
Затем Уильямсон распространил тип воды и на неорганические соединения:



«Метод объяснения рациональной конституции веществ путем сопоставления их с водой,— говорит Уильямсон,— кажется мне пригодным к широкому применению. И я, не колеблясь, скажу, что введение его поможет составлять суждение о химических соединениях, потому что он приведет к упрощению наших взглядов и к сохранению общей модели для сопоставления с нею различных соединений».

На основе упомянутой реакции Уильямсон изменил принятую в то время формулу спирта $C_4H_{12}O_2$ на C_2H_6O .

Уильямсон предложил затем механизм этерификации и установил, что при действии серной кислоты на спирт образуется этилсерная кислота, которая, реагируя со спиртом, дает эфир:



Действуя на этилсерную кислоту амиловым спиртом, Уильямсон получил этиламиловый эфир.

Теория этерификации Уильямсона послужила, кроме того, в качестве основы для развития понятия о динамическом химическом равновесии ⁷⁸.

Изучая природу эфиров, к аналогичным результатам пришел Гюстав Шансель (1822—1890), сотрудник и преемник Жерара в Монпелье ⁷⁹. Шансель занимался различными проблемами аналитической химии и органической химии (спирты, кислоты, эфиры).

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} Первое издание курса Лемери вышло в 1675 г. Однако уже в X в. Абу Бакр ибн Закарийя ар-Рази (865—925) в «Книге тайн» разделил изучаемые химией вещества на землястые (минеральные), растительные и животные (У. И. Каримов, Неизвестное сочинение ар-Рази «Книга тайны тайн», Ташкент, 1957, стр. 60). Такое же деление дал около второй половины XI в. Шахрийар ибн Бахманйар-и Фарси (там же, стр. 66). В трактате Василия Валентина «О тайной философии или о таинственном чудесном рождении семи планет и металлов» (1603) повторяется деление на «animalia, vegetabilia et mineralia» (Basilius Valentinus, Chymische Schriften..., 6 Edition, Leipzig, 1769, S. 201). Оно имеется также в учебниках химии Н. Лефевра (1660), К. Глазера (1663) и других авторов, писавших до Лемери.

^{2*} Такое деление имеется в работе Т. Бергмана «Размышления о естественной системе ископаемых» (1784); см. Partington, vol. 3, p. 198. Однако еще Ю. Г. Валлериус в своей «Минералогии» (1747) писал: «Когда о земных телах вообще рассуждать будем, то найдем оных два рода, а именно *органические* и *неорганические*» (цит. по кн.: И. Г. Валерий, Минералогия или описание всякого рода руд и ископаемых из земли вещей..., переведенное И. Шлаттером, СПб., 1763, стр. 2). Несколько позже (1752) М. В. Ломоносов писал: «Omnia corpora dividuntur in organica et inorganica», т. е. «все тела делятся на органические и неорганические» (Полн. собр. соч., т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1951, стр. 552—553). Есть все основания полагать, что Ломоносов сделал это независимо от Валлериуса, так как немецкий перевод его «Минералогии» (1750) назван Ломоносовым в списке 66 книг, составленном им не ранее 1762 г. (См. Коровин Г. М., Библиотека Ломоносова, М.—Л., Изд. АН СССР, 1961, стр. 21, 173, 421.)

³ Ann. chim., 25, 305 (1824).

⁴ Pogg. Ann., 12, 253 (1828). [См. также примечание 75 к гл. VI.]

^{5*} Учение о жизненной силе существовало задолго до Берцелиуса. Например, Парацельс полагал, что жизнью животных и растений, а также человека управляет некое нематериальное начало или мировой дух «Архей». Учение о «Архее», являющееся своеобразной формой витализма, разделял и развивал Ван-Гельмонт (Partington, vol. 2, p. 234—235). Другой формой витализма был «анимизм» Штала. Упомянутый выше Валлериус в предисловии к сборнику работ У. Иерне, говоря о делении тел на органические и неорганические, писал, что для образования органических тел и их частей необходима vitalitas («жизненность») и что, «следовательно, ни животные, ни растительные тела, ни их части не могут быть воспроизведены химическим искусством». [U. Hierne, Tentaminum chemicorum... tomus secundus... cum annotationibus J. G. Wallerii. Stockholmiae, 1753, Praefatio, p. VIII.] Необходимо подчеркнуть, что, по мнению Ломоносова, в органических [телах] части тел оказываются устроенными и связанными друг с другом так, что причина одной части заключена в другой, с ней связанной» (Полн. собр. соч., т. 2, стр. 552—553). О жизненной силе Ломоносов как последовательный материалист не упоминает вовсе.

⁶ Lehrbuch der Chemie, 3-te Aufl., Dresden, 1833—1841.

⁷ Compt. rend., 5, 567 (1837).

⁸ Ann. chim. phys., 30, 443 (1850).

⁹ Ann. Chem., 74, 174 (1850).

^{10*} См. дополнительный материал в статье: Г. В. Быков, Деструктурные теории органической химии в России, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 18, 165 (1958).

¹¹ Éloges et discours académiques [Академические похвальные слова и речи] Дюма были опубликованы в 1885 г. в 2 томах издателем Готье-Вилларом.

¹² Ann. chim. phys., 58, 5 (1835); 61, 93 (1836).

¹³ Там же, 37, 15 (1828).

¹⁴ Там же, 50, 170 (1832).

¹⁵ Там же, 52, 400 (1833).

¹⁶ Там же, 56, 113, 140 (1834).

¹⁷ Там же, 48, 131 (1831).

¹⁸ Compt. rend., 1838, p. 699.

¹⁹ Первую в Ann. chim. phys., 73, 73 (1840), вторую (совместно со Стасом) в Ann. chim. phys., 73, 113 (1840).

^{20*} Вероятно, смесь изовалериановой кислоты с ее изомерами.

²¹ Ann. chim. phys., 73, 75 (1840).

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ²² О жизни и деятельности Дюма см. Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1931, S. 33; Delacre, op. cit., p. 341; G. Urbain, Bull. 1, 1425 (1934).
- ²³ Ann. chim. phys., 53, 384 (1833); 61, 125 (1836).
- ²⁴ Compt. rend., 1838, p. 633.
- ²⁵ Классификация Лорана была принята Гмелином в его учебнике, но не встретила благоприятного приема со стороны химиков, испытывавших влияние Берцелиуса. О жизни и деятельности Лорана см. E. Grimaux, Revue scientifique, 1896, v. 2, p. 161, 203; Bloch, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, S. 92; M. Delacre, op. cit., p. 452; de Milt, Chymia, 4, 85 (1954).
- ²⁶ J. v. Liebig, Introduction à l'étude de la chimie, trad. Gerhardt, Paris, Mathias, 1837.
- ²⁷ Ann. chim. phys., 72, 184 (1839).
- ^{28*} «Стремление к сохранению дуализма породило новое понятие: предположено было, что известные вещества, одаренные характеристическими химическими свойствами, преимущественно вещества неорганические, могут соединяться с различными органическими телами, не имеющими резкого химического характера, что при этом первые сохраняют свои главные свойства... Органические вещества, то действительно существующие, то гипотетические, предполагавшиеся соединенными с аммиаком или кислотой и т. п., получили название *парных* веществ (Paarling), а соединения, рассматриваемые как состоящие из таких двух составных частей, названы были *парными соединениями* (geraarte Verbindungen). А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 2, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 50.)
- ²⁹ Ann. chim. phys., 1, 60 (1841).
- ³⁰ Compt. rend., 1842, p. 498.
- ³¹ Ann. chim. phys., 7, 129 (1843); 8, 238 (1843).
- ³² Précis de chimie organique, Paris, Masson et Co., vol. I, 1844; vol. II, 1845.
- ³³ Ann. chim. phys., 18, 266 (1846).
- ³⁴ Биографические заметки и важные документы, связанные с деятельностью Жерара и Лорана, собраны с сыновней любовью Шарлем Жераром-сыном, который в сотрудничестве с Гримо выпустил прекрасную книгу «Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance» [Шарль Жерар, его жизнь, труды, переписка], Paris, Masson, 1900. См., кроме того, Guareschi, Nuova Enc., v. V, p. 728; W. Ostwald, Les grands hommes, Paris, Flammarion, 1912, p. 140, Société chimique de France, Le Centenaire de Ch. Gerhardt, Paris, 1916. [В. Оствальд, Великие люди, пер. 2-го немецк. изд., СПб., 1910, стр. 207—240, см. также Н. А. Меншуткин, Очерк развития химических возрений, СПб., 1888, стр. 182—217. М. Г. Фаерштейн, Шарль Жерар. 1816—1856, изд. «Наука», М., 1968.]
- ³⁵ Traité de chimie organique. Напечатано у Дидо в Париже в 4 томах, 1853—1856. См. также E. R. Riegel, J. Chem. Education, 3, 1105 (1926); M. Bloch, Das Buch der grossen Chemiker, Bd. II, Berlin, 1930, S. 92; M. Tiffeneau, Compt. rend., 215, 214 (1942).
- ³⁶ Ann. chim. phys., 14, 117 (1845).
- ³⁷ Compt. rend., 37, 281 (1853).
- ³⁸ Ann. chim. phys., 24, 163 (1848).
- ³⁹ Ann. chim. phys., 37, 337 (1853).
- ⁴⁰ Ann. chim. phys., 18, 286 (1846).
- ⁴¹ Amer. Journ. of Science, 1848—1851.
- ⁴² E. Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, Paris, Levrault, 1823.
- ⁴³ Ann. Chem., 43, 107 (1842).
- ⁴⁴ Ann. Chem., 41, 79, 86, 169 (1841); 55, 166 (1845).
- ⁴⁵ Напомним, что в Германии на научных факультетах (Philosophische Facultät) изучение философии было обязательным.
- ⁴⁶ См. G. Wehrich, Beiträge zur Geschichte des chemischen Unterrichts an der Universität Giessen, 1891.
- ^{47*} Среди русских учеников Либиха были: А. А. Воскресенский, Н. Н. Зинин, Н. Э. Лясковский, П. А. Ильенков, Л. Н. Шипков, А. А. Фадеев. См. Ю. С. Мусабеков, Юстус Либих, 1803—1873, Изд. АН СССР, М., 1962.
- ⁴⁸ Pogg. Ann., 23, 242 (1831).

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ⁴⁹ Ann. Chem., 1, 189 (1832).
- ⁵⁰ Ann. Chem., 14, 133 (1834).
- ⁵¹ Ann. chim. phys., 68, 5 (1838).
- ⁵² Ann. Chem., 3, 249 (1832).
- ^{53*} Работа переведена на русский язык (М.—Л., Сельхозгиз, 1936) с вступительной статьей Д. Н. Прянишникова.
- ^{54*} Ю. Либих, Письма о химии, 2 тома, СПб., 1861.
- ^{55*} Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie, Justus Liebig's Annalen der Chemie. Последнее название они получили после смерти Либиха.
- ⁵⁶ Ann. chim. phys., 25, 305 (1824).
- ⁵⁷ Ann. chim. phys., 27, 190 (1824).
- ⁵⁸ Ann. Chem., 124, 324 (1853). [См. примечание 170 к главе VII.]
- ⁵⁹ Ann. chim. phys., 37, 15 (1828). Берцелиус предложил наименования *этерин* для радикала C_4H_4 и *проин* или *ортрин* для радикала $C_{14}H_{10}O_2$.
- ⁶⁰ Ann. chim. phys., 58, 5 (1835).
- ⁶¹ Ann. Chem., 14, 133 (1835).
- ⁶² Ann. chim. phys., 59, 289 (1835).
- ⁶³ Ann. Chem., 9, 1 (1834).
- ⁶⁴ Compt. rend., 5, 367 (1837).
- ⁶⁵ Ann. Chem., 30, 288 (1839). Каур, который начал заниматься химией под руководством Жерара, был профессором в Париже (Центральная школа, Политехническая школа) и пробирером Монетного двора. Весьма важны его исследования амилового спирта, аллилового спирта, анизола, масла гаультерии, сульфидов, арсинов, металлоорганических соединений и т. д. Написал «Leçons de chimie générale élémentaire» в 6 томах. Об этом заслуженном химике см. Etard, Bull. Soc. chim., 7, 1 (1892).
- ⁶⁶ Pogg. Ann., 40, 219 (1837); Ann. Chem., 24, 27 (1837); 31, 175 (1839); 37, 1 (1841); 42, 14 (1842); 46, 1 (1843).
- ⁶⁷ О жизни и деятельности этого знаменитого химика см. T. Curtius, J. prakt. Chem., 61, 381 (1900); O. Fuchs, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1931, S. 78; K. Freudenberg, Zeit. Elektrochem., 64, 777 (1960). [G. Lockemann, Robert Wilhelm Bunsen, Stuttgart, 1949.]
- ⁶⁸ Ann. Chem., 30, 250, 363 (1839).
- ⁶⁹ Большая библиография трудов Либиха приводится в Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, Verlag Chemie, 1931, S. 495. Здесь упомянем только об обстоятельной биографии (в 2 томах), написанной Фольгардом (Leipzig, Barth, 1909), и о небольшом, но интересном сочинении: R. Winderlich, в упомянутой книге Бугге, т. 2, стр. 1. Кроме того, Oesper, Schierz, Berl, J. Chem. Education, 4, 1461 (1927); 8, 223 (1931); 15, 553 (1938). [Ю. С. Мусабеков, Юстус Либих, 1803—1873, М., Изд. АН СССР, 1962.] I. Strube, Justus von Liebig, Verl. V. G. Teubner, Leipzig, 1973.
- ⁷⁰ Эти сведения заимствованы из некрологов: A. W. Hofmann, Ber., 15, 3127 (1882); 23, 833 (1890).
- ⁷¹ Сам Вёлер (Ber., 8, 838 (1875)) описал с живыми подробностями этот период своей жизни. [Есть русский перевод: Ф. Вёлер, Юношеские воспоминания химика, Горный журнал, 1876, ч. 2, стр. 312—326.]
- ^{72*} Ни один из этих способов не позволяет получить чистый бор.
- ⁷³ О научной деятельности Вёлера см. также N. H. Warren, J. Chem. Education, 5, 1539 (1928); R. Winderlich, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1930, S. 31; T. Kunzmann, Die Bedeutung der wiss. Tätigkeit Fr. Wöhlers f. die Entwicklung der deut. chem. Industrie, Berlin, Verlag Chemie, 1931; van Klooster, J. Chem. Education, 21, 158 (1944). [J. Valentin, Fridrich Wöhler, Stuttgart, 1949; Ю. С. Мусабеков, Ф. Вёлер и значение его трудов в развитии химии, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 30, 71 (1960).]
- ⁷⁴ Die Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie, Leipzig, 1881.
- ^{75*} Марковников не был учеником Кольбе, а занимал в его лаборатории вполне самостоятельное положение, работая над собственной тематикой. См. его воспоминания в кн.: В. В. Марковников, Избранные труды, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 830.
- ⁷⁶ О деятельности Кольбе см. A. W. Hofmann, Ber., 17, 2809 (1884); E. v. Meyer, J. prakt. Chem., 30, 417 (1884). W. Perkin, J. Chem. Soc., 47, 323 (1885); Lockemann, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1930, S. 124.

VIII. РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ^{76а} Ann. Chem., 45, 41 (1843).
- ^{76б} Там же, 54, 146, 181 (1845).
- ^{76в} Handwörterbuch der Chemie von Liebig—Poggendorff—Wöhler, Bd. 6, 1855, S. 802.
- ^{76г} Faraday, Phil. Trans., 47 (1821); Regnault, Ann. chim. phys., 71, 372 (1839).
- ^{76д} Ann. Chem., 65, 288 (1848); 69, 252 (1849).
- ^{76е} Особенно статьи 1848 года «Формулы» и «Парные соединения».
- ^{76ж} Ann. Chem., 75, 211; 76, 1 (1851).
- ^{76з} Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Klassifikation der organischen chemischen Körper, Ann. Chem., 113, 293 (1859).
- ^{76и} Эта статья опубликована в Klassiker der exakten Wissenschaften В. Оствальда (№ 92) также Э. ф. Мейером.
- ^{76к} E. v. Meyer, Storia della chimica, p. 331 [Э. ф. Мейер, История химии, стр. 162—163]. О жизни и деятельности Кольбе см. также E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem., 30, 417 (1884); G. Lockemann in Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. 2, S. 124.
- ^{76л} M. Plank, La conoscenza del mondo fisico, Torino, 1941.
- ⁷⁷ Phil. Mag., 37, 350 (1851); Ann. Chem., 77, 37 (1851); 81, 73 (1852); 91, 236 (1854); J. Chem. Soc., 4, 229, 350 (1852).
- ⁷⁸ О деятельности Уильямсона см. G. Carey Foster, J. Chem. Soc., 87, 405 (1905); Ber. chem. Gesell., 44, 2253 (1911).
- ⁷⁹ Compt. rend., 31, 521 (1850).

ТЕОРИЯ
ВАЛЕНТНОСТИ

IX

1. ЗАРОЖДЕНИЕ ТЕОРИИ

Как уже сказано, под валентностью какого-либо элемента понимается число атомов водорода или других атомов, эквивалентных водороду, могущих вступить в соединение с одним атомом данного элемента или заместить этот атом. Как для атомного веса, так и для валентности атом водорода принимается за единицу. Валентность определяют и как способность элементов к насыщению.

Изложить историю понятия валентности нелегко; зачатки его можно заметить в попытках установить в первой половине XIX в. атомные веса элементов, в стехиометрии и в учении эквивалентистов. Но при таком подходе к истории проблемы валентности она становится более туманной. Для наглядной демонстрации начатков теории валентности в указанный период можно сослаться на различные теории типов, рассмотренные в предыдущей главе. Опираясь на неоспоримые факты, разделим ради большей ясности историю учения о валентности на четыре периода, а именно:

1. Зарождение учения о валентности, датируемое 1850—1864 гг., в трудах Франкланда, Кекуле, Одлинга, Вюрца и Наке.

2. *Структурная теория*, которая разрабатывалась после 1861 г. и которая включает труды Бутлерова, Эрленмейера и Фиттига (см. гл. XI, разд. 1). К структурной теории примыкают теория *ароматических соединений*, основоположником которой был Кекуле и которую развили Кёрнер, Ладенбург, В. Мейер, Клаус, Байер, Аншюц, и *учение об изомерии* в широком смысле слова, в развитии которого участвовали И. и В. Вислиценусы, В. Мейер, Байер, К. Лаар, Клайзен, Кнорр, Ганч, Майкел, Пастер, Вант-Гофф, Ле Бель, Бишоф, Ауверс, Бекман, Ведекинд, Вернер и другие.

3. Новое развитие учения о валентности, выразившееся в разработке *координационной* теории и теории *парциальных* валентностей, приходящееся на 1899—1907 гг. и связанное с именами А. Вернера, И. Тиле, Гивриксена, Дж. Оддо.

4. Современная концепция, которую можно назвать *электронно-валентной*, основоположником которой был Дж. Дж. Томсон и которая была развита в различных направлениях И. Штарком, Фальком и Нельсоном, Дж. Н. Льюисом, Ленгмюром, Полингом, Хюккелем и другими¹.

Заслуга введения в химию понятия валентности принадлежит Франкланду, выдающемуся по тщательности своих опытов экспериментатору.

Э д у а р д Ф р а н к л а н д (1825—1899). Родился в Черчтауне, близ Ланкастера, умер в Норвегии во время путешествия. Изучал химию в Германии у Либиха и Бунзена; в 1851 г. был назначен профессором химии в Оуэновский колледж в Манчестере, в 1863 г. — в госпиталь св. Варфоломея в Лондоне, в 1865 г. — в Королевский институт и Королевский колледж химии. С 1868 г. в качестве члена комиссии по речным водам Франкланд занимался проблемами очистки вод. Его исследования охватывают теоретическую, прикладную и физическую химию; эти его труды были собраны и изданы в виде книги под названием «Исследования по чистой, прикладной и физической химии» (Лондон, 1877). Франкланд написал также руководство для студентов («Лекционные записи для студентов-химиков», 1876). Автобиографические заметки «Очерки из жизни Эдуарда Франкланда» были опубликованы его дочерьми (Лондон, 1902)^{1а}.

На развитии научной индивидуальности Франкланда плодотворно сказались его сотрудничество с Кольбе. Мы не рассматриваем работ

Франкланда, выполненных совместно с Кольбе, которые обнаружили, казалось, существование радикалов и тем самым пролили новый свет на теорию типов.

Понятие валентности было введено Франкландом в статье «О новом ряде органических тел, содержащих металлы»². Это первое исследование металлоорганических соединений, где рассмотрены также цинкакилы, описанные Франкландом в предшествовавшей статье³. Как пронизательно отмечает Э. Мейер⁴, «знаменателен факт, что для основания учения о валентности послужили не простые соединения неорганической химии, а более сложные соединения химии органической... Именно исходя из состава органометаллов, Франкланд сделал заключения, которые составляют ядро современной теории валентности... Основываясь на наблюдениях над оловоэтиловыми соединениями так же, как над производными какодила и других тел, Франкланд убедительно доказал несостоятельность теории парных веществ⁵. Согласно последней теории, следовало бы принять — таков путь, избранный Франкландом, — что соединительная способность металлов, связанных с радикалами, относительно кислорода остается неизменной. Но против такой гипотезы говорят важные факты, как это ясно показывают следующие примеры: этилолово (SnC_2H_5 ; $\text{Sn} = 59,5$; $\text{C} = 6$), согласно этой теории, должно, как и олово, связываться с кислородом в двух отношениях, между тем оно способно принимать один эквивалент кислорода, а не два, как свободное олово. Мышьяк, спаренный с двумя метильными радикалами, *какодил*, наоборот, образует два окисла, о которых можно было бы думать, что окисел с одним эквивалентом кислорода соответствует недоокси мышьяка, а окисел с тремя эквивалентами кислорода — мышьяковистой кислоте, но при таком допущении остается необъяснимым тот факт, что соединение с тремя эквивалентами кислорода окисляется очень легко, тогда как предположительно соответствующую ему какодиловую кислоту невозможно окислить.

Франкланд разрешил эти и подобные противоречия самым простым способом, приняв, что так называемые парные соединения суть производные неорганических тел, происходящие из последних замещением эквивалентов кислорода на радикалы углеводородов. Окись этилолова рассматривается как окись олова SnO_2 , в которой эквивалент кислорода замещен этилом, окись какодила — как мышьяковистая кислота и какодиловая кислота — как мышьяковая кислота, в которых два эквивалента кислорода замещены метилами. Так же удачно Франкланд распространил это представление на другие соединения и, что особенно важно, связал отношения, свойственные составу органических и неорганических тел, с главными свойствами содержащихся в них элементов».

Органические производные мышьяка, олова, цинка, сурьмы и ртути сравнивались Франкландом с неорганическими соединениями соответствующих типов. «Очевидно, — говорит Франкланд в упомянутой статье, — что при таком взгляде на конституцию этих органических соединений они исключаются из класса органических радикалов и сближаются с аммиаком и основаниями Вюрца, Гофмана и Тенара. Близкая аналогия, существующая между этинсурьмой [триэтилстибином] и аммиаком, впервые отмеченная Жераром, самым удовлетворительным образом подтверждается отношением этинсурьмы к галогенпроизводным метила и этила. Итак, пример этинсурьмы прекрасно иллюстрирует правильность сформулиро-

ванного выше закона симметричного соединения и показывает, что образование группы из пяти атомов за счет другой, содержащей только три атома, может происходить путем поглощения двух атомов, электрохимически подобных или различных».

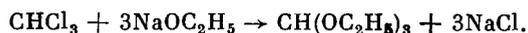
Из статьи Франкланда заимствована следующая таблица, в которой проводится сравнение неорганических типов с металлоорганическими производными [O = 8, C = 6]:

<i>Неорганические типы</i>	<i>Металлоорганические соединения</i>
$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right\}$	$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\}$ Какодил
$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Окись какодила
$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{As} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Какодиловая кислота
ZnO	Zn(C ₂ H ₃) Метилцинк
$\text{Zn} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{Zn} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Окись метилцинка
$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\}$ Этинсурьма
$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Двуокись этинсурьмы
$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{Sb} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Окись этинсурьмы
SnO	Sn(C ₄ H ₅) Этилолово
$\text{Sn} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$	$\text{Sn} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Окись этилолова
$\text{Hg} \left\{ \begin{array}{c} \text{I} \\ \text{I} \end{array} \right\}$	$\text{Hg} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{I} \end{array} \right\}$ Метилртутиид

В статье отсутствует, однако, какое-либо упоминание о валентности углерода — основного элемента органической химии. Об этом пробеле, объясняемом стремлением Франкланда относить соединения органической химии к неорганическим типам, догадались химики, которые в тот период изучали органические соединения, и среди них Уильямсон⁶, в сотрудничестве с Кеем исследовавший соединение, получающееся при действии

IX. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

этилата натрия на хлороформ:



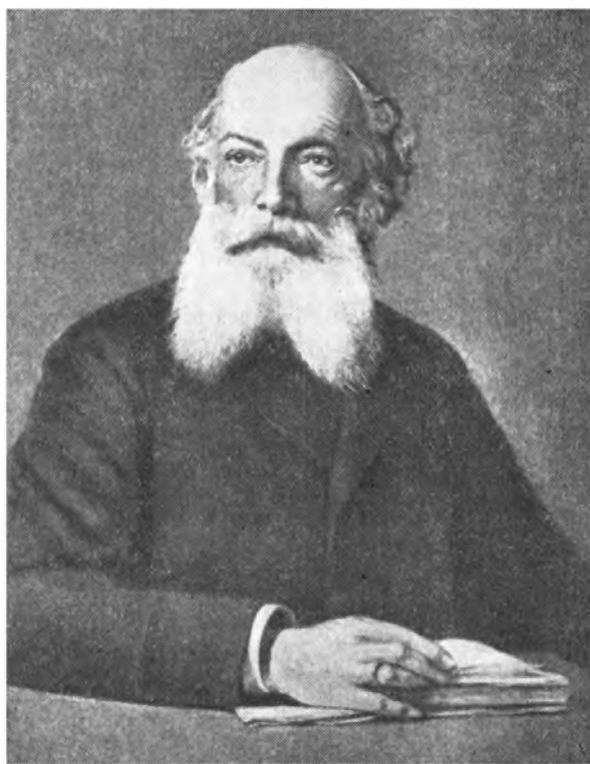
Это современный *этилортоформат*, который рассматривался как производное трех молекул этилового спирта, в которых три атома «основного» водорода замещены «трехосновным радикалом хлороформа» C_2H (для $\text{C} = 6$). Молодой французский химик Марселен Бертло, еще не достигший тогда в химии выдающегося положения, также указал на присутствие в глицерине трехосновного радикала C_2H_3 (для $\text{C} = 6$)⁷. Вскоре появились сведения о других многовалентных радикалах. Так, Генрих Буффе (1828—1872) под влиянием идей Жерара стал рассматривать этилен как двухвалентный радикал⁸, а Вюрц после открытия этиленгликоля — первого члена двухатомных спиртов — сообщил о другом двухвалентном радикале⁹.

Кекуле еще в начале своей научной деятельности написал по вопросу о валентности две статьи, в которых обсуждал необходимые следствия из этого учения — четырехвалентность атома углерода¹⁰ и кратные связи этого элемента. В первую очередь следует отметить, что это привело к расцвету органической химии и имело большое значение, поскольку дало простое объяснение таких фактов, которые ранее казались непонятными, и позволило предвидеть новые факты, подтвержденные опытом в последующем.

В первой статье под заглавием «О так называемых спаренных соединениях и теории многоатомных радикалов»¹¹ Кекуле следующим образом располагает элементы, согласно их *атомности* или *основности*: 1) H, Cl, Br, K; 2) O, S; 3) N, P, As; он указывает в примечании на четырехвалентность углерода. Это положение разъяснено более обстоятельно во второй статье «О строении и превращениях химических соединений и о химической природе углерода»¹², где не только говорится о четырехвалентности углерода в метане, четыреххлористом углероде, хлористом метиле, хлороформе, фосгене или карбонилхлориде¹³, угольном ангидриде, сероуглероде, но и устанавливается, что в углеводородах, содержащих два атома углерода, две валентности используются в связи между этими двумя атомами; кроме того, Кекуле дает для углеводородов общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Поскольку в ходе дальнейшего изложения не раз будет упоминаться имя этого великого химика, особенно в связи с его самым значительным трудом — теорией ароматических соединений, целесообразно уже здесь остановиться на его жизни и научной деятельности.

Август Фридрих Кекуле (1829—1896) родился в Дармштадте. Он изучал химию в Гиссене у Либиха, был с 1856 г. доцентом в Гейдельберге, в 1858—1867 гг. — профессором в Генте, в 1867—1896 гг. — директором основанного им химического Института в Боннском университете, где он создал очень сильную школу; из его учеников упомянем Кёрнера, фон Байера, Аншюца. Перед своим назначением доцентом в Гейдельберг Кекуле посетил Париж, где познакомился с Дюма, Жераром и Вюрцем, затем жил некоторое время в Райхенау, близ Хура (Швейцария), где был ассистентом в частной лаборатории Адольфа фон Планта (1820—1895), и, наконец, в Лондоне, где познакомился с Уильямсоном и завязал дружбу с молодым химиком Гуго Мюллером (1832—1915), который тогда находился в Лондоне и занимался изучением хлорирования бензола, гидроцианрозанилином и др.¹⁴ В гейдельбергский период, кроме двух упомянутых статей, Кекуле опубликовал статью «О конституции гремучей ртути»¹⁵. Ему принадлежат также работы по изучению двухосновных ненасыщенных кислот, конденсации альдегидов, по изучению хлорпикрина, тиопроизводных и т. д. Кекуле написал «Учебник органической химии» в 3 томах (Эрланген, 1859—1866)¹⁶, где изложил свои оригинальные представления о конституции органических соединений.

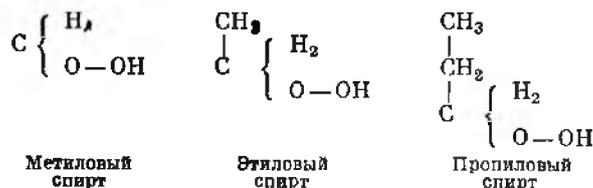


Август Фридрих Кекуле.
Портрет работы Анджели.

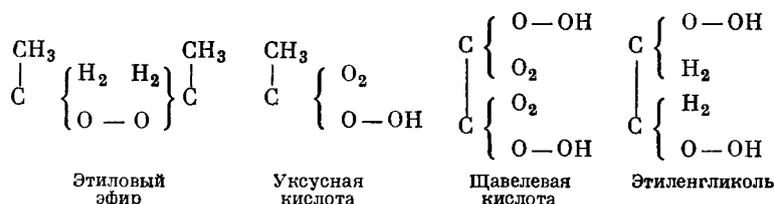
В 1903 г. в Бонне ему был воздвигнут памятник¹⁷, при открытии которого с речью выступил Р. Аншюц; тот же Аншюц воздвиг своему учителю монумент, еще более достойный восхищения, опубликовав двухтомный труд «Август Кекуле. Жизнь и деятельность»¹⁸.

Почти одновременно со второй статьей Кекуле появилась статья Арчибалда Скотта Купера «О новой химической теории»¹⁹, где утверждается, что углерод не только соединяется с равным числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и т. д., но что он также вступает в соединение с самим собой, образуя вещества с 2, 3, 4, 5, 6 и т. д. «молекулами» углерода; в органических соединениях имеется связь углерод — углерод. Приняв, что самая высокая способность к соединению (валентность) углерода равна 4, Купер утверждает, что все соединения углерода могут быть отнесены к двум типам: один представлен символом $n\text{C}M_4$, другой $n\text{C}M_4 - m\text{C}M_2$, $m < n$ или же символом $n\text{C}M_4 + m\text{C}M_2$, где m может быть равным также нулю.

При написании формул различных органических соединений Купер для изображения валентности применил черточки; так, например, у него есть следующие схемы (при $O = 8$ и $C = 12$):



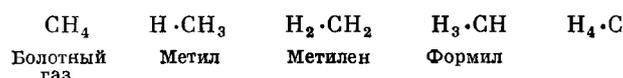
IX. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ



Арчибалд Скотт Купер (1831—1892) родился в Таунхеде (Шотландия). Рано вынужден был прекратить научную работу из-за нервного заболевания²⁰.

Одлинг, посвятивший теории типов статью «О конституции кислот и солей»²¹, опубликовал одновременно со статьями Кекуле и Купера «Замечания по поводу учения об эквивалентах»²², где провел разграничение между эквивалентностью и подобием атомов. «Эквивалентность, — писал Одлинг, — выражает только функции и отношения. Большая часть химиков смешивала до сих пор эквивалент с атомом тела, чего нельзя делать. Так, К изображает эквивалент или пай калия, KHSO_4 изображает атом или пай кислого сульфата калия, но между ними нет никакой эквивалентности. С другой стороны, K'_3 изображает три атома калия, а Vi''' — атом висмута, но обе формулы соответствуют одному и тому же эквиваленту или одной и той же характеристической величине».

Обсуждая природу сложных радикалов, Одлинг утверждал, что подобные радикалы могут переходить из одного соединения в другое, замещая водород или другой элемент, имеющий равную характеристическую величину. То же самое можно сказать о многоатомных радикалах Уильямсона, которые по сути являются многоэквивалентными. «Углеводороды, — пишет Одлинг, — не содержат никаких автономных особенных сложных радикалов, но можно считать, что они содержат столько сложных радикалов, сколько в них имеется атомов водорода. Отнимая один атом водорода, получаем одноосновный радикал, отнимая два атома — двухосновный, три атома — трехосновный и т. д. Я показал, что болотный газ содержит одноосновный радикал — метил, двухосновный радикал — метилен, трехосновный радикал — формил, четырехосновный радикал — углерод:



...Недавно Кекуле опубликовал статью, где эта точка зрения уточнена и развита...»

Уильям Одлинг (1829—1921), профессор в Оксфорде, занимался различными вопросами неорганической и органической химии²³. Написал «Учебник химии» (1861), «Основы химии» (1870).

2. МНОВОАЛЕНТНОСТЬ

Согласно той теории валентности, которую выдвигал Кекуле, для углерода принималась одна постоянная валентность, тогда как поведение многих других элементов, как, впрочем, и самого углерода, очевидным образом противоречило понятию о постоянной валентности. Напри-

мер, электроотрицательные элементы, такие, как хлор и сера, соединяются с кислородом в различных пропорциях; элементы электроположительные, такие, как железо, дают несколько окислов. Логика требовала принять, что один и тот же элемент, смотря по обстоятельствам, может проявлять различные степени валентности. Как следствие из наблюдавшихся фактов и еще более из закона кратных отношений возникает понятие о *многовалентности* или *переменной валентности*. Все же, как заметил Эрленмейер²⁴, следует полагать, что каждый элемент обладает *максимальной* валентностью, ему свойственной и для него характерной, но которую он не всегда может проявить. Хотя на первый взгляд это предположение вполне приемлемо, не обошлось без серьезных возражений; в самом деле, поскольку максимальная валентность есть характеристическое свойство атома, то соединения, в которых реализуется этот максимум, должны бы быть более устойчивыми. Но данные неорганической химии свидетельствуют об обратном.

Завершая обзор этой первой фазы развития теории валентности, упомянем, что в 1864 г. между Вюрцем и Наке, с одной стороны, и Кекуле — с другой, возникла полемика относительно атомности элементов. Вюрц и Наке считали, что все элементы имеют переменную валентность, тогда как Кекуле утверждал, что атомность элементов является фундаментальным свойством атомов и всегда постоянна, как и атомный вес²⁵. Но для полного понимания значения этой дискуссии необходимо разъяснить один спорный пункт, который с самого начала являлся помехой для развития теории валентности. Не следует забывать, что в то самое время, когда возникло понятие валентности, химики, занимавшиеся вопросами конституции органических соединений, должны были разрешить огромную проблему, связанную с существованием изомерных соединений, которая усложнялась день ото дня. Кроме того, встала еще одна не менее трудная проблема, связанная с устойчивостью и неустойчивостью некоторых неорганических соединений, например треххлористого фосфора PCl_3 и пятихлористого фосфора PCl_5 , с одной стороны, и аммиака и солей аммония — с другой, и т. д. Подобно азоту, фосфор надо было принимать за трехвалентный в треххлористом фосфоре и за пятивалентный в пятихлористом. Однако было не понятно, почему же пятихлористый фосфор, как и соли аммония, легко разлагается под действием тепла, тогда как треххлористый фосфор устойчив? Кекуле пытался объяснить это, проводя различие между *атомными соединениями*, или «истинными химическими соединениями», в которых атомы удерживаются в результате взаимного обмена их сродства и могут существовать в парообразном состоянии без разложения, и *молекулярными соединениями*, которые отличаются от первых тем, что в них нет настоящих атомных связей между всеми атомами. Таким образом, он рассматривал пятихлористый фосфор и соли аммония как молекулярные соединения, прибегая к дуалистическому способу написания их формул следующим образом: $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ (гидросульфид аммония).

В этих соединениях, согласно Кекуле, как фосфор, так и азот трехвалентны и поэтому закон валентности, представляющий собой истинный закон природы²⁶, соблюдается. Далее, углерод признается элементом, проявляющим постоянно и неизменно четырехатомность. Здесь Кекуле мог найти достаточно доказательств. Но как совместить с этими взглядами существование ненасыщенных соединений, например этилена? Поскольку опытные результаты нельзя было игнорировать, Кекуле решил вопрос²⁷, допустив, что в органических соединениях, в которых



Адольф Вюрц.

не хватает двух атомов водорода, две единицы сродства останутся свободными и образуется «лакуна».

Как уже говорилось, Вюрц и Наке выступали противниками взглядов Кекуле, защищая положение о переменной валентности для различных элементов.

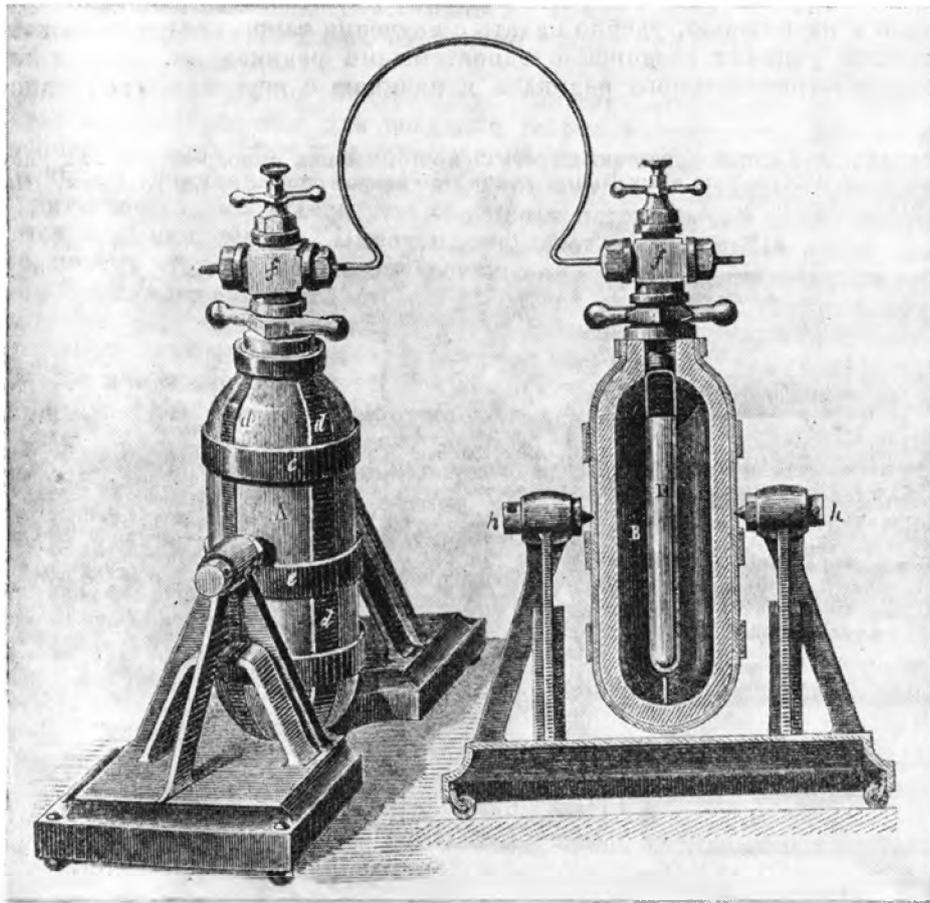
Адольф Вюрц (1817—1884). Родился в Страсбурге, изучал химию в Гиссене в лаборатории Либиха, затем в Париже у Балара и Дюма, но особенное влияние испытал со стороны Жерара. В 1845 г. Вюрц становится препаратором у Дюма, в 1849 г. замещает Дюма на кафедре органической химии в Медицинской школе. В 1853 г. был назначен профессором органической химии в Сорбонну, а в 1866—1875 гг. был деканом Медицинского факультета.

Вюрц обогатил органическую химию оригинальными исследованиями и важными открытиями. Напомним о его работах по изучению соединений циана (хлористый циан), уретана²⁸, амилового спирта, амилена и смешанных радикалов²⁹, молочной кислоты³⁰, аминов³¹, гликолей³², альдолей³³ и о его методе синтеза углеводов действием металлического натрия на алкилоиды (1855). Вюрц был горячим защитником атомного учения и новых идей Лорана и Жерара, прекрасным преподавателем и плодотворным писателем. Его перу принадлежат: «Элементарный курс медицинской химии» (1864), «Лекции по химической философии» (1864), «Атомистическая теория» (1879)³⁴; он редактировал «Словарь чистой и прикладной химии», первому тому которого предпослал прекрасное введение по истории химических доктринах³⁵, основал «Собрание рефератов по чистой химии», которое затем слилось с «Бюллетенем Парижского химического общества», и с 1852 г. стал членом редакции «Летописей химии и физики»³⁶.

Альфред Наке (1834—1916). Химик и политический деятель; вследствие своих передовых идей не занимал никакой кафедры; посещал в Палермо лабораторию Каниццаро. Написал «Применение химического анализа к токсикологии» (1859), «Аллотропия и изомерия» (1860), «Принципы химии, основанные на современных теориях» (1865), «Атомность» (1868) и «Очерк судебной химии» (1872). Все эти работы имели широкое распространение. Наке исследовал галогенопроизводные толуола, состав смол, бромкуминовую кислоту и т. д. Это был весьма оригинальный ученый, заслуживший, чтобы его имя не предавалось забвению.

Ретроспективный взгляд на рассмотренный период позволяет нам составить представление о прогрессе, достигнутом химией в сравнительно короткий промежуток времени. Но он приводит нас также к важному выводу об отсутствии точного критерия для установления системы атомных весов, которая согласовывалась бы с экспериментальными данными. Правда, Каниццаро, пользуясь гипотезой Авогадро (гл. VII, разд. 14), пришел к такой системе, но работы итальянского химика около 1858 г. по-настоящему не были известны химикам, занимавшимся конституцией органических соединений; в противном случае основоположники теории валентности упростили бы задачу своих теоретических построений, благо-

Прибор для сжигания углекислого газа. Рисунок из «Начальных лекций по современной химии» А. Вюрца (Париж, 1871).

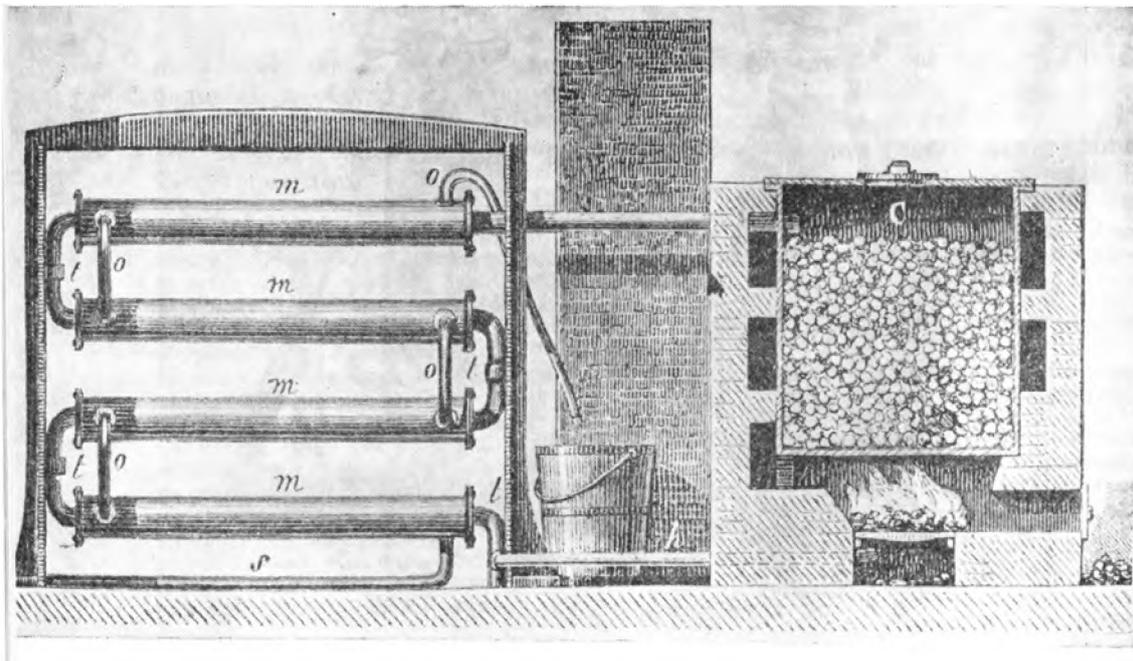


IX. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

даря чему изучение органических радикалов и определение их степеней валентности было бы более легким. В «Очерке» Канниццо мимходом указано, что его целью было предложить систематику атомных весов и следующей задачей, которая перед ним возникла бы, было установление точных формул неорганических соединений, а также правильных формул органических соединений, о которых ни Франкланд, ни другие химики, занимавшиеся валентностью, не имели еще ясного представления.

Канниццо утверждал с полной определенностью, что молекула этерина (этилена) «весит» 28 и содержит 4 весовые части водорода и 24—углерода; молекула пропилена весит 42 (соответственно 6 и 36 весовых частей водорода и углерода); молекула гидрата уксусной кислоты весит 60 (4Н, 32О и 24С), ангидрида уксусной кислоты — 102 (6Н, 48О, 48С), спирта — 46 (6Н, 16О, 24С) и молекула эфира — 74 (10Н, 16О и 48С). «Я посвящаю всю седьмую лекцию, — пишет Канниццо в «Очерке», — одно- и двухатомным радикалам, а именно циану и алкогольным радикалам [алкилам]. Я уже рассказывал о методе, последовательно мною применяемом для установления весов и числа молекул [атомного состава] различных тел, для которых можно определить плотность паров. Этот метод, правильно примененный ко всем телам, содержащим алкогольные радикалы, позволяет нам, так сказать, перебрасывать мост от одной молекулы к другой. Для того чтобы выяснить способность какого-либо радикала к насыщению, удобно начать с изучения такой молекулы, в которой данный радикал соединен с одноатомными радикалами. Так, в случае электроотрицательного радикала я начинаю с изучения его соединений

Аппарат для сухой перегонки дерева и приготовления пиродревесной или уксусной кислоты. Рисунок из «Начальных лекций по современной химии» А. Вюрца (Париж, 1871).



с водородом, с другим электроположительным одноатомным радикалом, и, наоборот, в случае радикалов электроположительных я изучаю их соединения с хлором, бромом, иодом. Те электроотрицательные радикалы, которые образуют молекулу только с одним атомом водорода, одноатомны; те, которые соединяются с двумя атомами водорода, двухатомны и т. д. Наоборот, электроположительные радикалы одноатомны, если они соединяются с одним только атомом, и двухатомны, если соединяются с двумя атомами галогена. Согласно этому правилу, я устанавливаю, что:

1) цианоген, CN , электроотрицательный одноатомный радикал и молекула свободного циана содержит вдвое большее количество углерода и азота по сравнению с молекулой моноцианидов и, следовательно, цианоген в основном ведет себя подобно атому хлора Cl ;

2) какодил C_2H_5As , метил CH_3 , этил C_2H_5 и другие радикалы, их гомологи и изоологи, одноатомны, подобно атому водорода, и, так же как последний, не могут сами по себе представлять молекулу, а должны соединиться с другим одноатомным радикалом, либо простым, либо сложным, либо той же, либо другой природы;

3) этерен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 — двухатомные радикалы, аналогичные радикалам солей (окисных) ртути и меди, а также солей цинка, свинца, магния и т. д., причем эти радикалы, подобно атому ртути, сами по себе представляют молекулу. Аналогия между солями ртути и производными этерена и пропилена, насколько я знаю, не была замечена ни одним другим химиком...»

Этот отрывок весьма показателен, свидетельствуя, что к 1858 г. в науке созрели условия для создания теории валентности. Можно ли на основании приведенных высказываний считать Канниццаро основоположником теории валентности? На этот вопрос Р. Назини³⁷ ответил утвердительно, однако такое утверждение с исторической точки зрения кажется слишком смелым. Впрочем, весь этот вопрос имеет малое значение, потому что речь идет о предвосхищении, которое не оказало влияния на Франккланда, Купера, Кекуле и других основоположников теории валентности. Но то, что канниццаровская систематика (атомных весов) сделала возможным создание структурной теории, дав, таким образом, импульс и для исследований в области органической химии, никто отрицать не будет. А одно это составляет большую заслугу.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} В первом издании этой книги материал, относящийся к трем последним периодам, а также история периодической системы элементов, были объединены в одну главу «Химические доктрины с 1864 до 1900 г.», чем подчеркивалась их взаимная связь. Во втором издании оригинала и в нашем переводе этой главе отвечают главы X—XII.

^{1a} О научной деятельности Франккланда см. J. Wislicenus, Ber., 33, 2847 (1900); McLeod, J. Chem. Soc., 87, 574 (1905).

² On a new series of organical bodies containing metals, Phil. Trans., 1852, p. 417; Ann. Chem., 85, 329 (1853).

³ Ann. Chem., 71, 171 (1849).

⁴ E. v. Meyer, Storia della chimica, p. 336. [Э. Мейер, цит. соч., стр. 266—268.

^{5*} См. примечание 28 к гл. VIII.

⁶ Journ. Chem. Soc., 7, 234 (1855); Ann. Chem., 90, 346 (1854).

IX. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

⁷ *Ann. chim. phys.*, 41, 216, 319 (1854).

⁸ *Ann. Chem.*, 96, 302 (1855).

⁹ *Compt. rend.*, 43, 199 (1856); *Ann. chim. phys.*, 55, 409 (1859).

¹⁰ Много было споров о том, принадлежит ли заслуга введения понятия о четырехвалентности углерода Кекуле или же Кольбе и Франкланду. Кроме самого Кольбе, Бломстранд также утверждал (*Die Chemie der Jetztzeit*, S. 110), что «трудно было бы другому химику настаивать с тем же правом, что и Кольбе, на том, чтобы его считали автором учения о способности углерода к насыщению». Более подробные сведения по этому вопросу читатель может найти в книгах Мейера [Э. Мейер, цит. соч., стр. 271] и Генриха (*Henrich, Die Theorien der org. Chemie*, trad. franç. de M. Thiers, Paris, Payot, 1925, p. 16). Генрих также утверждает, что четырехатомность углерода уже обсуждалась Франкландом и Кольбе. С исторической точки зрения все это имеет ограниченное значение; Кекуле принадлежит заслуга первой постановки этой проблемы. Конечно, работу Кекуле нельзя рассматривать изолированно от окружающей его среды. Несомненно, Кекуле испытывал влияние не только со стороны Кольбе, Франкланда, Уильямсона и других, но также и Жерара. Но это ни в коей мере не лишает его заслуги создания теории валентности, давшей столь богатые плоды.

¹¹ *Ann. Chem.*, 104, 132 (1857).

¹² *Ann. Chem.*, 106, 129, 153 (1858). [Столетие теории химического строения, Сборник статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера и В. В. Марковникова, М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 9.]

¹³ Открытом в 1811 г. Джоном Дэви (1790—1868), братом Гемфри Дэви.

¹⁴ Мюллер в 1876 г. написал также работу «Растительное волокно и его применение в технике». Об этом химике см. J. Müller, *Ber.*, 48, 1023 (1915).

¹⁵ *Ann. Chem.*, 101, 200 (1857).

^{16*} Кекуле написал только первый выпуск 3-го тома. Его продолжение и начало 4-го тома (1887) были подготовлены к печати полностью Р. Аншюцем и другими сотрудниками.

¹⁷ *Sm. Ber.*, 36, 4614 (1903).

¹⁸ August Kekulé [Bd. 1], *Leben und Wirken* [Bd. II, Перепечатка работ самого Кекуле], Berlin, Verlag Chemie, 1929. О жизни и деятельности Кекуле см. также I. Guareschi, *Nuova Enc.*, vol. V, p. 755; Landolt, *Ber.*, 29, 1971 (1896); Winderlich, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. II, Berlin, 1930, S. 200. [Г. В. Быков, Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности, М., изд. «Наука», 1964.]

¹⁹ *Compt. rend.*, 46, 1157 (1858); кроме того, *Ann. chim. phys.*, 53, 469 (1858) [сб. Столетие теории химического строения, стр. 31].

²⁰ О жизни и научной деятельности Купера см. Anschütz, *Proc. Soc. Edinburgh*, 29 (1909) и *Arch. f. Geschichte der Naturwissenschaft*, 11, 219 (1909); Irvine, *Chem. and Ind.*, 50, 932 (1911). [Г. В. Быков, Август Кекуле, М., изд. «Наука», 1964, гл. VI.]

²¹ *J. Chem. Soc.*, 7, 1 (1855).

²² *Phil. Mag.*, 16, 37 (1858).

²³ О жизни и деятельности Одлинга см. J. E. Marsh, *J. Chem. Soc.*, 119, 553 (1921).

²⁴ Erlenmeyer, *Lehrbuch der organ. Chemie*, Bd. 1, 1867, S. 22; *Zeit. f. Chem.*, 1863, S. 65, 97, 609; 1864, S. 1, 72, 628.

²⁵ E. v. Meyer, *op. cit.*, p. 351 [Э. Мейер, цит. соч., стр. 280]; A. Wurtz, *La théorie atomique*, p. 171, etc.

²⁶ Kekulé, *Compt. rend.*, 58, 512 (1864).

²⁷ Kekulé, *Lehrbuch der organ. Chemie*, Bd. II, S. 258 (1864).

²⁸ *Ann. Chem.*, 60, 264 (1846); 64, 367 (1847); 79, 286 (1851); *Compt. rend.*, 79, 286 (1874).

²⁹ *Ann. chim. phys.*, 55, 458 (1856); *Ann. Chem.*, 123, 205 (1862); 127, 55 (1863); 148, 131 (1868).

IX. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

³⁰ Ann. Chem., 63, 102 (1861).

³¹ Ann. chim. phys., 30, 443 (1850).

³² Ann. chim. phys., 55, 409 (1856).

³³ Compt. rend., 74, 1371 (1872).

^{34*} Вторая и третья из этих книг переведены на русский язык: А. Вюрц, Лекции по некоторым вопросам теоретической химии, СПб., 1865; А. Вюрц, Атомическая теория, пер. 2-го франц. изд., Киев, 1882.

^{35*} А. Вюрц, История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени, пер. с франц., СПб., 1869.

³⁶ О жизни и деятельности Вюрца см. Friedel, Bull., 43, 1 (1885); Hofmann, Ber., 17, 1207 (1884); кроме того, Bugge, op. cit., Bd. II, Berlin, 1930, S. 115; G. Urbain, Bull., 4, 1425 (1934). [Ю. С. Мусабеков, Шарль Адольф Вюрц, 1817—1884, М., Изд. АН СССР, 1963.]

³⁷ См. S. Cannizzaro, Scritti vari, Roma, 1926, p. 87.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ
СИСТЕМА
ЭЛЕМЕНТОВ

X

1. ВВЕДЕНИЕ

Укрепление атомистической систематики, которое произошло на конгрессе в Карлсруэ в 1860 г., должно было благотворно сказаться не только на органической химии. Для неорганической химии также нужна была систематика Канниццаро, хотя формулы неорганических соединений вследствие их простоты могли получить удовлетворительное истолкование и при помощи «эквивалентов». На конгрессе в Карлсруэ присутствовали самые знаменитые химики того времени. Лотар Мейер и Дмитрий Менделеев скоро увидели в систематике Канниццаро основу для выдвижения оригинальных соображений об отношениях между элементами. Оба подтвердили, что их привлек новый свет, который проливалось выступление Канниццаро¹, и оба независимо друг от друга создали периодическую систему² элементов³, для которой необходимо было знание правильных атомных весов.

Периодическая система, или периодическая классификация, элементов имела огромное значение для развития неорганической химии во второй половине XIX в. Это значение в настоящее время колоссально, потому что сама система в результате изучения проблем строения вещества постепенно приобрела ту степень рациональности, которой невозможно было достичь, зная только относительные атомные веса. Переход от эмпирической закономерности к закону составляет конечную цель всякой научной теории, однако этой цели можно достигнуть не в любой момент. Поэтому до возвращения к содержанию теории валентности, развивавшейся в интересующий нас период в виде структурной теории, из которой вытекли теория ароматических соединений и учение об изомерии, необходим исторический анализ идей и постулатов периодической классификации.

2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Не считая попыток Лавуазье и его школы дать классификацию элементов на основе критерия аналогии в химическом поведении, первая попытка периодической классификации элементов принадлежит Дёберейнеру⁴. Он заметил, что если сгруппировать элементы в группы по три с учетом их химической аналогии и расположить их в порядке увеличения атомного веса, то атомный вес элемента, находящегося между двумя другими, является средним арифметическим (атомных весов этих двух элементов. Так, например, в группах

Сера	32,1	Хлор	35,5	Кальций	40,1
Селен	79,2	Бром	80	Стронций	87,7
Теллур	127,5	Иод	126,8	Барий	137,4

атомный вес селена довольно близок к полусумме атомных весов серы и теллура; то же самое можно сказать о бrome и стронции. Так возникли *триады* Дёберейнера — первая попытка периодической классификации элементов.

Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780—1849) был сначала фабрикантом химических товаров, затем профессором химии, фармации и технологии в Йене (с 1810 г.). Он обнаружил каталитическое действие платины (1822), образование уксусной кислоты из спирта в присутствии платиновой черни, разъяснил образование уксусной кислоты при брожении содержащих спирт жидкостей⁵ и открыл фурфурол (1831). Он занимался также техническими проблемами и прилагал усилия, чтобы ввести в Германии газовое освещение. Был другом Гёте⁶.

Х. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ



Лотар Мейер.

Опираясь на критерий аналогии между химическими свойствами элементов и на более точные значения атомных весов, «рациональную» классификацию элементов пытались разработать и другие ученые: в 1850 г. Макс Петтенкофер (1818—1901), известный главным образом многочисленными исследованиями по физиологической химии (количественные соотношения между вдыхаемым и выдыхаемым воздухом, обмен веществ у животных); в 1852 г. Питер Кремерс (родился в 1827 г.) из Кельна; в 1859 г. Джон Х. Глэдстон (1827—1902), профессор в Лондоне, изучавший отношения между химическим строением и атомной рефракцией; в 1857 г. Джосайя Парсонс Кук (1827—1894), профессор химии в Кембридже (Массачусетс); в 1857 г. Эрнст Ленсен (родился в 1837 г.), химик-техник, вышедший из школы Фрезениуса; в 1858 г. Уильям Одлинг (1829—1921) и в 1859 г. Адольф Штреккер (1822—1871), ученик Либиха и профессор в Тюбингене и Вюрцбурге, известный многими исследованиями по органической химии (амино- и оксикислоты, мочевины, танины), автор прекрасного «Учебника химии» (1-е изд., 1851). Но только Александр Эмиль Бегие де Шапуртуа (1819—1886), профессор Парижской высшей горной школы, в своем сочинении «Земная спираль»⁷ значительно развил периоди-

Х. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ческую классификацию, группируя элементы в порядке увеличения атомных весов по спирали, и показал, что аналогичные элементы приходятся на одну и ту же образующую цилиндра, на который накручивается спираль. Почти одновременно Джон Александр Рейна Ньюлендс (1838—1898), располагая элементы по возрастанию атомного веса, заметил, что можно составить группы из семи элементов, так что восьмой элемент, считая от данного, обладает свойствами, аналогичными первому в предшествующей группе⁸. Ньюлендс связал такую правильность с музыкальными октавами и определил ее как закон или правило октав. Периодическая таблица Ньюлендса, хотя и неполная, действительно важна для истории периодической классификации.

К тому же результату пришел гениальный⁹ немецкий ученый Лотар Мейер (1830—1895). Уже в первом издании своей книги «Современные теории химии»¹⁰ (1864), составленной, насколько это касается атомистической концепции, в соответствии с реформой Канницаро, он привел таблицу, в которой элементы расположены в порядке увеличения атомного веса, отметив, что те элементы, которые имеют почти те же химические свойства, попадают в одни и те же вертикальные столбцы. Но в этом первом высказывании он не развил дальше представления об отношении рядов элементов¹¹. Только в 1870 г. Мейер опубликовал¹² полную таблицу элементов, располагая их в порядке возрастания атомного веса, и ясно показал, что периодичность свойств элементов является функцией их атомного веса¹³.

ПРИРОДА ЭЛЕМЕНТОВ КАК ФУНКЦИЯ ИХ АТОМНОГО ВЕСА

(Л. Мейер, декабрь 1869 г.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B = 11,0 C = 11,97	Al = 27,3 Si = 28	Ti = 48	As = 74,9	Zr = 89,7	? In = 113,4 Sn = 117,8	—	Tl = 202,7 Pb = 206,4 Bi = 207,5
	N = 14,01	P = 30,9	V = 51,2	Se = 78	Nb = 93,7	Sb = 122,1	Ta = 182,2	—
	O = 15,96	S = 31,98	Cr = 52,4	Br = 79,75	Mo = 95,6	Te = 128 ?	W = 183,5	—
	F = 19,1	Cl = 35,38	Mn = 54,8 Fe = 55,9 Co = Ni = 58,6	Rb = 85,2	Ru = 103,5 Rh = 104,1 Pd = 106,2	I = 126,5	Os = 198,6 Ir = 196,7 Pt = 196,7	—
Li = 7,01	Na = 22,99	K = 39,04	Cu = 63,3	Sr = 87,0	Ag = 107,66	Cs = 132,7	Au = 196,2	—
?Be = 9,3	Mg = 23,9	Ca = 39,9	Zn = 64,9		Cd = 111,6	Ba = 136,7	Hg = 199,8	—

Л. Мейер, профессор химии в Тюбингене, известен также различными исследованиями по физиологической химии, неорганической химии (хлориды иода, молибдена, хрома) и органической химии (насыщенные углеводороды, металлоорганические соединения и т. д.). Его книга «Современные теории химии и их значение для химической статистики» имела большой успех (5-е немецкое издание вышло в 1884 г.) и была переведена на английский и французский языки¹⁴. Мейер написал, кроме того, «Основы теоретической химии»¹⁵ (1890) и в сотрудничестве с К. Зейбертом «Атомные веса элементов, вновь пересчитанные из первоначальных чисел» (1883)¹⁶.

3. ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

В 1869 г. независимо от Мейера в «Журнале Русского химического общества»¹⁷ появилась таблица периодической системы более полная, чем какая-либо из опубликованных до тех пор. Автор, Менделеев¹⁸, был крупным химиком и профессором в Петербурге. Он не только констатировал периодичность физических и химических свойств элементов как функцию атомного веса, но и вывел некоторые принципы, оказавшие большую услугу научному исследованию, чем классификация, потому что в качестве предвидений они составили путеводную нить для новых открытий. Первый и самый важный есть принцип *атомной аналогии* [сходства элементов в пределах ряда и группы], позволяющий, кроме исправления атомного веса элемента, в случае если он ошибочен, предвидеть существование еще не открытых элементов. В 1870 г. Менделеев дополнил предыдущую таблицу, что следует рассматривать как выражение его зрелых размышлений о периодической классификации¹⁹. Таблица приведена на стр. 273.

В этой таблице имеется 8 вертикальных столбцов, которые содержат 8 групп элементов; валентность их по кислороду изменяется от 1 до 8 при переходе от группы I к группе VIII; элементы групп I, II, III и VIII обычных соединений с водородом не образуют, но элементы групп IV, V, VI и VII с ним соединяются, причем валентность по водороду уменьшается от группы IV к группе VII. Группа VIII содержит элементы различной валентности, которая варьируется от одновалентности (как у никеля) до восьмивалентности (как у осмия). Элементы этой группы проявляют обыкновенно промежуточные степени валентности: так, железо, кобальт и никель, как правило, бывают двух- и трехвалентны, платина и ее аналоги — двух- и четырехвалентны и т. д.

Рассмотрим построение таблицы Менделеева. В ней имеется, как уже сказано, 8 групп (вертикальные столбцы) и 10 рядов (горизонтальные строки), кроме водорода и типических элементов. Элементы, находящиеся в одной и той же группе, характеризуются общей предельной способностью к соединению: по отношению к кислороду она варьируется от R_2O в группе I до RO_4 в группе VIII. Каждая группа содержит два вертикальных столбца, и входящие в них элементы образуют семейства, обладая не только одинаковой способностью к соединению, но и проявляя ярко выраженную аналогию в химическом поведении.

Ряды разделяются на *нечетные* (1, 3, 5, 7, 9) и *четные* (2, 4, 6, 8, 10). Только в ряду 7 нет ни одного известного элемента. В таблице имеются пустые места, которые Менделеев в то время заполнил прочерками, указывавшими на еще не известные элементы, но для которых на основании принципа атомной аналогии он установил атомный вес, приняв его средним между атомными весами двух соседних элементов того же ряда («гетерологичные элементы») и той же группы («гомологичные элементы»). Так, например, первое пустое место в III группе позволило предсказать существование элемента с атомным весом 44, потому что два гетерологичных элемента $Ca = 40$ и $Ti = 48$ дают в среднем 44. Таким неизвестным элементам Менделеев дал предварительные наименования, добавляя приставку «эка» [по-санскритски — один, т. е. первый аналог] к названию элемента, непосредственно предшествующего «элементу» по группе. Поэтому неизвестный элемент группы III получил название *экабор*. Менделеев также предсказал физические и химические свойства этого элемента и его соединений.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ (МЕНДЕЛЕЕВ, 1871 г.)
 [Должена Русскому химическому обществу 3(15) декабря 1870 г., опубликована в феврале 1871 г.]

Высшие водородные соединения Высшие кислородные соединения	Группа I R ₂ O	Группа II RO	Группа III (RH ₅ ?) R ₂ O ₃	Группа IV RH ₄ RO ₂ или R ₂ O ₄	Группа V RH ₃ R ₂ O ₅	Группа VI RH ₂ RO ₃ или R ₂ O ₆	Группа VII RH R ₂ O ₇	Группа VIII RO ₄ или R ₂ O ₈
	H = 1	—	—	—	—	—	—	—
Типичские элементы:	Li = 7	Be = 9, 4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
1-й период { Ряд 1 » 2	Na = 23 K = 39	Mg = 24 Ca = 40	Al = 27, 3 — = 44	Si = 28 Ti = 50 ?	P = 31 V = 51	S = 32 Cr = 52	Cl = 35, 5 Mn = 55	Fe = 56, Co = 59 Ni = 59, Cu = 63
2-й период { » 3 » 4	(Cu = 63) Rb = 85	Zn = 65 Sr = 87	— = 68 (? Y = 88)	— = 72 Zr = 90	As = 75 Nb = 94	Se = 78 Mo = 96	Br = 80 — = 100	Ru = 104, Rh = 104 Pd = 106, Ag = 108
3-й период { » 5 » 6	(Ag = 108) Cs = 133	Cd = 112 Ba = 137	In = 113 — = 137	Sn = 118 Ce = 138 ?	Sb = 122 —	Te = 128 ? —	I = 127 —	
4-й период { » 7 » 8	(—) —	— —	— —	— —	— Ta = 182	— W = 184	— —	Os = 199? Ir = 197? Pt = 197, Au = 198
5-й период { » 9 » 10	Au = 197 —	Hg = 200 —	Tl = 204 —	Pb = 207 Th = 232	Bi = 208 —	— Ur = 240	— —	



Дмитрий Иванович Менделеев.

В 1879 г. Л. Ф. Н и л с о н (1840—1899) открыл среди редких земель *скандий*, который, как выяснилось, соответствовал экабору Менделеева: определение атомного веса дало значение 44,1 (в настоящее время для него принято значение 45,1).

Неизвестный элемент той же группы экаалюминий был открыт в 1875 г. Л е к о к о м д е Б у а б о д р а н о м (1838—1912) и назван *галлием*; атомный вес был найден равным 70 (в настоящее время 69,72). *Экасилиций* в группе IV был открыт в 1886 г. К л е м е н с о м В и н - к л е р о м (1838—1904)²⁰ и получил название *германий*; ему был приписан атомный вес 72 (в настоящее время 72,6).

Этих немногих примеров достаточно, чтобы подчеркнуть огромную важность классификации Менделеева и ее значение как путеводной нити в исследовательской работе.

Д м и т р и й И в а н о в и ч М е н д е л е е в (1834—1907), родился в Тобольске, преподавал химию в Петербургском университете (с 1856 г.). Он один из самых гениальных химиков XIX в.; провел многочисленные определения физических констант соединений (удельные объемы, расширение и т. д.); изучал донецкие месторождения

каменного угля, разработал гидратную теорию растворов. Написал «Основы химии» (1868—1871) — труд, многочисленные издания которого оказали большое влияние на химиков-неоргаников ²¹.

4. ВИДОИЗМЕНЕННЫЕ ТАБЛИЦЫ

Хотя классификация Менделеева и имела значительные достоинства, которые способствовали ее быстрому распространению и превращению в руководящий критерий для исследований в области неорганической химии, она не была полностью лишена недостатков. Это побуждало тех, кто готов был принять ее, к дальнейшим исследованиям с целью устранить или хотя бы объяснить первоначальные ее несовершенства. Первый недостаток таблицы заключался в том, что водород как одновалентный элемент был помещен в начале I группы. Однако химики еще не пришли к единому мнению, следует ли водород помещать в эту группу, т. е., выражаясь более точно, химики считали, что водород не похож в химическом отношении на другие элементы этой группы, и истолкование этому факту обещает дать в наши дни атомная физика ²².

Помещение элементов меди, серебра и золота в I группе вместе с щелочными металлами и в VIII группе вместе с металлами группы железа и группы платины явно непоследовательно. Другие отклонения замечаются в VI, VII и VIII группах, особенно в типах кислородных соединений таких элементов, как хром, молибден, уран, марганец, иод и другие.

Аугусто Пиччини (1854—1903) объяснил эти отклонения в классификации Менделеева, установив, что следует понимать под *предельными формами* соединения, и открыв неожиданные отношения между химическими свойствами элементов ²³.

Для того чтобы периодическая классификация приобрела еще большую предсказательную силу и одновременно могла быть усовершенствована, имели значение работы по неорганической химии, проведенные в последние десятилетия прошлого века. Толчком к пересмотру классификации послужили исследования редких земель, которые привели к выделению многих элементов, не поддававшихся обычному способу классификации (в соответствии с правилом расположения элементов согласно увеличению атомного веса), и к открытию благородных газов. Этот вопрос следует осветить более подробно.

Во времени, когда Менделеев представил в виде таблицы периодическую систему, были описаны иттрий (Гадолин, 1794), церий (Берцелиус ²⁴ и Хисингер, 1803), эрбий (Мосандер, 1843), лантан (Мосандер, 1839), «дидим» Мосандера (1842), который, как было установлено позднее, оказался смесью двух элементов: неодима и празеодима (Ауэр фон Вельсбах, 1885). Указанные элементы были размещены Менделеевым в таблице в соответствии с критерием, с которым нельзя было согласиться.

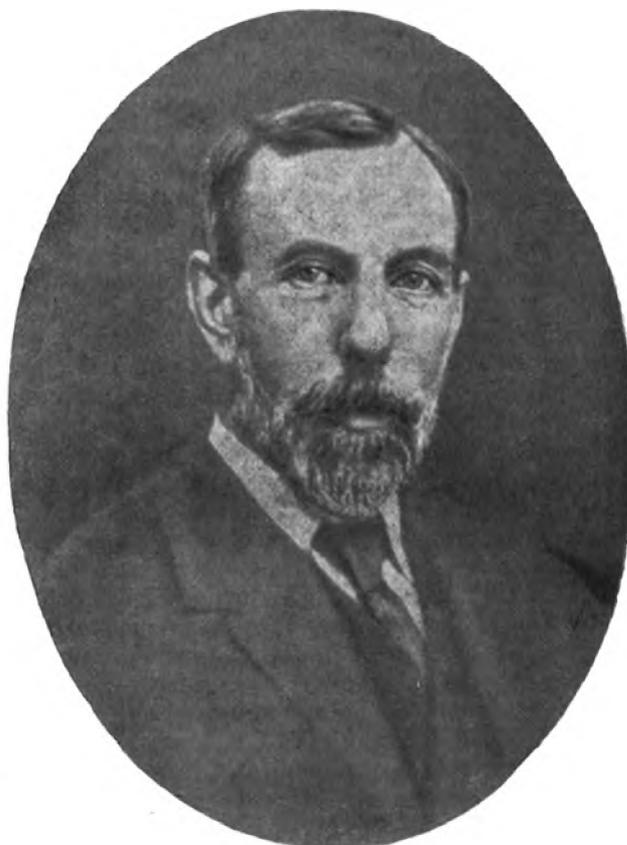
Беглый взгляд на группу редкоземельных элементов дает представление о трудностях, связанных с их систематикой ²⁵: критерий аналогии атомов не мог помочь Менделееву, как в случае экабора, экаалюминия и экасилиция; в этом случае этот критерий был лишен по крайней мере предсказательной силы, что снижало его научную ценность.

Ниже приводится список редкоземельных элементов в порядке увеличения атомных номеров (а следовательно, и увеличения атомных весов) и год их открытия.

Х. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Символ	Год открытия	Атомный номер	Атомный вес
Скандий	Sc	1879	21	45,1
Иттрий	Y	1794	39	88,92
Лантан	La	1839	57	138,92
Церий	Ce	1803 (1826)	58	140,13
Празеодим	Pr	1885	59	140,92
Неодим	Nd	1885	60	144,27
—	—	—	61	—
Самарий	Sm	1879	62	150,43
Европий	Eu	1900 (1896)	63	152,00
Гадолиний	Gd	1888	64	156,90
Тербий	Tb	1901 (1846)	65	159,20
Диспрозий	Dy	1886	66	162,46
Гольмий	Ho	1879	67	164,94
Эрбий	Er	1843 (1879)	68	167,20
Тулий	Tu	1879	69	169,40
Иттербий	Yb	1879	70	173,94
Лютеций (или Кассиопей Ср)	Lu	1907	71	174,99

Как это следует из приведенного списка, атомные веса, принятые Менделеевым для церия (140), эрбия (178) и лантана (180), заметно отличаются от современных. Для атомного веса дидима Менделеев принял значение 138. Довольно близок к современному значению атомный вес (88), принятый для иттрия²⁶. Однако изучение редких земель с помощью спектрального анализа, исследования Пера Теодора Клеве (1840—1905), профессора Упсальского университета, привело его к открытию в 1879 г. самария, эрбия, тулия и иттербия²⁷. Наряду с этим исследования Ауэра фон Вельсбаха (1858—1929)²⁸, открывшего празеодим и неодим в 1885 г., и Эжена Анатоля Демарсэ (1852—1904), открывшего в 1896 г. европий, и особенно аналитическое изучение группы редких земель, столь трудной для экспериментирования, сделали необходимым пересмотр таблицы Менделеева. К этому добавляется одно из самых сенсационных открытий химии второй половины XIX в. и притом в неожиданной области — открытие Рамзая благородных газов в 1894—1898 гг. Это открытие имело в своей основе одно из наблюдений лорда Роберта Джона Рэлея, сына знаменитого физика Джона Уильяма Рэлея. Определяя плотность азота, полученного химическим путем, и азота, полученного перегонкой жидкого воздуха, Рэлей заметил, что плотность последнего всегда несколько выше, чем первого. Так как Рэлей не мог предложить никакого объяснения этому факту, он сообщил о своем наблюдении в журнале «Природа»²⁹, приглашая химиков дать необходимое объяснение. Это сообщение тотчас же привлекло внимание Рамзая, и он объединился с Рэлеем для того, чтобы отыскать истинную причину наблюдавшегося явления. Переработав значительное количество жидкого воздуха, лорд Рэлей и Рамзай объявили в 1894 г. об открытии нового элемента, который они назвали аргоном вследствие его химической инертности³⁰. В этом отношении не следует забывать, что еще в 1785 г. Кавендиш, пропуская электрическую искру через смесь воздуха с кислородом в присутствии едкого кали, заметил, что после образования азотной кислоты, поглощенной едким кали, и удаления избытка кислорода получается незначительный остаток — $1/120$ полного



Уильям Рамзай.

объема, на который не действуют никакие средства. Но это наблюдение тогда было забыто, и вспомнили о нем только после открытия аргона.

В 1898 г. после открытия аргона Рамзай и Трейверс при фракционной перегонке больших количеств жидкого воздуха открыли неон, ксенон и криптон³¹. Другой важный представитель благородных газов, гелий³², был обнаружен в 1868 г. спектроскопическим путем в солнечной хромосфере астрономом Жанссеном во время затмения; в 1869 г. Локьер и Франк-ланд подтвердили это наблюдение, в 1882 г. Пальмиери обнаружил гелий в некоторых горных породах и вулканической лаве Везувия; в 1889 г. Гиллебранд нашел его в газах — включениях в уранините, и, наконец, в 1895 г. Рамзай и Клеве независимо друг от друга выделили гелий из газов, содержащихся в клевете, разновидности урановой смоляной руды. Таким образом была открыта группа из пяти благородных газов: гелий (ат. вес 4,003), неон (20,183), аргон (39,944), криптон (83,7) и ксенон (131,3), молекулы которых одноатомны и неспособны вступать в соединения³³. К этой группе благодаря Резерфорду и Содди прибавилась затем эманация, или радон (E_{m} или $R_{\text{n}} = 222$).

В результате открытия благородных газов потребовалось изменить первоначальную таблицу атомных весов³⁴. Рамзай предложил добавить нулевую группу, которая включала бы благородные газы как элементы с нулевой валентностью.

Х. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

У и л ь я м Р а м з а й (1852—1916). Родился в Глазго, получил диплом у Фиттига в Тюбингене, был профессором в Глазго, Бристоле и, наконец, в Лондонском университетском колледже (с 1887 г.). Его первые исследования относятся к физической химии (молекулярные объемы, поверхностное натяжение, температуры кипения, молекулярные веса металлов и т. д.); за ними последовали работы по благородным газам. После открытия радия Рамзай изучил его излучение и на новой основе поставил проблему превращения элементов. Открытия Рамзая оказали революционизирующее влияние на химию. Автобиография ученого чрезвычайно интересна; она предпослана его книге «Биографические и историко-химические очерки» (1908), в которой автор проявил себя также эрудированным и талантливым историком³⁵.

Таблица Менделеева была видоизменена Б о г у с л а в о м Б р а у н е р о м (1855—1935), который провел тщательные определения атомных весов теллура³⁶ и церия³⁷, ввел нулевую группу³⁸ и сосредоточил редкоземельные элементы с атомным весом между 138,9 и 173 в восьмом ряду III группы. Таблица Браунера (1902) приведена на стр. 279.

В этой таблице вопреки правилу распределения элементов в порядке увеличения атомного веса оставались еще две аномалии, которые химики не могли объяснить, пользуясь старыми представлениями; мы имеем в виду пары: теллур — иод и кобальт — никель³⁹. При рассмотрении таблицы обнаруживается, что теллур в VI группе, несмотря на больший атомный вес, предшествует в шестом ряду иоду с меньшим атомным весом⁴⁰; то же самое можно сказать в отношении кобальта и никеля в VIII группе. Только в недавнее время с открытием изотопов элементов удалось объяснить эту кажущуюся непоследовательность.

На стр. 280 приводится вариант периодической системы, широко принятый в настоящее время, с включением также и трансурановых элементов.

Химические знания XIX в. не были достаточны, чтобы уяснить в полном объеме тесные отношения, которые связывают элементы между собой. Мощный толчок для новых исследований внутренней природы элементов был дан открытием в 1898 г. супругами Пьером Кюри и Марией Склодовской радия и тем комплексом явлений, которые известны под названием *радиоактивности*. Открытие радия, безусловно, было самым сенсационным событием в области химии новой эпохи, а также самым революционным, потому что оно не только опрокинуло старое учение об элементах, но и дало начало новой науке — атомной физике.

Одним из результатов, к которым привела периодическая классификация, было то, что вновь возродилась гипотеза Праута.

К крупнейшим защитникам идеи единства материи принадлежал У и л ь я м К р у к с (1832—1919), знаменитый лондонский химик и физик, учившийся химии у Гофмана; в 1857 г. Крукс провел исследования селеноцианидов, в 1861 г. открыл спектроскопическим методом таллий, в 1873 г. сконструировал радиометр, а в 1903 г. — спиттарископ⁴¹. Его сочинения о «лучистой материи» стали впоследствии отправным пунктом для развития новых взглядов на строение материи. В 1859 г. Крукс основал журнал «Химические новости».

В 1888 г. в сочинении «Происхождение элементов» Крукс высказал предположение, что все элементы возникли из первичной материи, названной *протилом*, путем постепенного ее уплотнения. Эта идея, за исключением названия, не отличающаяся от концепции античных философов, была подкреплена им наблюдениями над спектрами фосфоресценции иттриевой земли. Благодаря этому гипотеза Праута приобрела большую определенность и перестала считаться фантастичной.

В то же самое время периодическая классификация элементов завоевала у химиков большой авторитет не только потому, что объясняла мно-

ВИДОИЗМЕНЕНИЕ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА
(Браунер)

Ряд	Группа 0	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
	—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	
	R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
1 2	He = 4,0	$\frac{H=1,008}{Li=7,03}$	Be = 9,1	B = 11,0	C = 12,0	N = 14,01	O = 16,0	F = 19,0	
3	Ne = 20,0	Na = 23,05	Mg = 24,36	Al = 27,1	Si = 28,4	P = 31,0	S = 32,06	Cl = 35,45	
4	A = 39,9	K = 39,14	Ca = 40,1	Sc = 44,1	Ti = 48,1	V = 51,2	Cr = 52,1	Mn = 55,0	Fe = 55,9, Ni = 58,7 Co = 59,0, Cu = 63,6
5		Cu = 63,6	Zn = 65,4	Ga = 70,0	Ge = 72,5	As = 75,0	Se = 79,2	Br = 79,96	
6	Kr = 81,8	Rb = 85,5	Sr = 87,6	Y = 89,0	Zr = 90,6	Nb = 93,7	Mo = 96,0		Ru = 101,7, Rh = 103,0 Pd = 106,5, Ag = 107,93
7		Ag = 107,93	Cd = 112,4	In = 115,0	Sn = 119,0	Sb = 120,2	Te = 127,6	I = 126,97	
8	Xe = 128,0	Cs = 132,9	Ba = 137,4	La = 138,9	Ce—Yb * 140,25—173,0	Ta = 181,0	W = 184,0		Os = 191,0, Ir = 193,0 Pt = 194,8, Au = 197,2
9		Au = 197,2	Hg = 200,0	Tl = 204,1	Pb = 206,9	Bi = 208,0			
10					Th = 232,5	U = 238,5			

* Здесь помещены следующие элементы: празеодим = 140,5, неодим = 143,6, самарий = 150,3, тербий = 160,0, эрбий = 166,0, иттербий = 173,0, а также элементы (с атомными весами между 140 и 173), существование которых недостаточно подтверждено.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ (1961 г.)

	Группа I а б	Группа II а б	Группа III а б	Группа IV а б	Группа V а б	Группа VI а б	Группа VII а б	Группа VIII	Группа 0							
0					Атомные веса по химической шкале O = 16.0000				⁰ Nn 1.0088	0						
1	¹ H 1.0080								² He 4.003	1						
2	³ Li 6.940	⁴ Be 9.013	⁵ B 10.82	⁶ C 12.010	⁷ N 14.008	⁸ O 16.0000	⁹ F 19.00		¹⁰ Ne 20.183	2						
3	¹¹ Na 22.997	¹² Mg 24.32	¹³ Al 26.97	¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.974	¹⁶ S 32.066	¹⁷ Cl 35.457		¹⁸ Ar 39.944	3						
4	¹⁹ K 39.100 ²⁹ Cu 63.542	²⁰ Ca 40.08 ³⁰ Zn 65.377	²¹ Sc 44.96 ³¹ Ga 69.72	²² Ti 47.90 ³² Ge 72.60	²³ V 50.95 ³³ As 74.91	²⁴ Cr 52.01 ³⁴ Se 78.96	²⁵ Mn 54.93 ³⁵ Br 79.916	²⁶ Fe 55.85 ²⁷ Co 58.94 ²⁸ Ni 58.69	³⁶ Kr 83.80	4						
5	²⁷ Rb 85.48 ⁴⁷ Ag 107.880	³⁸ Sr 87.63 ⁴⁸ Cd 112.41	³⁹ Y 88.92 ⁴⁹ In 114.76	⁴⁰ Zr 91.22 ⁵⁰ Sn 118.70	⁴¹ Nb 92.91 ⁵¹ Sb 121.76	⁴² Mo 95.95 ⁵² Te 127.61	⁴³ Tc 98.91 ⁵³ I 126.91	⁴⁴ Ru 101.7 ⁴⁵ Rh 102.91 ⁴⁶ Pd 106.7	⁵⁴ Xe 131.3	5						
6	⁵⁵ Sr 132.91 ⁷⁹ Au 197.2	⁵⁶ Ba 137.36 ⁸⁰ Hg 200.61	⁵⁷ La (58—71) 138.92 ⁸¹ Tl 204.39	⁷² Hf 178.6 ⁸² Pb 207.21	⁷³ Ta 180.88 ⁸³ Bi 209.00	⁷⁴ W 183.92 ⁸⁴ Po 210	⁷⁵ Re 186.31 ⁸⁵ At 210	⁷⁶ Os 190.2 ⁷⁷ Ir 193.1 ⁷⁸ Pt 195.23	⁸⁶ Rn 222	6						
7	⁸⁷ Fr 223	⁸⁸ Ra 226.05	⁸⁹ Ac 227 ⁹⁶ Cm (97— 248 —103)	⁹⁰ Th 232.12	⁹¹ Pa 231	⁹² U (93—95) 238.07				7						
Лантаниды		⁵⁷ La 138.92	⁵⁸ Ce 140.13	⁵⁹ Pr 140.92	⁶⁰ Nd 144.27	⁶¹ Pm 145	⁶² Sm 150.43	⁶³ Eu 152.0	⁶⁴ Gd 156.9	⁶⁵ Tb 159.2	⁶⁶ Dy 162.46	⁶⁷ Ho 164.94	⁶⁸ Er 167.2	⁶⁹ Tm 169.4	⁷⁰ Yb 173.04	⁷¹ Lu 175.0
Ураниды		⁹² U 238.07	⁹³ Np 237	⁹⁴ Pu 244	⁹⁵ Am 243	Кюриды	⁹⁶ Cm 248	⁹⁷ Bk 247	⁹⁸ Cf 251	⁹⁹ Es 254	¹⁰⁰ Fm 253	¹⁰¹ Md 256	¹⁰² No	¹⁰³ Lr		

гие факты, но также и потому, что указывала на существование глубокой зависимости между различными элементами, связанной со строением атомов (об этом догадывались уже давно, но причина оставалась еще не очень ясной). Исследования последнего сорокалетия в значительной степени разъяснили эту загадку⁴².

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См. приложение к Scritti Канницаро. [Содержит выдержки из Фарадеевской речи Менделеева 4 июня 1889 г., опубликованной в J. Chem. Soc., 55, 636 (1889), Д. И. Менделеев, Периодический закон, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 210—211, и из примечаний Л. Мейера к упомянутому переводу «Очерка» Канницаро в Ostwald's Klassiker.]

^{2*} Здесь и далее автор пользуется в том же самом смысле выражением «периодическая классификация элементов». Необходимо подчеркнуть, что эта классификация есть следствие периодического закона химических элементов — одного из основных законов химии.

^{3*} Автор, подобно ряду других зарубежных историков химии (например, Э. Мейер, цит. соч., стр. 306 и сл.), считает Л. Мейера и Д. И. Менделеева равноправными участниками открытия периодического закона. Объясняется это тем, что главным источником для ознакомления с истоками периодического закона иностранным ученым служит издание: L. Meyer und D. Mendelejeff, Über das natürliche System der chemischen Elementen. Ostwald's Klassiker. № 68, 2-te Aufl., Leipzig, 1913, в котором материал расположен так, чтобы преувеличить участие Мейера в открытии периодического закона. В действительности же роль Мейера ограничивается построением кривой атомных объемов элементов, что он сделал после ознакомления со статьей Менделеева. Мейер не решился ни на исправление атомных весов на основе периодического закона, ни на предсказание неизвестных элементов. Даже во второй половине 70-х годов, т. е. после открытия галлия, предсказанного Менделеевым, Мейер не нашел возможным исправить атомный вес бериллия с 13,9 на 9,3, как того требовал периодический закон (L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3-te Aufl., Breslau, 1876, S. 329; Ber., 1878, Bd. II, S. 577). Приоритет Д. И. Менделеева исчерпывающим образом показал Б. М. Кедров (см. его книгу «Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе», Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 6—11). Он же установил точную дату открытия Д. И. Менделеевым периодического закона: 1 марта (17 февраля) 1869 г. (там же, стр. 20—27, см. также Б. М. Кедров, День одного великого открытия, Соцэкгиз, 1958).

^{4*} Дёберейнер в 1817 г. подметил так называемые триады для Ca, Sr, Ba и в 1829 г. для Li, Na, K; S, Se, Te; Cl, Br, I. См. T. W. Döbereiner, Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie. Ostwald's Klassiker, № 66, Leipzig, 1895. Без сомнения, Дёберейнеру принадлежит заслуга расположения химически сходных элементов в порядке возрастания их атомных весов. Но нет никакого основания видеть в этом попытку периодической классификации элементов, поскольку так называемый закон триад был установлен лишь для немногих элементов и взаимосвязь триад осталась нераскрытой.

⁵ Schw. J., 8, 321 (1828).

⁶ О жизни и деятельности Дёберейнера см. A. Gutbier, Goethe, Grossherzog Carl August und die Chemie in Jena, 1926; A. Mittasch und Theis, Von Davy und Döbereiner bis Deacon, Berlin, 1932 [русский перевод: Митташ и Тейс, От Дэви и Дёберейнера до Дикона, Харьков, 1934]; Henrich, Das Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, S. 53; Theis, Zeit. angew. Chem., 50, 46 (1937). [F. Chemnitius, Die Chemie in Jena von Rolfinck bis Knorr (1629—1921), Jena, 1929, S. 28—31.]

^{7*} Tableau du classement naturel des corps simples dit vis tellurique, Compt. rend., 55, 600—601 (1862).

⁸ Chem. News, 7, 59—60 (1863); 12, 83 (1865); 49, 198—200 (1884). [Его работы собраны в кн.: J. A. R. Newlands, On the discovery of the periodic law and on relations among the atomic weights, London, 1884.]

^{9*} Из всего дальнейшего видно, что этот эпитет сильно преувеличен.

^{10*} Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, Breslau, 1864, S. 137.

Х. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

^{11*} Там же, стр. 135—139. Таблица Мейера (1864) и перевод относящегося к ней текста приведены в работе Л. А. Чугаева «Периодическая система элементов» (СПб., 1913, стр. X—XIII); см. также Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. 3, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 58—59. В таблицу Мейера (1864) включено лишь 27 элементов, т. е. меньше половины известных в то время; о периодичности свойств нет ни слова; элементы сгруппированы по их атомности (валентности).

¹² Ann. Chem. (Suppl.), 7, 354 (1870).

^{13*} Необходимо добавить слова Л. Мейера, в которых он ссылается на статью Менделеева «Следующая таблица в существенных чертах тождественна с той, которую дает Менделеев» (Чугаев, цит. соч., стр. 61).

^{14*} Книга была переведена также на русский язык: «Современные теории химии и их значение для химической статистики», СПб., 1866.

^{15*} Grundzüge der theoretischen Chemie. Есть русский перевод (СПб., 1894).

¹⁶ О жизни и деятельности Л. Мейера см. E. Fischer, Ber. chem. Gesell., 28, 971; K. Seubert, Ber. chem. Gesell., 28, 1109 (1895).

¹⁷ В томе 1, стр. 60; кроме того, Zeit. Chem., 1869, S. 405, Ann. Chem. (Suppl.), 8, 133 (1872).

^{18*} См. Б. М. Кедров, Открытие периодического закона Д. И. Менделеевым, сб. «Очерки по истории химии», М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 36.

^{19*} Правильнее о периодическом законе.

²⁰ Винклер, профессор во Фрейберге (Саксония), был одним из пионеров промышленного получения серной кислоты контактным методом [а также выдающимся химиком-аналитиком].

²¹ О жизни и деятельности Менделеева см. P. Walden, Ber. chem. Gesell., 41, 4719 (1908) и, кроме того, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1931, S. 241; см. также Tilden, J. Chem. Soc., 95, 2077 (1908); Winicov, J. Chem. Education, 14, 372 (1937); Leicester, Chymia, 1, 67 (1948) [H. M. Leicester, In: Great Chemists, ed. by E. Farber, New York, 1961, p. 717—732; М. Н. Младенцев, В. Е. Тищенко, Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1938; Н. А. Фигуровский, Д. И. Менделеев, Москва, 1962; Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 1—25, М.—Л., 1934—1954; Основы химии, т. 1—2, 13-е издание, М.—Л., Химиздат, 1947; Периодический закон, Редакция, статья и примечания Б. М. Кедрова, М., Изд. АН СССР, 1958; Периодический закон. Дополнительные материалы. Редакция и комментарии Б. М. Кедрова, М., Изд. АН СССР, 1960; Научный архив, т. 1, Периодический закон, М., 1953; Растворы, М., Изд. АН СССР, 1959; Библиография трудов Менделеева в сб. Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды, М., Изд. АН СССР, 1957; Библиография работ о Менделееве: Дмитрий Иванович Менделеев, 1834—1907. Указатель литературы, М., 1944. В. И. Семишин, Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева в работах русских ученых, М., 1959. А. А. Макареня, Д. И. Менделеев и физико-химические науки. Опыт научной биографии Д. И. Менделеева, Атомиздат, М., 1972. Переводы «Основ химии» вышли на немецком языке (1891), французском (1897) и английском (1891, 1897, 1905). Ле Шателье, говоря об учебниках химии второй половины XIX в., писал, что все они построены по одному образцу, но «заслуживает быть отмеченной лишь единственная попытка действительно отойти от классических традиций — это попытка Менделеева; его руководство по химии задумано по совершенно особому плану» (H. Le Chatelier, Leçons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques, Nouv. éd., Paris, 1926, p. VII)].

^{22*} Трудности с размещением водорода в периодической системе вызваны тем, что он имеет наименьший заряд ядра и потому занимает в ней первое место. Так как между водородом и гелием нет и не может быть других элементов, то в настоящее время более принято помещать водород в главную подгруппу VII группы, хотя он во многих отношениях существенно отличается от галогенов (подробности см. в курсах неорганической химии Б. В. Некрасова, Г. Реми и др.).

²³ О жизни и деятельности Пиччини, профессора в Катании, Флоренции и Риме, см. L. Balbiano, Rend. Soc. chim. di Roma, 1906, p. 5; G. Giorgis, In memoria del prof. A. Piccini, Roma, 1933; G. Provenzal, Profili di chimici italiani, Roma, 1938, p. 249.

^{24*} См. Д. Н. Трифонов, Роль Берцелиуса в изучении химии редкоземельных элементов. Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 39, 77 (1962).

^{25*} Д. Н. Трифонов, Проблема редких земель, М., Атомиздат, 1962.

^{26*} Строго говоря, иттрий не принадлежит к числу редкоземельных элементов.

²⁷ Клеве известен также важными исследованиями неорганических соединений (металламминов, платины и хрома) и соединений ряда нафталина. Он был противником

Аррениуса и теории электролитической диссоциации. [Клеве открыл в эрбии Мосандера гольмий, тулий и эрбий (1879); самарий открыт Лекоком де Буабодраном (1879); иттербий — Мариньяком (1878).]

²⁸ Ученик Либена и Бунзена, провел фундаментальные исследования редких земель. Изобрел газокальильную сетку (1885) и пиррофорные железо-цериевые сплавы для зажигалок. Об этом талантливом ученом и технике см. J. D'Ans, *Ber. chem. Gesell.*, 64, 59 (1931).

^{29*} 24 сентября 1892 г. W. Rayleigh, Letter to the Editor, *Nature*, 46, 101—104 (1892). См. В. Рамзай, *Благородные и радиоактивные газы*, Одесса, 1909.

^{30*} От греч. ἀργός — бездеятельный.

^{31*} От греч. νέος — новый, κρυπτός — скрытый, ξένος — чуждый.

^{32*} От греч. ἥλιος — солнце.

^{33*} В самое последнее время получены некоторые соединения ксенона, криптона и радона, главным образом фторида и их производные.

^{34*} Т. е. таблицу Менделеева.

³⁵ Эта интересная книга переведена на итальянский язык (Кларой Джуа-Лоллини) и опубликована Сандроном в Палермо под заглавием: *Chimica e chimici — Saggi storici e critici* (1913). [Русский перевод: У. Рамсей — В. Оствальд, *Из истории химии*, СПб., 1909. Фамилия Оствальда здесь появилась только потому, что русский перевод был сделан с немецкого перевода Оствальда.] О жизни и деятельности Рамзая см. также Tilden, Sir W. Ramsay, *Memorials of his life and work*, London, 1918; P. Walden, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. II, Berlin, 1931, S. 250. Ю. И. Соловьев и Л. П. Петров, Вильям Рамзай. 1852—1916, Изд. «Наука», М., 1971.]

³⁶ *Ber. chem. Gesell.*, 16, 3055 (1886); *Zeitschr. phys. Chem.*, 4, 344 (1889).

³⁷ *Zeitschr. anorg. Chem.*, 34, 207 (1903). Браунер был профессором в Праге (Б. М. Кедров и Т. Н. Ченцова, Браунер — сподвижник Менделеева. К столетию со дня рождения Богуслава Браунера, М., Изд. АН СССР, 1955).

^{38*} «Нулевую группу... прежде всего принял в 1900 г. Эррера в Бельгии» (Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 8-е изд., СПб., 1906, стр. 613).

^{39*} Сюда относится также пара аргон — калий.

⁴⁰ См. G. Pellini, *Ueber das Atomgewichte des Tellurs und seine Bedeutung zu den Gruppenhomologen*, Stuttgart, Enke, 1914.

⁴¹ О жизни и деятельности Крукса см. Fournier d'Albe, *The life of Sir W. Crookes*, London, 1923; K. Przibram, *Buch der grossen Chemiker*, Bd. II, Berlin, 1931, S. 288.

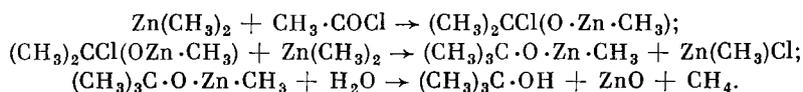
⁴² Изложение периодической системы, кроме уже упомянутых трудов Менделеева, дано в кн.: W. Preyer, *Das genetische System der chemischen Elemente* (1892). [Д. И. Менделеев, *Научный архив*, т. 1, *Периодический закон*, М., Изд. АН СССР, 1953; Б. М. Кедров, *Обзорная статья о работе Д. И. Менделеева над естественной системой элементов (1869—1871)*, там же, стр. 769; сб. *Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение*, М., Госполитиздат, 1947. См. также А. А. Макареня, Д. И. Менделеев о радиоактивности и сложности элементов, изд. 2-е, Атомиздат, М., 1965.]

СТРУКТУРНАЯ
ТЕОРИЯ
И
СТЕРЕОХИМИЯ

XI

1. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ

Перед химиками, изучавшими вопрос об атомности элементов, возникла также задача выяснения способа, которым атомы связаны между собой в молекуле¹. Только Кольбе, который так много внес в развитие органической химии и многое сделал для установления правильного состава различных соединений, превосходя своих современников широтой интуиции, проявил скептическое отношение к этой проблеме. Но период около 1860 г. был для химии поистине вулканическим; он изобиловал молодыми химиками, одаренными критическим умом и относившимися с энтузиазмом к исследовательской работе. К длинному списку уже упомянутых химиков следует добавить Бутлерова, который понял важность определения строения соединений, ввел термин «структура»² для обозначения взаимной связи между атомами и утверждал, что структура вместе с составом определяет физические и химические свойства соединений. Он нашел в теоретических взглядах Жерара богатый материал для разработки своей структурной теории, однако довольствовался изображением строения простыми формулами, не вникая в слишком сложную для того времени проблему установления расположения атомов в пространстве. Продолжая свои исследования и опираясь на идеи Кольбе и Кекуле, сходство между которыми он отметил, Бутлеров вывел различные изомеры для диброммасляной кислоты, различие которых заключается в том, замещается ли водород галогеном в метильной или в двух метиленовых группах³. Аналогичным способом он вывел формулы четырех бутиловых спиртов, придя таким образом к формуле третичного бутилового спирта или триметилкарбинола, который он синтезировал, обрабатывая диметилцинк хлористым ацетилем (1864):



На примере этой реакции Бутлеров доказал существование третичных спиртов, что составляет крупную заслугу русского химика.

Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886). Родился близ Казани, был сначала профессором химии в этом городе, затем в Петербурге; ему принадлежат важные исследования в области органической химии (углеводороды, триметилуксусная кислота, соединения метилена и т. д.). Написал прекрасный учебник органической химии (1864)⁴, переведенный на немецкий язык в 1868 г., где он высказал свои оригинальные идеи, связанные со структурной теорией⁵.

Среди молодых химиков, которые экспериментальными исследованиями и теоретическими сочинениями способствовали развитию структурной теории, не следует забывать Эрленмейера⁶, которому принадлежит заслуга проведения четкого различия между насыщенными и ненасыщенными соединениями. В 1863 г., обсуждая строение азобензола, он принял, что два атома азота в азобензоле соединены двойной связью⁷. Проблему строения соединений Эрленмейер разрабатывал главным образом в своем «Учебнике органической химии» (1-й вып. 1867 г.).

Эмиль Эрленмейер (1825—1909). Был профессором химии в Гейдельберге и Мюнхене (Бавария); провел многочисленные исследования в области органической химии; следует напомнить об открытии им изомаляной кислоты⁸, о синтезе гуанидина из цианамиды и хлористого аммония⁹ $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CN} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{H}_2\text{N})_2 \cdot \text{C} : \text{NH} \cdot \text{HCl}]$, о его формуле нафталина, основанной на теории ароматических соединений Кекуле¹⁰, об изучении пинаколиновой перегруппировки¹¹ и т. д. Развивал также очень активную преподавательскую деятельность¹².

2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вначале положения структурной теории были применены к установлению строения самых простых соединений органической химии, которые Кекуле в своем учебнике наименовал «жирными»; но существовал многочисленный класс соединений более богатых углеродом, чем аналогичные алифатические соединения, который не был еще рассмотрен с точки зрения структурной теории, — класс ароматических соединений; самые простые из них содержат шесть атомов углерода, сохраняющихся во многих реакциях замещения. Родоначальником этих соединений был бензол, получаемый из каменноугольной смолы; за ним следуют феноловый спирт (фенол), пикриновая кислота, оксифеновая кислота (гидрохинон), анилин, хинон и др. Эти вещества были рассмотрены Кекуле при создании теории ароматических соединений¹³.

Бензол был обнаружен в масляном газе в 1825 г. Фарадеем и получен в 1833 г. Митчерлихом сухой перегонкой бензойной кислоты с избытком извести. В 1842 г. Лей и в 1845 г. Гофман отметили присутствие бензола в каменноугольной смоле. В тот момент, когда появилась первая статья Кекуле, бензол не был еще синтезирован из ацетилена (Бертло осуществил этот синтез год спустя).

Фениловый спирт (или карболовая кислота) был обнаружен в 1834 г. Ф. Ф. Рунге (1795—1867)¹⁴; в 1841 г. Лоран установил его состав и назвал *фенилгидратом* или *фениловой кислотой*, в то время как Жерар считал его спиртом и называл *фенолом*.

Пикриновая кислота была приготовлена в 1771 г. Питером Вульфом (1727 [?] — 1803) действием азотной кислоты на индиго; она впоследствии рассматривалась Лораном как тринитрофенол.

Гидрохинон был получен Вёлером окислением хиной кислоты¹⁵.

Анилин был найден в 1826 г. [Отто Унфердорбеном (1806—1873) среди продуктов сухой перегонки индиго, а в 1839 г. — Рунге в каменноугольной смоле; в 1849 г. он был приготовлен Николем Зиннием (1812—1880) восстановлением нитробензола сульфидом аммония¹⁶.

Хинон был получен в 1838 г. Воскресенским¹⁷ окислением хиной кислоты хромовой смесью и назван *хиноном*; Берцелиус дал этому соединению название *хинон*.

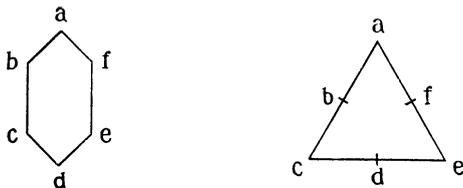
Эти и другие соединения, о которых было известно, что они содержат шесть атомов углерода, были объединены Кекуле общим наименованием *ароматические соединения*. Уже в своем «Учебнике» он применил маленький кружок для обозначения одноатомности атома, два, три и четыре кружка, соединенных друг с другом, для указания на двух-, трех- и четырехатомность, как это видно из следующих схем:



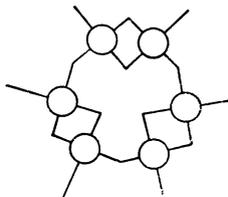
Впоследствии Кекуле обратился к геометрическим фигурам для изображения строения бензола C_6H_6 — основного углеводорода аромати-

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

ческих соединений. В 1866 г. Кекуле дает две следующие схемы:



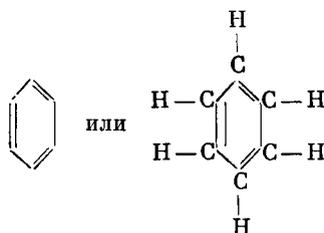
Приняв существование замкнутой цепи из шести атомов углерода, Кекуле предлагает для бензола следующую гексагональную схему:



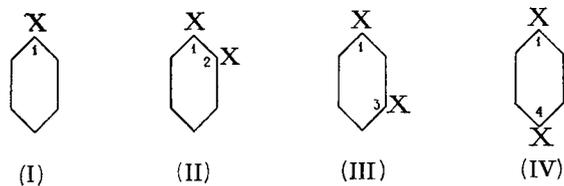
на которой атомы углерода изображены кружками, а линии указывают на валентные связи атомов углерода между собой и с шестью атомами водорода.

Здесь впервые в графическом изображении органических соединений между двумя соседними атомами углерода появляется двойная связь¹⁸.

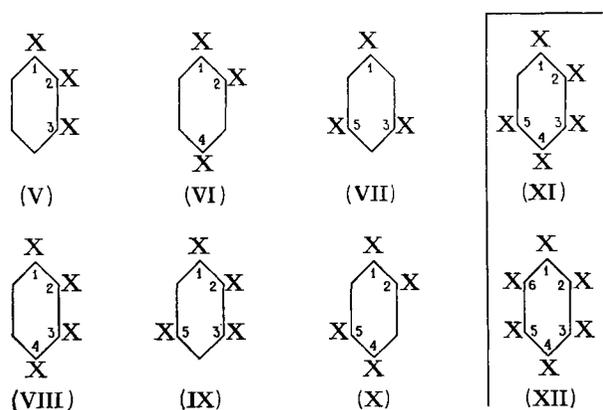
Действительно, предыдущая схема может быть представлена еще более простым способом:



В присутствии трех двойных связей в ядре удовлетворяются 24 валентности, которыми располагают 6 атомов углерода; однако возникает важный вопрос о возможности изомерии, потому что, считая, что шесть атомов водорода одинаковы, замещением атомов водорода можно получить различные изомеры. При частичном или полном замещении водорода можно предвидеть, исходя из бензольного шестиугольника, одно монозамещенное производное, по три двух-, трех- и четырехзамещенных производных, по одному пяти- и шестизамещенному производному, как это следует из схем (X — заместитель):



XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

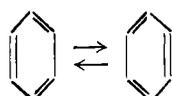


Двухзамещенное 1,2-производное обозначается также приставкой *орто*, 1,3-производное — приставкой *мета* и 1,4-производное — приставкой *пара* ¹⁹.

Все же из внимательного рассмотрения гексагональной формулы, содержащей три двойные связи, вытекает, что следовало бы ожидать существования двух изомерных орто-производных, как это видно из приводимых ниже схем:



Хотя положения 1,2 и 1,6 эквивалентны, однако в первом производном между двумя атомами углерода, соединенными с заместителями, имеется двойная связь, а во втором производном два таких же атома углерода соединены простой связью. Так как опыт опроверг существование двух орто-изомеров, Кекуле предположил, что двойные связи осциллируют таким образом, что практически возможным становится только одно орто-производное. В формулах



двойные связи характеризуют мгновенные состояния молекулы.

Когда заместители неодинаковы, возможно существование большего числа изомеров, которые нет необходимости рассматривать здесь.

Теория Кекуле осталась бы бесплодной для органической химии, если бы она не нашла подтверждения в экспериментальных фактах, многие из которых были уже известны. Кекуле, например, указал на то, что изомерия оксибензойных кислот обязана относительному положению двух заместителей —ОН и —СООН, так же как и в случае оксифеновой кислоты и ее двух других изомеров, из которых один, резорцин, был получен Генрихом Германом Глазиецем (1825—1875) и Людвигом Бартом (1839—1890) сплавлением с едким кали некоторых смол ²⁰. Трудно было надеяться на лучшее подтверждение теории.

Кекуле поэтически описал рождение теории ароматических соединений. «Во время моего пребывания в Генте, — говорил он по случаю «спраздника бензола», — я проживал в прекрасной холостяцкой комнате на главной улице, но моя лаборатория находилась в переулочке и даже днем в ней царил полумрак. Для химика, который проводит целые дни в лаборатории, это не было помехой. Я занимался работой над своим «Учебником», но что-то мне мешало, и мои мысли где-то витали. Я повернул кресло к камину и задремал. Атомы принялись танцевать перед моими глазами. На этот раз маленькие группы держались скромно на втором плане. Мой взор, обостренный от повторения одних и тех же образов, обратился скоро к более крупным фигурам различной формы. Длинные нити очень часто сближались и свертывались в трубку, напоминая двух змей. Но что это? Одна из них вцепилась в собственный хвост, продолжая насмешливо кружиться перед моими глазами. Я внезапно пробудился и на этот раз провел остаток ночи, чтобы изучить следствия из моей гипотезы»²¹.

Одной из важных проблем, поставленных теорией Кекуле, было экспериментальное определение положения заместителей в шестичленном ядре — проблема, как ее называли, «определения химического места». Решение ее было дано одним из учеников Кекуле Кёрнером, который в 1869—1874 гг. провел решающие исследования в этом направлении. Как отметил Кёрнер, в двухзамещенном производном можно установить положение заместителей, учитывая, что производное 1,2 образует с третьим заместителем трехзамещенные производные 1,2,3 и 1,2,4; производное 1,3 образует производные 1,2,3, 1,3,4 и 1,3,5, в то время как производное 1,4 может привести к получению только производного 1,2,4.

Исследуя, как сказано, три тогда известных двухатомных фенола, Кёрнер установил последовательно ряд производных гидрохинона, ряд производных пирокатехина и ряд производных резорцина.

Метод Кёрнера, предложенный для определения «химического места», не имеет, однако, общего применения, потому что при непосредственном замещении не всегда образуются все предвидимые теорией изомеры; тем не менее он имел большое значение для становления теории ароматических соединений и позволил разрешить проблему, не решенную самим Кекуле.

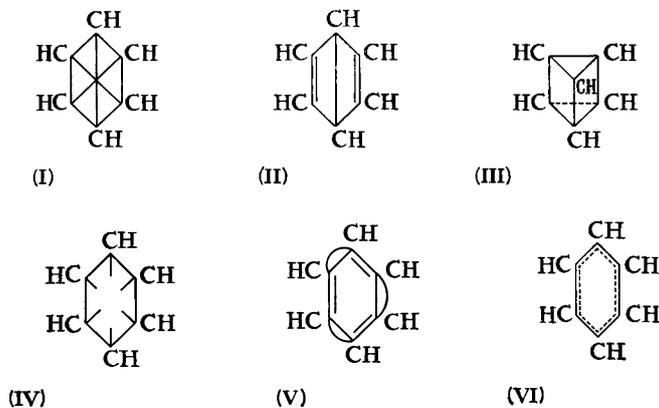
Вильгельм Кёрнер (1839—1925). Родился в Касселе, был ассистентом сначала Вилля в Гиссене, затем Кекуле в Генте и Канницаро в Палермо. В 1867 г. был назначен профессором Высшей земледельческой школы в Милане, где преподавал почти до конца жизни. Его научная деятельность связана с разработкой теории ароматических соединений. Кёрнер открыл целый ряд производных бензола, в частности галогено- и нитросоединений.

Он изучал также оливил, нитропроизводные толуола и различные тринитробензойные кислоты. Его статьи об определении «химического места» собраны в одном томике под заглавием «Сборник работ В. Кёрнера» (Милан, 1910)²².

Хотя после появления теории Кекуле химики и осознали важность изучения ароматических соединений, руководствуясь теорией, находящейся в согласии с экспериментальными данными и учением о валентности, однако не все они были единодушны в принятии формулы Кекуле для бензола. Чаще всего возражения касались осцилляционной природы двойных связей и необъяснимой устойчивости бензольного ядра, в котором присутствуют три двойные связи. В жирных соединениях двойная связь указывает на «самое слабое место» молекулы; почему же в ароматических соединениях она не проявляет тех же свойств? В попытках ответить на это и другие возражения против формулы Кекуле до возникновения современной теории валентности (см. далее) были придуманы различ-

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

ные иные формулы, как, например, приводимые ниже:

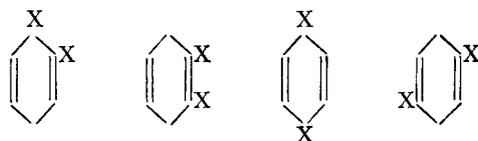


Формула I предложена Клаусом (1867), II — Дьюаром (1867), III — Ладенбургом (1869), IV — Армстронгом (1887) и Байером (1888), V — Тиле (1899), VI — Оддо (1901).

Формула I указывает на то, что валентность каждого атома углерода насыщается в диагональном направлении за счет валентности диаметрально противоположного углерода. Эта так называемая *диагональная формула бензола* была предложена Клаусом в сочинении «Теоретические представления и их применение к систематике органической химии» (Фрейбург, 1867).

А до л ь ф К л а у с (1840—1900), ученик Кольбе и Вёлера, был профессором Университета во Фрейбурге (Баден). Его научные труды относятся преимущественно к теоретическим и экспериментальным исследованиям по органической химии. Изучал смешанные кетоны, производные хинолина и пиридина, валентность углеродного атома ²³, изомерию оксимов ²⁴ и т. д. Написал «Основы современных теорий в органической химии» (1871) ²⁵.

Формула II, которая предполагает непосредственную связь между двумя атомами углерода в пара-положении, еще более усложняет вопрос о явлениях изомерии в бензоле, потому что допускает существование двух форм орто- и двух форм пара-изомеров, как это видно из следующих схем:



Формула Дьюара частично подтверждается поведением многих ароматических пара-двузамещенных производных, но она в то же время и противоречит экспериментальным данным, потому что предсказываемые ею изомеры до сих пор не обнаружены ²⁶.

Д ж е м с Д ю а р (1842—1923), ученик Плейфера и Крум Брауна, был профессором химии в Кембридже и в Королевском институте в Лондоне. Широко известны его спектроскопические исследования и работы по сжижению газов (азота, кислорода, водорода и др.). Изобрел сосуд для хранения жидкого воздуха, носящий его имя. Интересовался также некоторыми теоретическими проблемами органической химии (формула бензола, формула пиридина и т. д.) ²⁷.

Формула III, которая называется также *призматической формулой*, не содержит двойных связей, но и не дает адекватного толкования явлениям изомерии ароматических соединений. Она предложена Ладенбургом²⁸ и была введена с целью устранить возражения, выдвинутые против формулы Кекуле с двойными связями в шестиугольном кольце. Каждый атом углерода в формуле Ладенбурга действительно четырехвалентен.

Альберт Ладенбург (1842—1911). Родился в Мангейме, был профессором в Гейдельберге, Киле и Бреслау (после 1890 г.). Результаты его экспериментальных исследований, очень оригинальные и важные, относятся к органической химии; он изучал органические производные кремния, ароматические и гетероциклические соединения. Его синтез конина (α -пропилпиридина) из α -пиколина через аллилпиридин замечателен тем, что являлся первым синтезом природного алкалоида²⁹. Ладенбург был также беспристрастным историком химии, как это видно из его «Лекций по истории развития химии» (1869)³⁰.

Схема IV отвечает *центрической формуле*; в ней нет валентностей углерода, насыщающихся попарно, но есть валентности, направленные к центру шестиугольника, составляющие как бы род системы с шестью центростремительными силами, в результате чего образуется устойчивая циклическая система бензола. Центрическая формула была предложена Армстронгом³¹.

Генри Эдуард Армстронг (1848—1937). Родился в Льюисхэме, был учеником Гофмана и Франкланда; с 1870 г. был профессором химии в Лондоне, в 1884—1914 гг. — в Центральном техническом колледже. Армстронг занимался не только теоретическими проблемами органической химии, но и исследованием сульфоновых кислот, нафтаола, терпенов и камфоры. Изучал также ферменты.

Формула V была предложена Тиле на основе теории парциальных валентностей, формула VI — Дж. Оддо, согласно теории мезогидрии. Эти теории будут изложены несколько дальше.

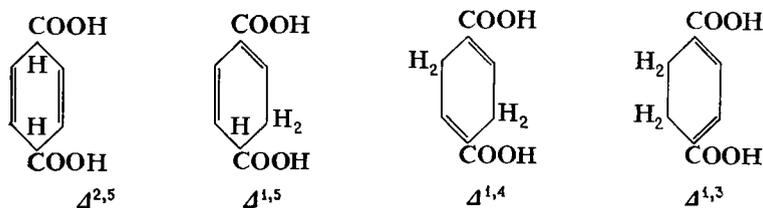
3. ТЕОРИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Теория ароматических соединений была предметом исследования одного из учеников Кекуле, фон Байера, в период, когда стереохимия достигла блестящих результатов и разъяснила явления физической изомерии. Требовался новый пересмотр теории Кекуле, особенно для проверки предположения о трех двойных связях в шестиугольном ядре. Исследования в этом направлении, которые Байер опубликовал в 1885 г., продолжались свыше десятилетия. В первой статье Байер³², основываясь на тетраэдрическом представлении об атоме углерода, высказал теорию отклонения сил валентности³³, которая позволяла объяснить образование циклических углеродных цепей. Если несколько атомов углерода находятся в одной плоскости, отклонение сил валентности не может произойти без преодоления некоторого сопротивления; таким образом, молекула оказывается в состоянии напряжения. Руководствуясь этой *теорией напряжения*, Байер в результате расчетов установил, что в три-, тетра- и пентаметиленовом циклах каждая валентность отклонена к центру соответственно на $24^{\circ}44'$; $9^{\circ}44'$ и $0^{\circ}44'$, а в гекса- и гептаметиленовых циклах каждая валентность отклонена вовне на $5^{\circ}16'$ и $9^{\circ}33'$ соответственно. В этой статье Байер сформулировал следующие положения, которые в то

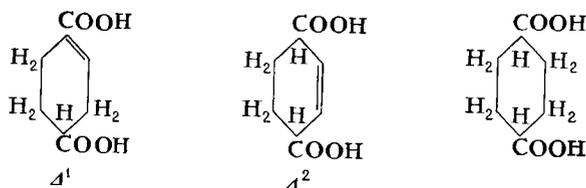
1. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

время разделяли многие химики-органики: 1) атом углерода четырехвалентен (основное правило); 2) 4 валентности углерода эквивалентны; существует только одно монопроизводное метана; 3) 4 валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют вершинам правильного тетраэдра, вписанного в сферу; 4) атомы или группы атомов, связанные этими 4 валентностями, не могут обмениваться между собой: метану отвечают два *a*, *b*, *c*, *d*-тетразамещенных изомера (закон Вант-Гоффа — Ле Беля); 5) атомы углерода могут соединяться друг с другом при помощи 1, 2 и 3 валентностей; 6) эти связи образуют цепи, открытые или замкнутые; 7) валентности углерода действуют по направлению к центру сферы, заключающей тетраэдр; эти направления образуют между собой угол $109^{\circ}28'$. Направление этих сил притяжения может быть изменено, но тогда возникает напряжение.

Чтобы установить существование двойных связей в формуле бензола, предложенной Кекуле, Байер экспериментально изучал гидрофталевые кислоты и их производные³⁴. Исходя из терефталевой кислоты, он получил сначала 4 дигидротерефталевые кислоты, а именно:

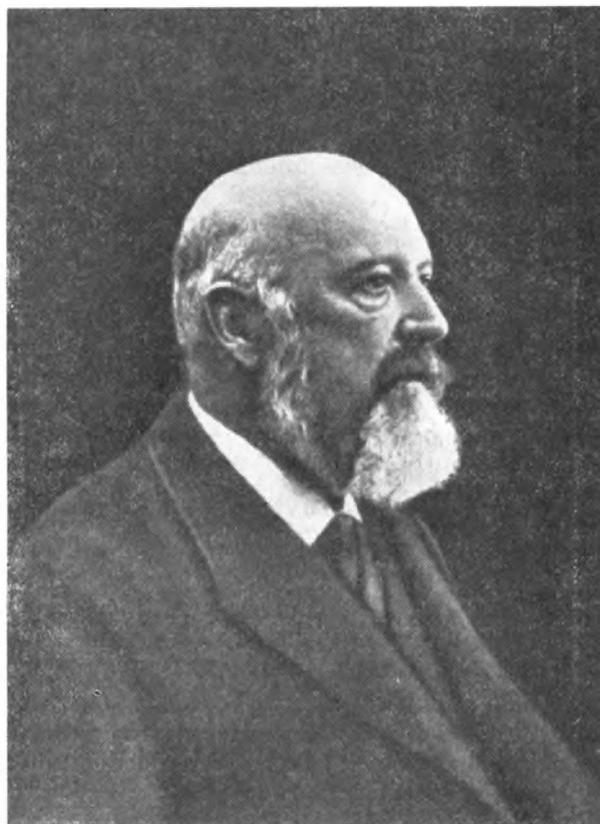


Впоследствии он приготовил 2 тетрагидротерефталевые кислоты и гексагидротерефталевою кислоту:



Аналогичные результаты получил Байер при изучении гидро-ортофталевых и гидро-метафталевых кислот.

Стереохимия позволяет также объяснить наличие *цис*- и *транс*-форм, выделенных в случае $\Delta^{2,5}$ -дигидро-, Δ^2 -тетрагидро- и гексагидротерефталевых кислот. Что касается структурной формулы бензола, то наличие двойных связей было подтверждено и обратным переходом, постепенным окислением гидрофталевых кислот во фталевые. Однако для разрушения первой двойной связи [в бензоле и фталевых кислотах], как показывает опыт, необходимо преодолеть определенное сопротивление, которое не отмечается, например, при гидрировании алифатических ненасыщенных соединений. Когда первая степень гидрирования достигнута, переход к двум другим происходит в соответствии с правилами для алифатических производных. Изучая термохимически процесс гидрирования бензола и терефталевой кислоты, Штоман³⁵ подтвердил выводы, полученные на основании химических данных. Все это наталкивало на мысль о том, что три двойные связи в формуле Кекуле не эквивалентны [обычным двойным связям]. Согласно Байеру, формула Армстронга и Клауса лучше



Адольф Байер.

согласуется с поведением бензола, тем более что распределение шести валентностей в цикле должно быть яркой отличительной чертой ароматических соединений ³⁶.

Адольф Байер (1835—1917). Родился в Берлине, ученик Бунзена и Кекуле. Преподавал в Промышленной академии в Берлине, в университетах в Страсбурге (с 1872 г.) и Мюнхене (с 1875 г.); там он основал лабораторию, которая стала центром многочисленных и важных исследований (не считая его собственных работ, достаточно упомянуть об исследованиях Гребе и Либермана по ализарину, Э. и О. Фишером по розанилину; учениками Байера были также Кляйзен, Курциус, Пехман, Тиле, Вильштеттер и другие). Под влиянием Кекуле Байер занялся органической химией и обогатил науку открытиями и исследованиями фундаментального значения в области как экспериментальной, так и теоретической химии. Его работы по изучению строения бензола, таутомерии, оксониевых солей и по теории напряжения ориентировали органическую химию в новом направлении, в то время как его экспериментальные исследования ароматических соединений (фталевые и гидрофталевые кислоты, фталени, фосфор-органические соединения, синтезы хинолина и веществ группы индиго и пр.) часто представляли собой настоящие открытия, а некоторые имели также значение для химической промышленности ³⁷.

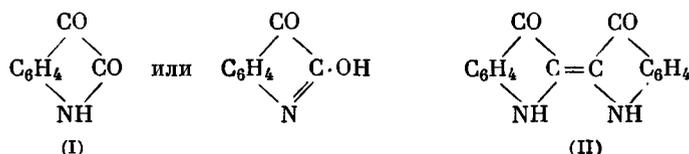
Вклад Байера в проблемы таутомерии и строения ароматических соединений действительно замечателен. В 1901 г. Байер совместно с Виллигером приступил к исследованиям соединений железозинеродистой, кобальтосинеродистой, фосфорновольфрамовой и платинохлористоводородной кислот с органическими кислотами и их эфирами, спиртами, альдегидами, кетонами, простыми и смешанными эфирами и т. д. Байер

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

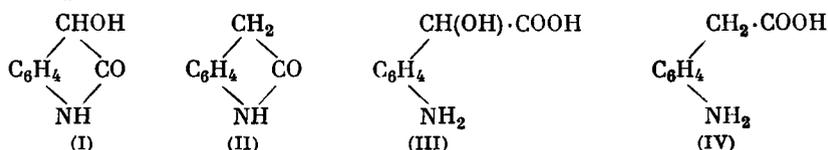
пришел к выводу, что оксониевые соли (теорию которых в 1899 г. предложили Колли и Тикле) по своей природе подобны солям аммония и что кислород в них четырехвалентен.

Исследования индиго^{37a} привели Байера к полному синтезу этого важного природного красителя, после того как он нашел, что индиго в результате расщепления дает двухвалентный радикал *индоген*

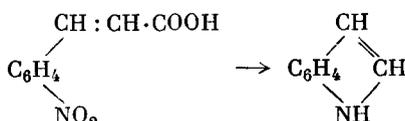
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} CO =$. Первые исследования изатина^{37b} привели Байера к выводу, что это вещество (I) родственно индиготину (II)



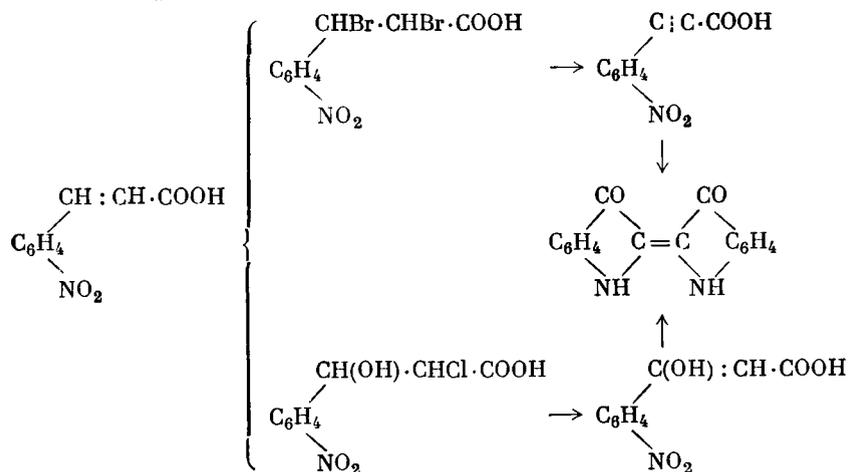
При восстановлении изатин дает диокси- (I) и оксиндолы (II), которые представляют собой внутренние ангидриды *o*-аминофенилгликолевой (III) и *o*-аминофенилуксусной (IV) кислот



При дальнейшем окислении изатин дает индол, который был получен синтетически при обработке *o*-нитрокоричной кислоты едким кали в присутствии железных опилок^{37в}:

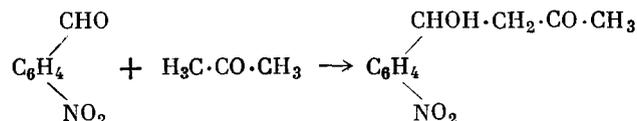


В 1878 г. Байер и Суида^{37г} превратили оксиндол в изатин, что послужило основой для последующих синтезов. В 1880 г. Байер перевел *o*-нитрокоричную кислоту в индиготин как через *o*-нитрофенилпропионовую, так и через *o*-нитрофенилакриловую кислоту^{37д}



XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

В 1882 г. Байер и Дрексен ^{37e} синтезировали индиготин конденсацией *o*-нитробензальдегида с ацетоном, согласно схеме



и элиминируя затем воду и уксусную кислоту из продукта конденсации.

Кроме этих работ следует упомянуть также и о работах Байера по гидрогенизации ароматических соединений ^{37ж}.

Байеру принадлежат также исследования мочево́й кислоты, которые способствовали выяснению строения и химических свойств этого вещества. Он синтезировал псевдомочевую кислоту действием азотистой кислоты на барбитуровую кислоту. После этих исследований Э. Фишер начал изучать мочевую кислоту и вообще группу пурина. Байер ввел в практику исследования метод нагревания органических веществ с цинковой пылью; этот метод в некоторых случаях служил и служит теперь для ориентировочного изучения веществ, химическая природа которых неизвестна: кислородные соединения при энергичном нагревании с цинковой пылью дают углеводороды.

Байер впервые предположил (1870), что в процессе фотосинтеза в растениях на первой фазе образуется муравьиный альдегид, и первую стадию ассимиляции двуокиси углерода и воды выразил уравнением



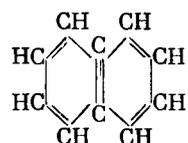
До сих пор такое толкование наиболее приемлемо для объяснения пути восстановления угольного ангидрида в растительных пластидах.

Статьи Байера собраны в двух томах под заглавием «Собрание сочинений» (Брауншвейг, 1905).

4. УГЛЕВОДОРОДЫ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ И ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Все вышеизложенное подтверждает основополагающее значение теории Кекуле, которая дала толчок для важных исследований соединений, родственных бензолу.

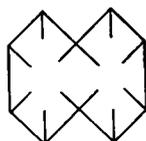
В качестве производного бензола рассматривался нафталин C_{10}H_8 , которому Эрленмейер ³⁸ и Гребе ³⁹ придали следующую структурную формулу:



Согласно этой формуле, два атома углерода одновременно входят в состав двух шестиугольных бензольных колец. Нафталин имеет ароматический характер, что следует из различных реакций восстановления, окисления и замещения. При этом одно из двух бензольных колец [как полагали] проявляет ароматический характер в меньшей степени. Изучая

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

восстановление нафталина, Бамбергер⁴⁰ отметил, что это соединение довольно легко присоединяет 2 и 4 атома водорода, но присоединение еще шести атомов водорода протекает с большими трудностями. Поэтому Бамбергер предложил для нафталина формулу, аналогичную центрической формуле бензола, которая стала приемлемой после исследований Байера:

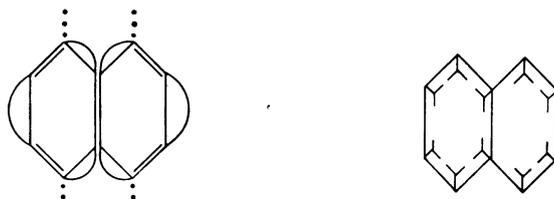


В этой формуле в каждом кольце содержится по 6 потенциальных валентностей. Подобные же формулы Бамбергер приписал антрацену, фенантрону и различным гетероциклическим соединениям.

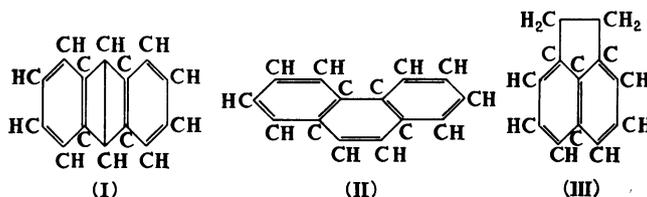
Карл Греббе (1841—1927), профессор в Цюрихе, Женеве и Франкфурте-на-Майне; кроме упомянутых выше работ, известен важными исследованиями производных антрацена, фенантрена, хризена и др. Замечателен его синтез ализарина (1869), осуществленный в сотрудничестве с Либрманом, что привело к промышленному изготовлению этого важного красителя, получавшегося из марены. Греббе написал «Историю органической химии», но вышел в свет только первый ее том⁴¹.

Евгений Бамбергер (1857—1932), ученик Байера, с 1893 г. профессор Цюрихского политехникума. Известен многочисленными исследованиями в различных областях органической химии (ароматические соединения, реакция восстановления, оксиамины, диазосоединения, продукты полимеризации нитрилов, изохинолин, арилгидроксиламины, гуанамин и др.).

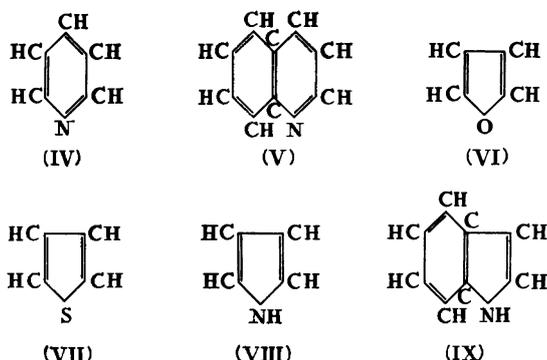
Для объяснения строения нафталина были также предложены формулы на основе теории парциальных валентностей (Тиле, слева) и мезогидрии (Оддо, справа):



Кроме нафталина, теория ароматических соединений была распространена и на другие углеводороды и различные гетероциклические соединения. Напомним о формулах антрацена (I), фенантрена (II), аценафтена (III), пиридина (IV), хинолина (V), фурана (VI), тиофена (VII), пиррола (VIII) и индола (IX):



XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ



Формула II предложена Гребе и Фиттигом (1873), формула IV — Кёрнером (1869) и Дьюаром (1870), формула V — Дьюаром (1870), формула VI — В. Мейером (1883), формула VII — им же (1883), формула VIII — Дьюаром (1877) и В. Мейером (1883).

Распространение теории Кекуле на гетероциклические соединения, осуществленное Кёрнером и Дьюаром, нашло одно из самых блестящих подтверждений в 1883 г. в открытии тиофена В. Мейером, который не только начал новую важную главу органической химии — главу, посвященную группе тиофена, — но и связал аналогию в химическом поведении со строением тиофена, пиррола и фурана. Тем самым был отчетливо определен *ароматический характер* в отличие от *алифатического* характера, а также от *гетероциклического* характера, хотя между первым и последним часто имеется настолько глубокая аналогия, что во многих случаях можно приписать гетероциклическим соединениям настоящий ароматический характер.

Виктор Мейер (1848—1897). Один из самых выдающихся химиков XIX в.; после преподавания в Штуттгарте, Цюрихе и Геттингене стал преемником Бунзена на кафедре химии Гейдельбергского университета. Научная деятельность В. Мейера была очень обширной и важной. В органической химии им проведены исследования алифатических нитроуглеводородов, изонитросоединений, этерификации и пространственных затруднений, тиофена, оксимов и т. д. Его метод определения плотности паров имел большое значение для определения молекулярных весов соединений. В сотрудничестве с Паулем Якобсоном (1859—1923) выпустил в свет интересный «Учебник органической химии» (1889—1903). В монографии «Группа тиофена» (Брауншвейг, 1888) В. Мейер суммировал результаты своих многочисленных исследований тиофена и его производных.

Брат В. Мейера Рихард (1856—1926), профессор химии в Хуре (Швейцария) и Брауншвейге, написал прекрасную биографию «Виктор Мейер. Жизнь и деятельность» (Лейпциг, 1917) ⁴².

Некоторые специальные вопросы теории ароматических соединений обсуждали Фридрих Конрад Бейльштейн (1838—1906) ⁴³, Юлиус Вильгельм Брюль (1850—1911) на основе измерений молекулярной рефракции ⁴⁴, Людвиг Корр (1859—1921), В. Марквальд ^{44a} и другие. Решению сложного вопроса о структуре органических соединений способствовали также работы Назини.

Рафаелло Назини (1854—1931) — профессор университетов в Падуе и Пизе. Ему принадлежат оригинальные исследования светопреломляющей способности органических соединений и ее связи с химическим строением и электролитической диссоциации в органических растворителях; изучал тосканскую буру вулканического происхождения, радиоактивность природных газов, естественные минеральные воды; подготовил многочисленную группу видных исследователей, которые внесли свой вклад в различные направления теоретической и прикладной химии ⁴⁵.



Виктор Мейер.

5. ИЗОМЕРИЯ И СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ

Ранее уже упоминалось о явлениях изомерии, которые привели химиков к принятию терминологии, позволяющей выразить различные случаи изомерии. С 1831 г. Берцелиус рассматривал *полимерию* и *метамерию* как специальные случаи изомерии. Термин «полимерия» [от πολύς (*полύс*) — много и μέρος (*мёрос*) — часть] относится к соединениям, которые имеют одинаковый состав, но различные по величине молекулы. Термин «метамерия» [от μετά (*мётá*) — после и μέρος] относился к соединениям, которые, имея одинаковый химический состав и одинаковую величину молекул, обладают уже известным различием в химической конституции. Так,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	изомерен	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$
Бутан		изобутану
$(\text{CH}_2\text{O})_3$	полимерен	CH_2O
Триоксиметилен		формальдегиду
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	метамерен	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
Этиловый спирт		диметиловому эфиру

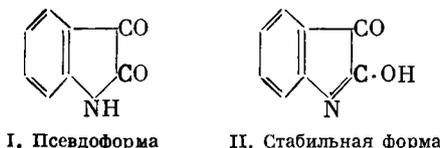
Изомерия типа бутан — изобутан называется *скелетной*⁴⁶; позиционная изомерия имеет место, например, между молочной и β-оксипро-

пионовой кислотой:



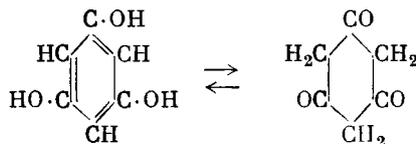
Кроме подобных весьма многочисленных случаев изомерии, химики были знакомы с изомерией среди ароматических производных, которую хорошо объясняла теория Кекуле. Были и такие случаи изомерии, которые не находили подходящего объяснения, однако структурная теория успешно разрешила вопрос о явлениях *динамической изомерии*, нередких в органической химии (но довольно редких в неорганической) и возникающих в результате изменения кратности связей или изменения в положении атома водорода. Эта изомерия была названа Лааром (1885) *таутомерией* [от *ταύτο* (*таутб*) — тот же самый и *μερος*].

Первый случай таутомерии был отмечен в 1882 г. Байером и Экономидесом ⁴⁷ на примере *изатина*, который реагирует в двух изомерных формах, лактамной (I) и лактимной (II).



Попытки Байера и его учеников выделить обе эти формы не дали положительных результатов; однако для изатина было доказано существование псевдоформы. Вскоре были обнаружены и другие аналогичные случаи.

Так, между 1882 и 1885 гг. химики наблюдали подобные случаи для оксидола ⁴⁸, оксиникотиновой кислоты ⁴⁹, метилпсевдолутидостирила ⁵⁰, γ -оксихинальдина ⁵¹ и карбостирила ⁵². Так как попытки выделить обе формы оставались тщетными, стали полагать, следуя Байеру, что очень неустойчивая *псевдоформа*, если и образуется в растворе, то в нормальных условиях быстро превращается в *стабильную форму*. В 1885 г. появилось очень обстоятельное исследование этого явления, проведенное К о н р а - д о м Л а а р о м (1859—1929), который заметил, что при таутомерии (термин, как уже сказано, им же введенный) происходит перемещение атома водорода с изменением связей ⁵³. Обе формы сосуществуют, между ними имеется нечто вроде динамического равновесия, обязанного большой подвижности атома водорода. Лаар рассмотрел давно известные случаи, как-то: *цианистоводородную кислоту*, которая может реагировать в нитрильной форме $\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ и в изонитрильной ⁵⁴ форме $\text{H} \cdot \text{N} : \text{C}$; *цианамид* ($\text{N} \equiv \text{C} - \text{NH}_2$ и $\text{NH} = \text{C} = \text{NH}$); *ацетоуксусный эфир*, который реагирует то как кетокислота $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, то как α -оксикротоновая кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; флороглюцин, который ведет себя то как триоксibenзол, то как трикетон, что позволяет принять существование двух таутомерных форм:



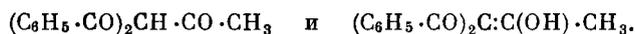
XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

Лаар отметил, что таутомерия возникает в соединениях, содержащих группы:

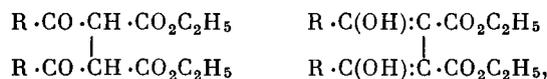


Но попытки Лаара также не привели к выделению обеих форм, и тогда было принято предположение Байера.

Чтобы отличить динамическое равновесие от превращения одного изомера в другой с изменением связей, П. Якобсон⁵⁵ предложил наименование *десмотропия* [от $\delta\epsilon\sigma\mu\acute{\rho}\iota\varsigma$ (*десмос*) — связь и $\tau\rho\acute{\epsilon}\lambda\epsilon\iota\nu$ (*трэпейн*) — изменять]. Химики сохранили оба термина — таутомерия и десмотропия; первый обозначает явление, когда одно вещество реагирует согласно двум формам, а второй — изменение связей, при котором возможно существование изомерных форм в твердом состоянии. К концу прошлого века удалось выделить обе таутомерные формы; напомним, что Л ю д в и г К л я й з е н (1851—1930), действуя бензоилхлоридом на натриевую соль бензоилацетона, выделил оба изомера⁵⁶:



В том же году Кнорр⁵⁷ выделил изомерные формы эфиров дибензоил- и диацетилянтарных кислот



а Гантч и Шульц⁵⁸ — две формы фенилнитрометана:



Особенный интерес представляло изучение таутомерии ацетоуксусного эфира, который может реагировать согласно двум изомерным формам. Выделение двух форм положило сравнительно недавно начало интересным исследованиям, из которых напомним о работах Кляйзена с сотрудниками⁵⁹ и Кнорра с сотрудниками⁶⁰; последним удалось при помощи сильного охлаждения растворов обычного ацетоуксусного эфира в эфире, спирте и гексане отделить кетонную форму от енольной. В этом отношении не следует забывать о работе К. Г. Мейера с сотрудниками⁶¹ по количественному определению енольной формы ацетоуксусного эфира.

Монозамещенные производные ацетоуксусного эфира более пригодны для выделения обеих форм, особенно кетонной, которая всегда доминирует в равновесной системе.

В последующие годы явление таутомерии было обстоятельно изучено и теперь стало одним из наиболее разъясненных явлений изомерии вообще⁶².

6. ОПТИЧЕСКАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. СТЕРЕОХИМИЯ

Уже в первой половине XIX в. были известны случаи изомерии, которые нельзя было приписать функциональному различию в конституции, потому что химическое поведение изомеров было одинаковым, и их можно было различить только по некоторым физическим признакам. В 1832 г. Берцелиус отметил подобный случай изомерии для виноградной и вино-

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

каменной кислот. Проблема значительно усложнилась, когда примерно в 1848 г. Пастер открыл левовращающую винную и мезовинную кислоты. После почти десятилетних исследований Пастер пришел к выводу, что для объяснения этого явления можно предположить существование молекулярной асимметрии; он выдвинул, не развивая подробно, гипотезу, согласно которой атомы расположены в вершинах неправильного тетраэдра. Пастер проводил различие между асимметрией кристаллической и асимметрией молекулярной: первая встречается в кварце, отклоняющем поляризованный свет влево или вправо, в соответствии со своей гемиздрией (Био), и относится только к кристаллической форме, в то время как вторая присуща конституции молекул⁶³. Эти наблюдения явились стимулом для создания стереохимии, т. е. для учения о химии в пространстве.

Луи Пастер (1822—1895). Родился в Доле, был профессором химии в Страсбурге (1849), в Лилле (1854) и в Париже (с 1857 г.). Это один из самых знаменитых ученых; за свои работы в области иммунизации против некоторых болезней (сибирской язвы, оспы и бешенства) он упоминается среди людей, облагодетельствовавших человечество. Пастер основал в Париже институт, носящий теперь его имя. Работы Пастера по изучению спиртового, уксусного и молочного брожения являются основополагающими в области химии брожения. Пастеру принадлежат фундаментальные исследования и по бактериологии. Его сочинения опубликованы под заглавием «Труды Пастера»⁶⁴, работы по оптической активности напечатаны под заглавием «Молекулярная диссимметрия»⁶⁵.

Тетраэдрическое расположение четырех валентностей атома углерода было предположено Кекуле в 1867 г. и затем в лекциях 1872—1873 гг. (согласно Аншюцу)⁶⁶. К идее тетраэдра для представления атома углерода пришел также Патерно⁶⁷ при изучении галогенопроизводных этана. Однако разработка теории асимметрического атома углерода принадлежит Ле Белю⁶⁸ и Вант-Гоффу⁶⁹, которые и являются истинными основоположниками стереохимии.

Жак Ашиль Ле Бель (1847—1930), химик-технолог, владелец нефтяного месторождения в Пехельбронне, должен быть упомянут в связи с выдвижением им понятия асимметрического углеродного атома для объяснения явлений оптической активности, свойственной органическим соединениям⁷⁰.

Теория асимметрического атома углерода была более детально разработана Вант-Гоффом, который принял, что атом углерода находится в центре тетраэдра, а четыре валентности направлены к его вершинам. Когда в вершинах находятся четыре различных атома или группы, т. е. когда атом углерода асимметричен, тогда возможны две формы стереоизомеров. Большое число стереоизомеров может возникнуть, если в молекуле имеются два или больше асимметрических атомов углерода.

Якоб Генрик Вант-Гофф (1852—1911). Родился в Роттердаме, был профессором в Утрехте, Амстердаме и Берлине. Вант-Гофф был одним из самых выдающихся физико-химиков и по справедливости наряду с Аррениусом и Оствальдом должен рассматриваться как основатель современной физической химии. Его первые работы относились к стереохимии; не меньшее значение имели и его работы по изучению термодинамики химических процессов; в ходе последующего изложения будет сказано о его принципе динамического равновесия. Чтобы выяснить образование Стассфуртских соляных месторождений, он экспериментально изучал в Берлине гетерогенные равновесия между солями⁷¹. Вант-Гофф написал следующие работы: «Взгляды на органическую химию» (1878—1881), «Химия в пространстве» (1874) [«Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (1885)], «Десять лет истории одной теории» (1887), «Очерки по химической динамике» (1896) [«Лекции об образовании и разложении двойных солей» (1897)], «Лекции по теоретической и физической химии» (1898), «Исследование условий образования океанических соляных отложений» (1902)⁷².



Якоб Генрик Вант-Гофф.
 Портрет, предпосланный «Лекциям по физической химии»
 (Париж, 1900).

Дальнейшее развитие теории Вант-Гоффа составляет предмет стереохимии — очень важной области химии, положения которой служат для объяснения изомерии различных соединений. Благодаря стереохимии и в результате работ Э. Фишера и учеников⁷³ удалось значительно расширить, например, класс сахаров.

Особенное значение приобрело для стереохимии явление так называемого *вальденского обращения*, открытого в 1891 г. Паулем Вальденом (1863—1957). При попытках превратить оптически активное соединение в другое производное, хотя бы того же самого оптического знака, часто наблюдается инверсия оптической активности при действии определенных реагентов. Так, при попытке получить *l*-хлорянтарную кислоту действием пятихлористого фосфора на *l*-яблочную кислоту получается *d*-хлорянтарная кислота⁷⁴. Вальден впервые осуществил превращение *l*-яблочной кислоты в *d*-яблочную кислоту и обратно через оптически активные хлорянтарные кислоты следующим образом:

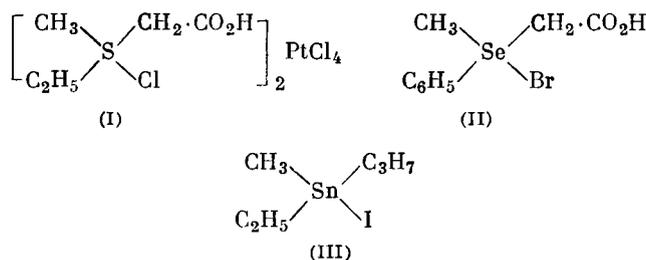


Для объяснения этого факта было сделано допущение об образовании промежуточных продуктов присоединения (Армстронг, 1896; Вальден, 1899; Э. Фишер, 1907). В 1901 г. Ле Бель высказал предположение, что оптическая инверсия обязана искривлению углеродного атома, а согласно Нефу (1908), она обусловлена неодинаковостью четырех валентностей углерода. По мнению Фишера⁷⁵, замещению предшествует соединение взаимодействующих молекул; разложение продукта присоединения ведет затем к образованию продукта замещения.

Фишер полагал, что при инверсии оптической активности заместители при атоме углерода оказываются расположенными в стерически новом порядке. Новый заместитель может встать либо на место отделившейся группы, либо на другое место. В последнем случае возникает инверсия. Если оба процесса осуществляются одновременно, происходит более или менее полная рацемизация. Не имея возможности детально разобрать это интересное явление, мы ограничимся лишь упоминанием о том, что его обсуждали Вернер, Пфейфер, Гадамер, Бийльман, Мак-Кензи, Бордам и др.⁷⁶

Только что описанные явления обязаны асимметрии атома углерода, но оптическая активность может быть вызвана асимметрией и других атомов, например азота, серы, селена, олова, кремния, фосфора и т. д.

Случаи стереоизомерии солей замещенного аммония весьма многочисленны; в 1891 г. Ле Бель получил оптически активную форму хлористого метилэтилпропилбутиламмония, где атом азота соединен непосредственно с четырьмя различными группами; в 1899 г. Поуп и Пичи разложили на оптические антиподы соли гидроокиси метилаллилфенилбензиламмония. Следует напомнить и о работах Поупа (1900—1902) по изучению оптически активных соединений, содержащих серу, селен и олово, таких, как хлороплатинат хлорметилэтилкарбоксиметилсульфония (I), бромид метилфенилкарбоксиметилселенония (II) и иодид метилэтилпропилолова (III):



У и л ь я м Дж. П о у п (1870—1939), профессор Кембриджского университета; ему принадлежат оригинальные исследования по органической химии, особенно по оптической активности; он изучал также фотоэмульсии.

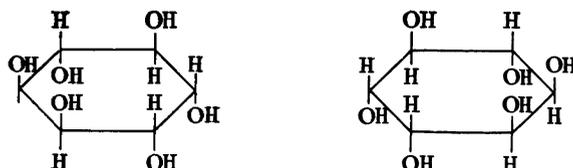
Ф р е д е р и к С т е н л и К и п п и н г⁷⁷ (1863—1949) получил активный этилпропилбензилсиликол (1907); М е й з е н г е й м е р (1911—1962) — различные активные соединения фосфора.

Известны оптически активные органические соединения, не содержащие ни одного асимметрического атома углерода. Оптическая активность

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

этих соединений приписывается молекулярной асимметрии. Тот же Вант-Гофф предвидел существование оптически активных соединений вследствие асимметрии их молекул, не имеющих плоскостей симметрии. Один из наиболее известных случаев представляет инозит, левовращающая модификация которого была получена Шарлем Жозефом Танре (1847—1917)⁷⁸ и изучена Лео Макенном (1859—1925), который нашел, что инозит имеет состав $C_6H_{12}O_6$ и представляет собой гексагидрогексаоксибензол⁷⁹.

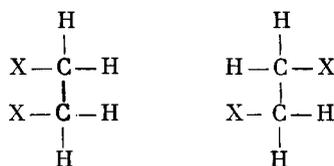
Две активные изомерные формы инозита таковы:



В случае инозита оптическая активность может быть также объяснена, исходя из асимметрии углерода, поскольку в инозите имеется шесть асимметрических атомов углерода.

Однако существование оптической активности, обусловленной молекулярной асимметрией, было доказано Перкином и Поупом (1906) на примере 1-метилциклогексиден-4-уксусной кислоты и некоторых производных дифенила и аллена. За подробностями отсылаем читателя к специальным монографиям^{79a}.

Кроме только что описанных случаев изомерии, имеются еще другие, которые заслуживают особого обсуждения; это проявления *геометрической*, или *этиленовой*, изомерии. Первые случаи геометрической изомерии были отмечены И. Вислиценусом⁸⁰ на примерах кислот: фумаровой и малеиновой, кротоновой и изокротоновой, мезаконовой и цитраконовой. Геометрическая изомерия не вызывает оптической активности. Представление о существовании двух стереоизомерных форм некоторых соединений, где между атомами углерода имеется двойная связь, можно составить себе, учитывая, что в то время как для двузамещенных производных этана невозможно существование двух форм:



потому что благодаря свободному вращению такие формы не могут быть устойчивыми^{80a}, они могут возникнуть в случае двузамещенных производных этилена, так как двойная связь препятствует свободному вращению. Таким образом, в этом случае могут существовать два изомера:



Применяя к названным выше кислотам гипотезу Вант-Гоффа, Вислиценус придал им пространственные формулы, которые позволили успешно истолковать химические свойства.

И о г а н н В и с л и ц е н у с (1835—1902). Родился в Кляйн-Айхштедте, близ Кверфурта, был доцентом в Цюрихе и профессором в Вюрцбурге (1872—1885) и Лейпциге (с 1885 г. до последних дней жизни). Его исследования посвящены органической химии. Кроме геометрической изомерии, он изучал молочные кислоты (1883) и ацетоуксусный эфир ⁸¹.

Этиленовая стереоизомерия была названа Майкелом *аллоизомерией*.

Стереоизомерия иногда свойственна соединениям, содержащим группы —СН : N·ОН и R—N=N—R'. Ароматические оксимы R·СН : N·ОН и кетоксимы R·С(: N·ОН)·R' могут существовать в двух изомерных формах α и β, обладающих различными химическими и физическими свойствами. В 1888 г. В. Майер и Ауверс получили две формы монооксида дибензоила, а в 1889 г. Бекман открыл вторую форму бензальдоксима. Для объяснения этих случаев изомерии Ганч и Вернер ⁸² приняли, что стереоизомерия *монооксимов* может быть истолкована на основе теории Вант-Гоффа, т. е. как случай геометрической изомерии. Каждый раз, когда между углеродом и азотом имеется двойная связь и когда группы, присоединенные к углероду, неодинаковы, возможно существование двух тетраэдрических систем:

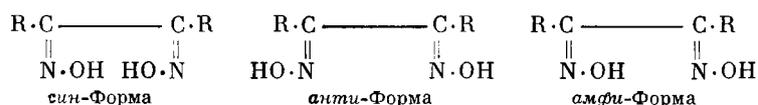


Так, две формы бензальдоксима могут быть представлены следующими конфигурациями, различающимися приставками *син* и *анти*:



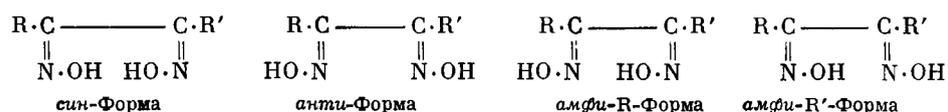
Теория Ганча и Вернера в настоящее время наилучшим образом объясняет химическое поведение двух форм монооксимов, и она является общепринятой. Формулы иного вида были предложены в 1891 г. на основе структурных соображений Г а э т а н о М и н у н н и (1856—1934), Клаусом и другими.

Для диоксимов теория Ганча и Вернера предвидит существование трех стереоизомерных форм:



XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

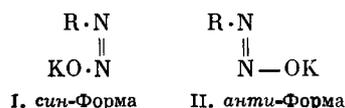
Когда два радикала R не одинаковы, могут иметь место четыре формы, а именно:



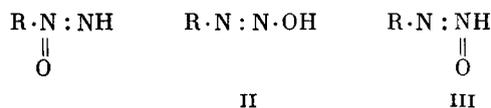
Не все эти формы обладают одним и тем же химическим характером. Теория стереоизомерии диоксимов, разработанная Ганчем и Вернером, оспаривалась Дж. Понцио⁸³ на основе структурных соображений.

Дж а к о м о П о н ц и о (1870—1945). Профессор в Сассари и Турине, провел многочисленные исследования алифатических нитропроизводных и диоксимов.

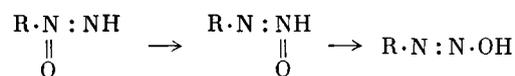
Теория Ганча и Вернера предполагала существование стереоизомерных форм также и для *диазосоединений*. Как известно, диазотаты щелочных металлов со временем или при нагревании (более быстро) превращаются в изомерные соединения — изодиазотаты. Согласно этой теории, диазотаты имеют форму (I), изодиазотаты — форму (II):



Согласно Анджели⁸⁴, эту изомерию следует толковать, исходя из различия в структуре: диазотаты — это производные диазогидрата (I), тогда как изодиазотаты — производные изодиазогидрата (II):



Формы I и III таутомерны; переход от нормальных диазогидратов к изодиазогидратам сопровождается миграцией атома кислорода:



Согласно Анджели, нормальные диазогидраты представляют собой переходную форму между диазониевыми солями (устойчивыми в кислой среде) и изодиазотатами (устойчивыми в щелочной среде):



А н д ж е л о А н д ж е л и (1864—1931), ученик Чампчана, был профессором в Палермо и Флоренции. В 1896 г. открыл нитрооксиаминокислоту. Внес значительный вклад в изучение производных пиррола, нитрозо-, диазо- и азоксисоединений⁸⁵.

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

Артур Рудольф Ганч (1857—1935). В 1885 г. стал преемником В. Мейера на кафедре в Цюрихе, в 1893 г. перешел в Вюрцбург и в 1903 г. — в Лейпциг. Ганч — один из наиболее видных химиков, он оставил глубокий след в различных областях органической химии (нитропроизводные, оксими, диазосоединения, стереохимия и т. д.). Один из первых использовал физико-химические методы для изучения структуры органических соединений⁸⁶.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} См. также Г. В. Быков, История классической теории химического строения, М., Изд. АН СССР, 1960.

² Zeit. f. Chem., 1861, S. 549; 1863, S. 500 [А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 70; сб. Столетие теории химического строения, стр. 49. В литературе на русском языке принят термин «химическое строение», у зарубежных авторов — «химическая структура», или, в том же смысле, «структура». Термин «химическое строение» встречался, хотя и в связи с другими понятиями, у русских авторов и до Бутлерова; см. Г. В. Быков, Что понимали под «химическим строением» русские химики — предшественники А. М. Бутлерова? Вопросы истории естествознания и техники, вып. 4, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 179].

³ Bull. Soc. chim., 1864, p. 100 [А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, стр. 113; Столетие теории химического строения, стр. 70].

^{4*} Имеется в виду «Введение к полному изучению органической химии», Казань, 1864—1866 (А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 2, М., Изд. АН СССР, 1953). См. Г. В. Быков. Материалы к истории трех первых изданий «Введения к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова, Труды Института истории естествознания и техники, 6, 243 (1955).

⁵ О Бутлерове см. также R. Anschütz, August Kekulé, Bd. 1, Berlin, Verlag Chemie, 1929, S. 217. [А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1—3, М., Изд. АН СССР, 1953, 1958; А. М. Бутлеров, Научная и педагогическая деятельность, М., Изд. АН СССР, 1961; Письма русских химиков к А. М. Бутлерову в кн.: Научное наследство, т. 4, М., Изд. АН СССР, 1961; Библиографию трудов А. М. Бутлерова см. в т. 3 его Сочинений; см. также Г. В. Быков, Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности, М., Изд. АН СССР, 1961; Г. В. Быков и Л. В. Каминер, Литература об А. М. Бутлерове и по истории классической теории химического строения, под ред. С. А. Погодина, 1962].

^{6*} Не следует забывать также и В. В. Марковникова, которому принадлежат крупные работы по развитию теории химического строения (В. В. Марковников, Избранные труды, М., Изд. АН СССР, 1955; А. Ф. Платэ, Г. В. Быков и М. С. Эвентова, Владимир Васильевич Марковников. Очерк жизни и деятельности, М., Изд. АН СССР, 1962).

⁷ Zeit. f. Chem., 1863, S. 678. [Таковую же точку зрения Бутлеров высказывал раньше, в 1862 г. (А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 80).]

⁸ Zeit. f. Chem., 1865, S. 651.

⁹ Ann. Chem., 146, 259 (1868).

¹⁰ Ann. Chem., 137, 346 (1866).

¹¹ Ber. Chem. Gesell., 14, 322 (1881).

¹² О жизни и деятельности Эрленмейера см. Conrad, Ber. chem. Gesell., 43, 3654 (1910). [Опубликована также переписка Бутлерова с Эрленмейером: G. W. Bykow, L. M. Bekassowa, Beiträge zur Geschichte der Chemie der 60-er Jahre des XIX. Jahrhunderts. I. Briefwechsel zwischen E. Erlenmeyer und A. M. Butlerow (von 1862 bis 1876).— Physis, 8, 185 (1966); O. Krätz, Fünf Briefe A. M. Butlerov an E. Erlenmeyer, Ibid., 11, 305 (1969).] Также и его сын Эмиль (1864—1921), профессор в Страсбурге, известен различными исследованиями в области органической химии (ненасыщенные соединения, конденсация альдегидов с гиппуровой кислотой, молекулярные перегруппировки и т. д.). См. Lepsius, Ber. chem. Gesell., 54 A, 107 (1921).

¹³ Bull., 3, 98 (1865) [сб. «Столетие теории химического строения», стр. 84]; Ann. Chem., 137, 129 (1866).

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

¹⁴ Профессор в Бреславле, способствовал успехам химической промышленности в Германии, написал трехтомную «Farbenchemie» (1834—1850).

¹⁵ Ann. Chem., 51, 145 (1844).

¹⁶ Об этом выдающемся русском химике см. A. W. Hofmann, Ber., 13, 449 (1880); Бутлеров и Бородин, Ber., 14, 2087 (1881) [А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 3, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 92; Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев, Николай Николаевич Зинин, Биографический очерк, М., Изд. АН СССР, 1957].

^{17*} Н. А. Фигуровский и К. Ц. Елагина, Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880), Труды Ин-та истории естеств. и техн., 18, 213 (1958).

¹⁸ Несколькими годами ранее Лошмидт изобразил строение многих химических соединений, включая бензол, способом, подобным способу Кекуле. См. Loschmidt, Chemische Studien (Вена, 1861) — работу, извлеченную из записки Р. Аншютцем, Ber. chem. Gesell., 45, 539 (1912). [В этой же работе Лошмидта приведены формулы, в которых двойные и тройные связи изображены двумя и тремя черточками, соединяющими атомы.]

¹⁹ Первоначально приставка *орто* относилась к 1,4-производному, *мета* — к 1,2 и *пара* — к 1,3. Современное применение этих приставок приведено выше.

²⁰ Ann. Chem., 130, 354 (1864); кроме того, Ibid., 139, 83, 100 (1866).

²¹ См. Ber., 23, 1306 (1890). [Об апокрифичности этой версии см. Г. В. Быков, Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности, Изд. «Наука», 1964, стр. 118.]

²² О жизни и деятельности Кёрнера см. R. Anschütz, Ber., 59 A, 1926, S. 75; Menozzi, Giorn. chim. ind. e appl., 1925, p. 185.

²³ J. prakt. Chem., 37, 455 (1888); 42, 24, 260, 458 (1890); 43, 321 (1891).

²⁴ Ibid., 44, 312 (1891); 45, 1, 556 (1892); 46, 544 (1892).

²⁵ О жизни и деятельности Клауса см. G. N. Vis, J. prakt. Chem., 62, 127 (1900).

²⁶ См. Angeli, Mem. Reale Acc. Lincei, 14, 1 (1924). [Дьюаровский бензол, изомер обычного бензола, был синтезирован фотохимически из 1,2,4-три-*трет*-бутилбензола (E. E. van Tammeln, S. P. Pappas, Journ. Amer. Chem. Soc., 84, 3789 (1962)).]

²⁷ Proc. Roy. Soc. Edinb., 1866—1867, p. 82; Zeit. f. Chem., 1871, S. 117. О жизни и научной деятельности Дьюара см. специальный номер Chem. and Ind., July, 1931, p. 56.

²⁸ Ber. chem. Gesell., 2, 140, 172 (1869). [Ладенбургский бензол оказался также способным к существованию, однако только в форме, стабилизированной заместителями (Вие и др., 1964).]

²⁹ Ber., 19, 2579 (1886).

³⁰ С 4-го издания этого труда, появившегося в 1907 г., А. Корвизи сделал французский перевод (Paris, Hermann, 1909, 2^e éd., 1911). [С этого же издания сделан русский перевод: А. Ладенбург, Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени, Одесса, 1917.]

^{30a*} Первая центрическая формула бензола была предложена Л. Мейером в 1872 г.

³¹ Journ. Chem. Soc., 51, 264 (1887).

³² Ber., 18, 2278 (1885).

^{33*} Имеется в виду от нормального тетраэдрического угла между ними.

³⁴ Ann. Chem., 166, 346 (1873); 241, 260 (1889); 245, 103, 142 (1889); 251, 257 (1889); 258, 1, 145, 214 (1890); 269, 148, 177 (1892).

³⁵ J. prakt. Chem., 41, 13, 538 (1890); 45, 475 (1892); 48, 447 (1893); См., кроме того, W. A. Roth, Ann. Chem., 407, 145 (1915).

³⁶ Ann. Chem., 257, 47 (1890); 269, 177 (1892); см. также Claus, J. prakt. Chem., 37, 455 (1888).

³⁷ О жизни и научной деятельности Байера см. R. Willstätter, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1931; S. 321; F. Henrich, J. Chem. Education, 7, 1231 (1930); Richter, Ber., 68A, 175 (1935).

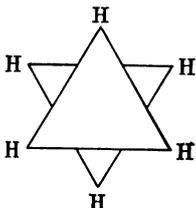
- ^{37a} Ber., 11, 1296 (1878); 12, 456 (1879); 13, 254, 2260 (1880); 14, 1743 (1881); 15, 2856 (1882).
- ^{37b} Baeyer und Knop, Ann. Chem., 141, 1 (1865).
- ^{37в} Baeyer und Emmerling, Ber., 3, 680 (1869).
- ^{37г} Там же, 11, 584 (1878).
- ^{37д} Там же, 13, 254 (1880).
- ^{37e} Там же, 15, 2856 (1882).
- ^{37ж} Там же, 25, 2122 (1892); 26, 229, 820 (1893).
- ³⁸ Ann. Chem., 137, 346 (1865).
- ³⁹ Ibid., 149, 22 (1869).
- ⁴⁰ Ibid., 257, 1 (1890).
- ⁴¹ Geschichte der organischen Chemie, Berlin, Springer, 1920; 2-й том [с 1880] был написан П. Вальденом и вышел в 1941 г. О жизни и деятельности Гребе см. Duden u. Decker, Ber., 61A, 9 (1928).
- ⁴² О жизни и деятельности В. Майера см. также F. Henrich, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, 1931; C. Liebermann, Ber., 30, 2157 (1897); T. Thorpe, J. Chem. Soc., 77, 169 (1900).
- ⁴³ Автор знаменитого справочного руководства по органической химии. [Профессор Петербургского технологического института (с 1867 по 1896 г.), член Петербургской Академии наук (с 1886).] О Бейльштейне см. Hjelt, Ber., 40, 5041 (1907); F. Richter, Angew. Chem., 70, 279 (1958). [Л. А. Шмулевич, Ю. С. Мусабеков, Федор Федорович Бейльштейн. 1838—1906, Изд. «Наука», М., 1971.]
- ⁴⁴ J. prakt. Chem., 49, 201 (1894).
- ^{44a} Ann. Chem., 274, 331 (1893).
- ⁴⁵ О Р. Назини см. M. G. Levi., Giorn. chim. ind. e appl., 13, 157 (1931); Bonino, Chim. and Ind., 36, 764 (1954); Sborgi, Ibid., 36, 772 (1954).
- ^{46*} Скелетная изомерия на примере бутанов и пентанов была впервые предсказана Бутлеровым в 1864 г., а в 1866 г. он экспериментально подтвердил это предсказание (А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, стр. 159; т. 2, стр. 404).
- ⁴⁷ Ber. chem. Gesell., 15, 2093 (1882); 16, 2193 (1883).
- ⁴⁸ Baeyer u. Comstock, Ber., 16, 1704, 2188 (1883).
- ⁴⁹ Pechmann, Ibid., 17, 317, 2387 (1884).
- ⁵⁰ Hantzsch, Ibid., 17, 1026, 2903.
- ⁵¹ Knop u. Antrik., Ibid., 17, 2873.
- ⁵² Friedländer u. Weinberg, Ibid., 18, 1528 (1885).
- ⁵³ Ber., 18, 618 (1885); 19, 730 (1886). О жизни и деятельности Лаара см. P. Pfeiffer, Zeit. angew. Chem., 42, 1117 (1929).
- ^{54*} Основные идеи теории таутомерии были высказаны Бутлеровым, что признавал и сам Лаар (см. Г. В. Быков, А. М. Бутлеров — основоположник теории обратимой изомеризации (таутомерии), Природа, 1953, № 9, стр. 59). Первое высказывание Бутлерова по этому вопросу относится к 1862 г., когда он как раз рассматривал пример с двумя формами дианистоводородной кислоты (А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, стр. 87).
- ⁵⁵ Ber., 20, 1732 (1887); 21, 2628 (1888).
- ⁵⁶ Ann. Chem., 291, 25 (1896); 321, 37 (1902). В этой работе Клайзен предложил изменить термин «таутомерия» на «псевдомерия».
- ⁵⁷ Ann. Chem., 293, 70 (1896); 303, 133 (1898); 306, 332 (1899).
- ⁵⁸ Ber., 29, 699, 2251 (1896).
- ⁵⁹ Ber., 33, 1241, 2778 (1900).
- ⁶⁰ Ibid., 44, 1147 (1911).

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

- ⁶¹ Ibid., 44, 2178; Ann. Chem., 380, 220 (1911).
- ⁶² Из многочисленных работ напомним следующие: W. Wislicenus, Ann. Chem., 291, 176 (1896); Brühl., Ibid., 291, 271 (1896); Zeit. phys. Chem., 30, 1 (1899); Stobbe, Ann. Chem., 326, 359 (1903); Dimroth, Ibid., 335, 1 (1904); 338, 143 (1905); 399, 91 (1913); см. также монографию W. Wislicenus, Ueber Tautomerie, «Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge» von Ahrens, 2, 232 (1898).
- ⁶³ Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels (1860—1861); кроме того, см. Leçons de chimie, Paris, Hachette, 1861.
- ⁶⁴ Oeuvres de Pasteur, 5 vol., Paris, 1923—1929.
- ⁶⁵ Dissymétrie moléculaire, édit. Masson, Paris, 1923. О жизни и деятельности Пастера см. R. Koch, Das Buch der grossen Chemiker von Bugge, Berlin, 1930, S. 154; G. Bertrend, J. Chem. Education, 11, 614 (1934); Delépine, Bull. Soc. chim., 37, 197 (1925).
- ⁶⁶ См. Henrich, Les théories de la chimie organique, Paris, 1925, p. 26 (в примечании). [Идея углеродного тетраэдра после Пастера, но до других химиков появляется у Бутлерова в 1862 г. (Сочинения, т. 1, стр. 76).]
- ⁶⁷ Giornale de scienze naturali ed economica di Palermo, 5, 117 (1869); см., кроме того, Gazz. chim. ital., 23, 36 (1893); 43, II, 501 (1913).
- ⁶⁸ Bull., 1874, p. 337.
- ⁶⁹ La chimie dans l'espace, Rotterdam, 1875; см., кроме того, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam, 1887.
- ⁷⁰ О жизни и деятельности Ле Беля см. W. J. Pope, J. Chem. Soc., 1930, p. 2789; Wedekind, Zeit. angew. Chem., 43, 985 (1930).
- ⁷¹ О жизни и деятельности Вант-Гоффа см. E. Cohen, J. H. Van't Hoff, sein Leben und Wirken, Leipzig, 1912. Длинный список очерков, написанных по разным случаям об этом знаменитом ученом, приводится в Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1930, S. 391; см., кроме того, C. W. Faulk, J. Chem. Education, 11, 355 (1934). [Новые идеи в химии, Сборник 1. Стереохимия, химическая механика, растворы, 2-е изд., Спб., 1914; М. А. Блох, Жизнь и творчество Вант-Гоффа, Научн. хим.-техн. изд-во, 1923; Памяти Вант-Гоффа, Успехи химии, 6, вып. 1, 1937.]
- ^{72*} Пять последних книг имеются в переводе на русский язык; кроме того, см. J. H. Van't Hoff. Расположение атомов в пространстве, пер. с 3-го нем. изд., М., 1911.
- ⁷³ E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, 2 Bd-е, Berlin, Springer, 1909—1919.
- ⁷⁴ P. Walden, Ber., 29, 133 (1896). О Вальдене см. J. Chem. Education, 28, 160 (1951). [Я. П. Страдынь, К биографии Пауля Вальдена. — Из истории естествознания и техники Прибалтики, т. I (VII), Изд. «Зинатне», Рига, 1968, стр. 157].
- ⁷⁵ Ann. Chem., 381, 123 (1911); 386, 974 (1912).
- ⁷⁶ За бóльшими подробностями отсылаем к монографии P. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, Braunschweig, 1919; Clara Giua-Lollini, Supp. Ann., 1918, p. 185.
- ^{77*} О нем см. E. Farber. Great chemists, New York — London, 1961, p. 1157.
- ⁷⁸ Compt. rend., 109, 908 (1889).
- ⁷⁹ Ibid., 109, 812 (1889).
- ^{79a} Auwers, Die Entwicklung der Stereochemie, Heidelberg, 1890; K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig, 1932; Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, Breslau, 1893; Van't Hoff, Die Lagerung der Atome in Raume, 3. Aufl., Braunschweig, 1908; Wittig, Stereochemie, 1930. Кроме того, Ruzicka, in Traité de chimie organique de Grignard, vol. 3, Paris, Masson, 1935, p. 477.
- ⁸⁰ J. Wislicenus, Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Leipzig, 1887.
- ^{80a} Вислиценус выдвинул также положение о затрудненности вращения вокруг простых связей в результате действия сил притяжения между атомами или группами в замещенных этанах. Его ученик К. А. Бишоф (1855—1908), будучи профессором

XI. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

химии в Риге, работал в том же направлении и выдвинул гипотезу о существовании поворотных («динамических») изомеров, обусловленном силами отталкивания (а не притяжения). Бишоф ввел способ обозначения поворотных изомеров, например для этана, который в более или менее измененном виде применяется и ныне. Бишоф оказал прямое влияние на Заксе, а следовательно, и на разработку представлений о существовании двух некомпланарных конформаций циклогексана, что послужило истоком конформационного анализа (см. Г. В. Быков. История стереохимии органических соединений, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 132).



⁸¹ О жизни и деятельности Вислиценуса см. Beckmann, Ber., 37, 4863 (1904); P. Liebermann, Ber., 35, 4244 (1902).

Вильгельм Вислиценус (1861—1922), сын Иоганна, был профессором в Тюбингене и ему также принадлежат многочисленные исследования по органической химии. См. Weinland u. Dimroth, Ber., 35A, 120 (1922).

⁸² Ber., 23, 11 (1890).

⁸³ Gazz. chim. ital., 51, II, 219 (1929 и последующие годы; свыше сотни статей).

⁸⁴ Gazz. chim. ital., 60, 352, 665 (1930).

⁸⁵ Cambi, Giorn. chim. ind. e appl., 1931, p. 261; Provenzal, Profoli di chimici italiani, Roma, 1938, p. 291.

^{86*} О Гатче см. T. S. Moore, J. Chem. Soc. London, 1936, p. 1051; F. Hein. Ber. chem. Ges., 74, 147 (1941); Farber, loc. cit., p. 1065.

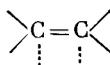
ПАРЦИАЛЬНЫЕ
ВАЛЕНТНОСТИ
И
НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ
ВАЛЕНТНОСТИ

XII

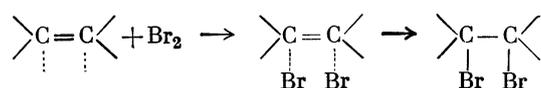
1. ТИЛЕ И ЕГО РАБОТЫ

Примерно в течение сорока лет с начала разработки теории валентности и до конца XIX в. как химики-неорганики, так и химики-органики испытывали потребность в развитии первоначальной теории валентности, которая оказалась совершенно недостаточной для объяснения химических свойств непрерывно возрастающего числа соединений в этих обеих важных областях химии. К концу века теория валентности была превращена в эвристическую систему. Это шло по двум путям, направленным к одной цели: один путь был удачно проложен Тиле в области органической химии, другой проходил через неорганическую химию и был освещен гением Вернера. Оба ученых в качестве отправной точки зрения исходили из соображений о природе органических соединений, но первый стремился истолковать свойство и строение многочисленной группы ненасыщенных соединений, а второй — строение неорганических комплексов. Оба преуспели в своих теоретических исследованиях.

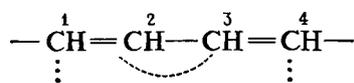
Ненасыщенные соединения для Тиле явились исходными при разработке «теории парциальных валентностей»¹. Эта теория исходит из той предпосылки, что состояние ненасыщенности органических соединений всегда обусловлено присутствием в них кратной связи. В таких соединениях, которые, подобно этилену, содержат двойную связь, валентности между атомами углерода не насыщают друг друга полностью, но каждый из двух атомов сохраняет свободной часть сродства, *парциальную валентность*. Этиленовую связь Тиле поэтому представлял схемой:



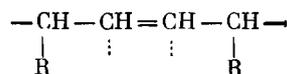
в которой две пунктирные линии изображают парциальные валентности. Когда к ненасыщенным соединениям присоединяется водород, галогены и пр., то присоединяющиеся атомы сначала входят в валентное поле, а затем разрывают первоначальную двойную связь:



Если две двойные связи находятся в положении 1,3 — такая система определяется, по Тиле, как система *сопряженных двойных связей*, — предполагается, что парциальные валентности двух средних атомов углерода взаимно насыщаются, так что остаются свободными только две парциальные валентности, находящиеся в положении 1,4, как на следующей схеме:



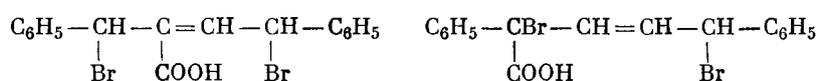
Во время реакции присоединяющиеся атомы или группы фиксируются в положении 1,4, где имеются свободные парциальные валентности, а не в положении 1,2; а затем в положении 2,3 устанавливается двойная связь со свободными парциальными валентностями, как показано на схеме:



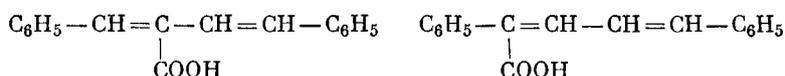
XII. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

В статье Тиле разработаны следующие теоретические вопросы: I. Природа двойной связи; II. Сопряженные системы соседних двойных связей; III. Отщепление из положения 1,4; IV. Перекрещивающиеся двойные связи; V. Влияние двойных связей на соседние атомы водорода; VI. Конкуренция двойных связей; VII. Притяжение двойных связей, не находящихся по соседству; VIII. Ароматические соединения.

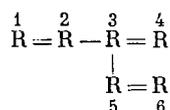
Когда присоединение к сопряженной системе идет в положение 1,4, то присоединившиеся атомы или группы в данных условиях способны в свою очередь к отщеплению с возникновением первоначальной системы из двух двойных связей, аналогично тому, как могут быть получены снова этиленовые соединения из продуктов присоединения. Действительно, при обработке цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте двух дибромидов:



бром отщепляется и образуются исходные кислоты:



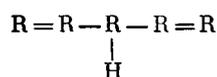
Могут встретиться системы с перекрещивающимися двойными связями, как на схеме:



Двойная связь в положении 3,4 (средняя) находится тогда в одинаковом положении к двойным связям в положениях 1,2 и 5,6 (две крайние) и образует с каждой из них систему сопряженных двойных связей. Поскольку парциальная валентность в положении 3 будет, по-видимому, равна парциальным валентностям как в положении 5, так и в положении 2, постольку парциальная валентность в положении 3 не может насытить полностью парциальные валентности в положениях 2 и 5 и здесь частично сохранится свободное средство.

Атомы водорода, находящиеся вблизи двойной связи, становятся более подвижными. Если водород в данном радикале имеет склонность обмениваться на металл, то эта склонность усиливается и образуются соединения кислотного характера. В том случае, когда атомы водорода не могут быть непосредственно замещены на металл, влияние двойной связи проявляется в повышении реакционной способности атомов водорода.

Когда система атомов такова, что кратные связи могут быть расположены различно, то считается, что будет устойчивой только одна форма («правило Эрленмейера»). Если две двойные связи разделены радикалом согласно схеме



взаимная компенсация парциальных валентностей невозможна.

Тиле применил свою теорию также к ароматическим соединениям и вывел формулы бензола, фенола, гидробензойных кислот, хинона и хиноидных соединений, нафталина, фенантрена и антрацена, а также гетеро-

ХИ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

циклических соединений, таких, как пиразол, имидазол, триазол, фуран, ширрол и тиофен. Основные положения теории Тиле достаточно характеризуют развитие первоначального учения о валентности в более полную систему. Многие экспериментальные данные подтверждали теорию Тиле, однако отнюдь не все факты согласовывались с ней. Это давало повод для критики, и химики скоро почувствовали необходимость в усовершенствовании теории парциальных валентностей.

Иоганн Тиле (1865—1918), профессор в Мюнхене и Страсбурге. Наряду с разработкой теории парциальных валентностей провел важные исследования по органической химии; из них напомним работы, посвященные нитро- и аминуганидину, нитромочевине, конденсации индена, ненасыщенным кислотам, лактонам, производным тетразола² и т. д.

Теория Тиле была подвергнута основательной критике со стороны А. Майкела^{2а}, Кнёвенагеля^{2б}, Эрленмейера мл.^{2в}, Фридриха Вильгельма Гинриксена (1877—1914)^{2г}, Даниэля Форлендера^{2д}, Флюршайма^{2е}, Бамбергера^{2ж} и др.

Соображения, с которыми выступил Гинриксен, относятся к общей проблеме теории валентности. Согласно Гинриксену, представления о ненасыщенных органических соединениях существенным образом отличаются от представлений о ненасыщенных неорганических соединениях. В то время как принятие свободных валентностей было вполне достаточным для неорганической химии, введение двойных связей в органической химии для объяснения состояния ненасыщенности атома углерода никоим образом не оправдано. Кроме того, согласно теории напряжения Байера, неустойчивость веществ должна повышаться с увеличением кратности связей в них. В противоположность этому опыт показывает, что ацетилен и карбиды, его производные, в действительности образуются при высоких температурах.

Опыты Горстмана³ по молекулярным объемам и Брюля⁴ по молекулярным рефракциям, которые обнаружили более высокие значения этих величин для ненасыщенных соединений сравнительно с соответствующими насыщенными соединениями, показали, что атомы углерода в ненасыщенных соединениях как будто не ближе друг к другу, чем в насыщенных соединениях^{4а}. Согласно Гинриксену, можно считать, что в ненасыщенных соединениях содержатся свободные валентности. Подобно тому как хлористое железо $FeCl_2$, присоединяя хлор, переходит в хлорное железо $FeCl_3$, присоединение брома к этилену можно приписать переходу трехвалентных атомов углерода, содержащихся в этилене, в четырехвалентное состояние. В заключение такой критики, направленной против прежних теорий, Гинриксен выдвигает следующую гипотезу: «Если представить атом углерода как тетраэдр, однако так, чтобы валентности атома углерода, который, как принимается, находится в центре тяжести тетраэдра, были направлены к середине плоскостей, а не к углам, тогда простая связь соответствует контакту по целой поверхности, двойная связь — контакту по ребру и, наконец, тройная связь — контакту по углу».

Эта гипотеза, уже сформулированная Вундерлихом⁵, не имела последователей, поскольку не упрощала, а усложняла представление о строении органических соединений.

2. ВЕРНЕР И ЕГО РАБОТЫ

Идея парциальных или, что то же самое, вторичных валентностей, наоборот, оказалась плодотворной для понимания строения многочисленных неорганических комплексов, которое не могла объяснить первоначальная теория валентности. Это было заслугой Вернера, который, стремясь распространить свои представления на обе области химии, органическую и неорганическую, сумел блестящим образом применить их прежде всего в неорганической химии⁶. Его «координационная теория» позволила создать систематику комплексов. Изучая их, Вернер сумел прийти к новому представлению о строении неорганических соединений, достаточному для понимания отношений, существующих между различными классами соединений.

Основное положение координационной теории следующее⁷: соединительная способность элемента, устанавливаемая сравнением с водородом и называемая *валентностью*, недостаточна, чтобы обусловить все способы соединения данного элемента; поэтому необходимо принять, что, помимо этой способности, выражаемой через валентность, элементарный атом может обладать другими силами сродства, которые в свою очередь приводят к соединениям между атомами. Это понятие о *дополнительной* или *вторичной валентности* выводится из изучения химических явлений двух родов; явления первого рода связаны с внутренним так называемым *ионогенным* и *неионогенным* характером кислых радикалов, входящих в состав сложных неорганических соединений; явления второго рода обусловлены составом неорганических соединений, называемых *комплексами*. Ионогенный и неионогенный характер ясно определяется аналитическими реакциями соединения; так, в водных растворах атомы и радикалы, способные появляться в виде ионов, дают характерные, присущие им реакции, тогда как радикалы, не способные превращаться в ионы, не дают реакций на атомы, входящие в их состав. Существует много примеров такого рода.

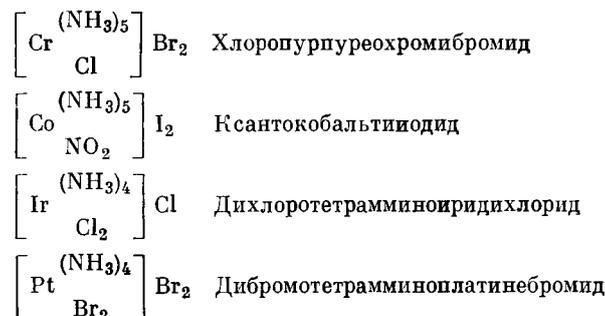
Ионогенный характер от неионогенного позволяют отличить также другие методы. Эти методы основаны на определении электропроводности и величины молекул в водных растворах. Ионизирующиеся радикалы находятся в водном растворе в ионном состоянии и поэтому участвуют в электрической проводимости, определяя ее численное значение; следовательно, величина электропроводности позволяет определить число ионов в растворе данного соединения. В то же время можно определить и величину молекулы. С помощью таких методов Вернер смог определить состав радикалов в большом числе неорганических соединений и полученные результаты явились первоначальной основой для разработки теории строения соединений такого типа. Вернер заметил, что в большом числе случаев неионизируемые радикалы тесно связаны с атомами металлов, тогда как ионизируемые радикалы расположены иным способом. Это было истинным достижением науки, которое привело к превращению эмпирических формул неорганических соединений в структурные формулы.^{7a}

Чтобы показать разницу в характере связи радикалов, Вернер заключил внутри квадратных скобок формулы кислых групп (т. е. неионизируемых радикалов), непосредственно соединенных с металлом, вместе с символами металла и других групп, непосредственно с ним связанных, а символы ионизируемых атомов или радикалов он поместил вне скобок. Так, например, хлоропурпуреокобальтихлорид, содержащий два атома ионизируемого хлора и еще один атом неионизируемого, а также пять

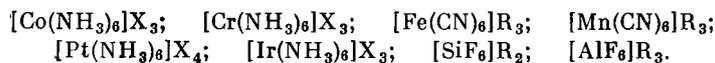
молекул аммиака, присоединенных к кобальту, и который раньше изображался эмпирической формулой $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, теперь получил рациональ-

ную формулу $\left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_5 \\ \end{array} \right] \text{Cl}_2$.

Другие примеры:

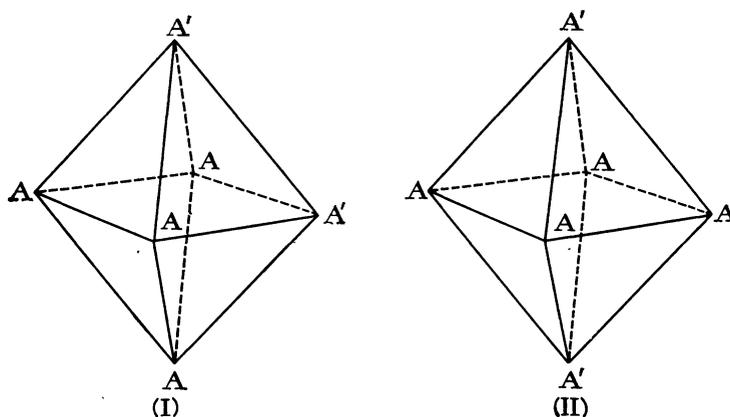


Какой бы значительный прогресс по сравнению с эмпирическими эти формулы ни представляли, Вернер выдвинул еще проблему определения способа соединения различных групп, заключенных в квадратные скобки, и попытался установить отношения между этими группами, т. е. внутреннюю структуру комплексных радикалов, которые играют столь важную роль в неорганических соединениях. Опыты, проведенные Вернером с этой целью на большом числе соединений, дали ему в руки доказательства, что все атомы и группы, объединенные скобками, непосредственно связаны с центральным атомом, который тем самым становится центральным атомом комплексного радикала. Констатация этого факта дала возможность установить, что центральный атом металла может удерживать большее число групп по сравнению с числом, которое предсказывает его нормальная валентность. Атомы или группы, соединенные с атомами металлов, обладают, однако, настолько своеобразным характером, что их нельзя сопоставить с атомами или радикалами, которые, согласно обычной теории валентности, определяются как одно- или многовалентные. Это следует из того факта, что между единицами насыщения этих необычных групп и валентностями, соединяющими одно- и многовалентные радикалы, нет соответствия. В самом деле, группы, связанные этой новой единицей насыщения, обладают функциями индивидуальных молекул, как, например, NH_3 , H_2O , NaCl , KF . Поэтому Вернер принял, что элементарные атомы, кроме обычных валентностей (*первичные валентности*), могут проявлять другие силы притяжения (*вторичные валентности*). Первичные валентности свойственны атомам и радикалам, и значение их может быть получено сравнением с атомом водорода; вторичные валентности — это такие валентности, при помощи которых устанавливаются связи с индивидуальными молекулами. О всех группах, непосредственно связанных с центральным атомом, можно сказать, что они *координированы* с этим атомом и число координированных групп выражается посредством *координационного числа*. Между различными координационными числами, которыми может обладать центральный атом, максимальное число приобрело большое теоретическое значение: было найдено, что оно равно *шести* для большого числа элементов, как это видно из следующих формул:



ХИ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

Другим блестящим результатом теории Вернера был вывод о существовании стереоизомеров. Подобно модели тетраэдра для атома углерода, Вернер на основании максимального координационного числа принял модель октаэдра, изображающего шесть групп, связанных с центральным атомом. Если считать, что соединению отвечает общая формула $\left[\begin{matrix} M & A_4 \\ & A_2 \end{matrix} \right]$, то гипотеза об октаэдрическом расположении шести групп комплексного радикала позволяет предвидеть существование двух стереоизомеров, отвечающих следующим конфигурациям:

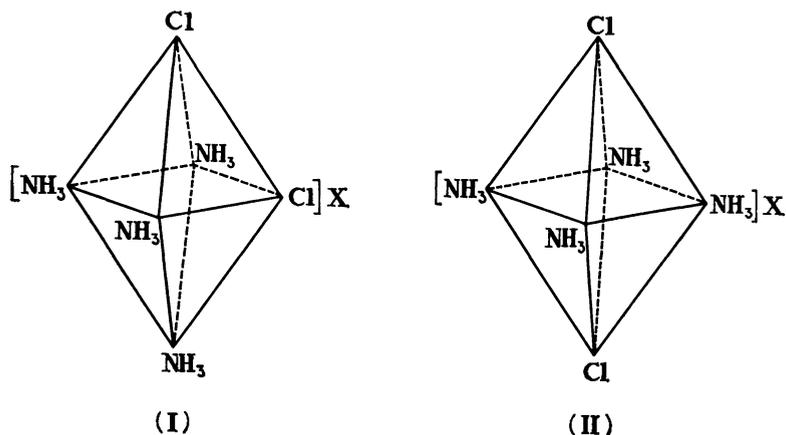


Кобальт, хром, платина и другие элементы дают комплексы, которые расщепляются на два антипода⁸.

Приведем один из многих примеров. Кобальт образует комплекс формулы $\left[\begin{matrix} \text{Co} & (\text{NH}_3)_4 \\ & \text{Cl}_2 \end{matrix} \right]$ прекрасного зеленого цвета, названный *хлористым празеокобальтом*. Эта соль характеризуется тем, что в ней из трех атомов хлора только один способен к ионизации. Вернер нашел изомерное соединение интенсивного фиолетового цвета, *хлористый виолеокобальт*. Изучая поведение атомов хлора в этом соединении, Вернер обнаружил, что оно сходно с поведением атомов хлора в хлористом празеокобальте, то есть что и в фиолетовой соли к ионизации способен только один атом хлора.

При замещении в обоих хлоридах ионизируемого атома хлора на другие кислые радикалы было получено два ряда изомерных солей, которые отвечают общей формуле $\left[\begin{matrix} \text{Co} & (\text{NH}_3)_4 \\ & \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{X}$. Соли одного ряда — зеленого цвета, соли другого ряда — фиолетового. Изучая конфигурацию солей этих двух рядов, Вернер смог установить, что соли виолеокобальта отвечает конфигурация, выражаемая моделью (I), в которой два атома хлора расположены в двух вершинах октаэдра, соединенных одним ребром, в то время как солям празеокобальта отвечает формула, представленная моделью (II), в которой два атома хлора расположены в двух противо-

положных вершинах октаэдра:



Теперь остается коснуться вопроса о способе соединения ионизируемых групп, связанных с комплексными радикалами. Вернер установил, что они не находятся в непосредственной связи с центральным атомом. Это доказывается тем фактом, что известно много соединений, содержащих по несколько одинаковых кислых радикалов, и из них некоторые ионизируются, а другие нет. Итак, если неионизируемые радикалы непосредственно связаны с центральным атомом, то, следовательно, ионизируемые радикалы должны быть присоединены иным способом. Различая *неопосредствованную* и *опосредствованную* связь, Вернер показал, что ионизируемые радикалы связаны опосредствованно.

Можно суммировать важнейшие пункты теории Вернера следующим образом:

- 1) постулировано различие между первичной и вторичной валентностями;
- 2) введено координационное число и установлено его максимальное значение;
- 3) это максимальное координационное число истолковано как максимальное число групп, которые могут быть расположены в сфере, окружающей центральный атом;
- 4) разработано учение о расположении в пространстве радикалов, связанных с центральным атомом непосредственно;
- 5) разработан вопрос о реакционной способности групп и атомов, связанных опосредствованно.

Из этих пунктов наибольшее значение, особенно для неорганической химии, имел постулат о вторичной валентности.

Теория Вернера позволила дать простую классификацию металламминов, многочисленных комплексов, образующихся при насыщении вторичной валентности кислорода воды (гидраты солей, основные соли и т. д.), а также комплексов, содержащих группы, соединенные вторичной валентностью с азотом, и одновременно группы, связанные аналогичным способом с кислородом. Последние комплексы являются одновременно аммиачными солями и гидратами солей и образуют переходный тип между первыми двумя большими группами. Они сыграли важную роль для подтверждения вернеровской теории, так как это доказывало, что вода в некоторых гидратах солей играет ту же самую роль, что и аммиак в металламминах.



Альфред Вернер.

Наконец, теория Вернера позволила разъяснить строение двойных солей, таких, как двойные фториды, хлориды, бромиды, цианиды, комплексные нитраты, сульфаты, карбонаты и др.

Итак, благодаря теории Вернера многочисленные неорганические комплексы были включены в рамки общей теории валентности ^{8а}.

Альфред Вернер (1866—1919) был профессором в Цюрихе. После ряда исследований по органической химии (нитропроизводные, валентность углерода и т. д.) посвятил всю свою деятельность экспериментальному обоснованию координационной теории, проведя целую серию поистине классических исследований. В 1913 г. Вернер получил Нобелевскую премию. Им написаны «Учебник стереохимии» (1904) и «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905) ⁹.

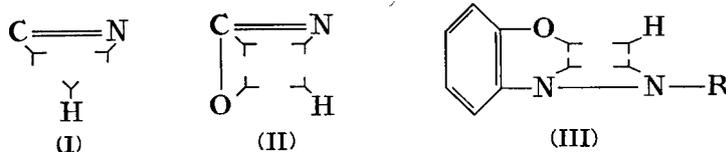
3. МЕЗОГИДРИЯ ПО ДЖ. ОДДО

К теориям валентности, заслуживающим упоминания вместе с теориями Тиле и Вернера, принадлежит теория мезогидрии Дж. Оддо. Теория мезогидрии [от *mésos* (*mésos*) — средний и *hydrogenium* — водород] основывается на предположении, что атом водорода, находясь вблизи двух многовалентных элементов, может делить свою валентность между ними, занимая в устойчивом равновесии срединное положение ¹⁰. Условие, при котором может осуществиться такое разделение, состоит в том, чтобы между двумя многовалентными атомами имелась двойная или тройная связь, соединяющая их либо непосредственно, либо посредством одного или большего числа других атомов. Изображая раздваивающуюся валент-

ность разветвленным символом,



можно адекватным способом представить формулы тех соединений, которым свойственны явления псевдомерии, таутомерии и т. д. и которые содержат какие-либо группы или атомы, способные к перемещению. В качестве примера рассмотрим следующие формулы:



Здесь I — цианистоводородная кислота, II — циановая кислота и III — *орто*-оксиазосоединение. Эта теория применялась к различным классам органических соединений как самим Оддо, так и его учениками Пукседду и Мамели. Оддо применил теорию мезогидрии к истолкованию строения органических кислот¹¹, кислородных неорганических кислот¹², валентности металлов¹³ (образование интерметаллических соединений), строению ароматического ядра, особенно ядра нафталина¹⁴.

Дж у з е п п е О д д о (1865—1954). Родился в Кальтавутуро, ученик Патерно, был профессором общей химии в университетах Кальяри, Павии и Палермо. Ему принадлежат оригинальные исследования в различных областях органической химии (диазосоединения, группа камфоры, соламина и т. д.) и физической химии (эбулиоскопия). Занимался также техническими проблемами сицилийского района (нефть, калийные соли), которые теперь частично разрешены (Итальянский залив) или же находятся на пути промышленной реализации.

К. фон Ауверс, сначала возражавший против теории Оддо¹⁵, впоследствии признал правильным представление о делимости валентности. «Количества сродства, — пишет Ауверс¹⁶, — необходимые двум атомам для взаимной связи, могут варьироваться от случая к случаю... Мы рассматриваем полное сродство как постоянную величину, которая, однако, может быть использована различным способом для насыщения других атомов, находящихся в опосредствованных или непосредственных отношениях с данным атомом. Как правило, сродство атомов, соединенных в молекулу, может взаимно насыщаться без остатка, но, как принимается после Тиле для ненасыщенных соединений, и в так называемых насыщенных соединениях у отдельных атомов остаются парциальные валентности. На этих остатках сродства основана в первую очередь реакционная способность различных веществ, потому что при их помощи образуются малоустойчивые продукты присоединения, которые следует рассматривать как первые ступени химического перемещения».

4. АБЕГГ И ЭЛЕКТРОВАЛЕНТНОСТЬ

Электрохимические соображения, которые благодаря Дэви и Берцелиусу нашли применение в начале XIX в. для истолкования природы химических соединений, получили в конце века новое развитие в работах Абега и Бодлендера¹⁷.

ХІІ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

Теория валентности, разработанная этими двумя химиками, основана на понятиях электросродства и электровалентности. Согласно этой теории, проявление сродства обязано действию противоположных электровалентностей.

Под *электросродством* в этой теории понимается сродство атома к единице электрического заряда — электрону; под *электровалентностью* понимается валентность, измеряемая зарядом иона. Каждый элемент обладает двумя максимальными валентностями, одной положительной и одной отрицательной, сумма которых всегда равна восьми¹⁸. Так возникло представление о полярном характере электровалентности. Каждый элемент проявляет одну нормальную валентность и одну контрвалентность, первая из них производит более сильное действие. Числа, выражающие значения нормальной валентности и контрвалентности для семи групп периодической системы, следующие:

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальная валентность	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контрвалентность	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7

Р и х а р д А б е г г (1869—1910). Ученик Нернста, профессор физической химии в университете Бреславля. Исследования Абега относятся главным образом к различным разделам физической химии, где благодаря его новаторской деятельности была внесена ясность в различные разделы, например в теорию растворов и электролиза. Умер во время подъема на аэростате¹⁹. Написал несколько монографий по физической химии; в 1905 г. начал совместно с другими сотрудниками издание пространного «Руководства по неорганической химии», которое получило широкое распространение.

К XIX в. относится постановка вопроса о равноценности четырех валентностей атома углерода. Эта проблема могла быть решена только экспериментально. Решить ее взялись А л е к с а н д р П о п о в (учился в Казани, был профессором в Варшаве, где и умер в 1881 г.)²⁰, К а р л Ш о р л е м м е р^{20a} (1834—1892) и Л у и А н р и (1834—1913). Приведем решение этой задачи, которое дал последний из них. В результате работы с галогенопроизводными метана и с ацетонитрилом Анри пришел к выводу²¹, что четыре валентности углерода одинаковы. Структурная теория рассматривает этот результат как фундаментальный принцип органической химии, как своего рода догму.

Значительный вклад в развитие теории валентности внес М. Гомберг открытием (1900) трифенилметила $(C_6H_5)_3C$ — радикала, способного к существованию в свободном состоянии²². Последующие работы В. Шленка, Шт. Гольдшмидта и других по изучению свободных радикалов²³, как будет видно дальше, пролили новый свет на природу валентности.

М о з е с Г о м б е р г (1866—1947), уроженец России, был профессором химии в Анн-Арбор (США); учился в Мюнхене и Гейдельберге.

5. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНОСТИ. МЕЗОМЕРИЯ

Дж. Дж. Томсон²⁴ впервые высказал теорию валентности, основанную на электронной концепции^{24a}; эта теория впоследствии была развита И. Штарком²⁵, который ввел понятие о *валентных электронах* для объяснения обычных связей между атомами в соединениях. Согласно Штарку,

валентность элемента определяется числом периферийных электронов. Валентное поле *электроположительно*, когда валентный электрон отстоит от положительной поверхности своего атома на расстоянии, равном или превышающем диаметр атомного ядра²⁶; если это условие не соблюдается и расстояние между валентным электроном и положительной поверхностью меньше диаметра атомного ядра, тогда валентное поле электроотрицательно. Теорию Штарка в органической химии применил Г. Паули²⁷ (1870—1950).

Основываясь на концепции Томсона, Фальк и Нельсон²⁸ приняли, что валентность элемента может быть выражена числом отрицательных электронов, которые он может потерять или приобрести в химических реакциях. Химические реакции, особенно органические, подробно рассматривавшиеся этими американскими химиками, можно разделить на две группы: одна группа, «ониевая», характеризуется сохранением алгебраической суммы положительных и отрицательных зарядов данного атома в молекуле; другая — изменением этой суммы.

Реакции, при которых возникают соединения аммония, иодония и сульфония, принадлежат к первой группе, ко второй относятся реакции окисления и восстановления. Окисление атома влечет за собой потерю электронов (увеличение положительного заряда), восстановление сопровождается увеличением числа электронов (потерей положительного заряда).

Брей и Брэнч²⁹ приняли, что *валентное число* атома отличается от *полярного числа* и *комплексного валентного числа*. Следует также упомянуть о работах Джонса³⁰, Хэнка и Косслера³¹, Гарри Шипли Фрая³² и О. Гинсберга³³.

Заслуживает особого упоминания теория *кубического атома*, высказанная в 1916 г. Д. Ж. Льюисом³⁴ (1875—1946) и развитая впоследствии Ленгмюром³⁵ (1881—1957). Согласно Льюису, группы из двух или восьми электронов чрезвычайно устойчивы, чем и объясняется химическая инертность элементов нулевой группы периодической системы. По этой теории, атом гелия имеет два электрона, атом неона также два электрона, расположенных внутри куба, образованного восемью электронами. В аргоне еще восемь электронов расположены в вершинах куба, внешнего по отношению к кубу неона. Атомы различных элементов стремятся к захвату или к отдаче электронов, так чтобы приобрести при этом сходство с гелием или другим элементом нулевой группы.

И. Ленгмюр провел различие между тремя типами валентности:

1. *Положительная валентность*, определяется числом электронов, которые атом может отдать.

2. *Отрицательная валентность*, определяется числом электронов, которые атом может принять.

3. *Ковалентность*, определяется числом электронных пар, которыми атом может владеть совместно с другими атомами.

Поскольку во многих случаях ковалентность отвечает координационному числу Вернера, возникает связь между электронной теорией и обычным понятием о валентности. Для истолкования природы соединений на основе октетной теории Ленгмюр выдвинул следующие постулаты:

1) электронная пара атома гелия характеризуется самым устойчивым расположением;

2) затем следует группа из восьми электронов, составляющая октет;

3) два октета могут иметь одну, две и в некоторых случаях три общие пары электронов.

	Главные группы периодической системы									Побочные группы периодической системы								
	IV	V	VI	VII	VIII O	I	II	III		IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	
Главные валентности	+IV -IV	+V -III	+VI -II	+VII -I	— O	— +I	— +II	— +III		+IV	+V	+VI	+VII	+VIII	(+I)	+II	+III	
Простейшие водородные соединения	Большей частью летучие				—	твердые, солеобразные				Нет ни летучих, ни солеобразных								
↑ ↓ = лантаниды (редкие земли с числом от 57 до 71)				[₁ H]	₂ He	₃ Li	₄ Be	₅ B										
	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne	₁₁ Na	₁₂ Mg	₁₃ Al										
	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar	₁₉ K	₂₀ Ca	₂₁ Sc	₂₂ Ti	₂₃ V	₂₄ Cr	₂₅ Mn	₂₆ Fe	₂₇ Co	₂₈ Ni	₂₉ Cu	₃₀ Zn	₃₁ Ga
	₃₂ Ge	₃₃ As	₃₄ Se	₃₅ Br	₃₆ Kr	₃₇ Rb	₃₈ Sr	₃₉ Y	₄₀ Zr	₄₁ Nb	₄₂ Mo	₄₃ Ma	₄₄ Ru	₄₅ Rh	₄₆ Pd	₄₇ Ag	₄₈ Cd	₄₉ In
	₅₀ Sn	₅₁ Sb	₅₂ Te	₅₃ I	₅₄ X	₅₅ Cs	₅₆ Ba	₅₇₋₇₁ La	₇₂ Hf	₇₃ Ta	₇₄ W	₇₅ Re	₇₆ Os	₇₇ Ir	₇₈ Pt	₇₉ Au	₈₀ Hg	₈₁ Tl
	₈₂ Pb	₈₃ Bi	₈₄ Po	₈₅ —	₈₆ Rn	₈₇ —	₈₈ Ra	₈₉ Ac	₉₀ Th	₉₁ Pa	₉₂ U							
Магнетизм	Все простейшие ионы диамагнитны									Простейшие ионы частично парамагнитны								
Цвет	Все простейшие ионы бесцветны									Простейшие ионы большей частью окрашены								

ХИ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

Обозначая через e полное число атомов, входящих в данное соединение, а через n число октетов, получим соотношение

$$p = \frac{1}{2} (8n - e),$$

позволяющее вычислять число электронов, обобщенных в октетах.

Первым результатом этой теории было то, что она позволила расположить элементы относительно благородных газов так, что объясняла валентность, магнитные свойства, цветность ионов, способность к соединению с водородом. Это расположение воспроизведено в таблице (стр. 324).

Из нее следует, что все элементы, которые находятся слева от благородных газов, имеют тем более электроотрицательный (металлоидный) характер, чем ближе они расположены к благородным газам, а элементы, которые находятся справа от последних, обладают электроположительным (металлическим) характером в тем большей степени, чем ближе они расположены к благородным газам.

Представление об *электровалентности*, или *полярной* валентности, по-разному проявляющейся в химических соединениях, разработывал главным образом Коссель. Применение принципов квантовой механики для объяснения химической связи привело (благодаря работам Гейтлера и Лондона, Л. Полинга и Слейтера, Хунда и Малликена) к предположению, что во многих молекулярных структурах имеется не одна-единственная электронная конфигурация, отвечающая определенному статическому распределению связей, а вместо этого стабилизируется несколько альтернативных конфигураций, соответствующих различному распределению связей, которые могут сосуществовать поочередно. Тогда говорят, что молекула находится в *резонансе* между этими различными структурами.

Теория *мезомерии*, возникшая именно для решения вопроса о том, какую реальную формулу, исходя из нескольких возможных, следует приписать данному соединению, была разработана в последнее тридцатилетие с целью согласовать теоретические расчеты, основанные на волновой механике, с экспериментальными результатами. В новую теорию фундаментальный вклад внесли Лайнус Полинг и его американская школа. Разработка этой теории часто принимает математический характер, что, однако, не всегда ведет к согласию с экспериментальными данными, но тем не менее нельзя отрицать ее важности³⁶.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

- ¹ Ann. Chem., 306, 87; 308, 333 (1899).
- ² О жизни и деятельности Тиле см. F. Strauss, Ber., 60 A, 75 (1927).
- ^{2a} Journ. prakt. Chem., 60, 467 (1899); 68, 503 (1903).
- ^{2б} Ann. Chem., 311, 194 (1900).
- ^{2в} Там же, 316, 43 (1901).
- ^{2г} Там же, 336, 168, 323 (1904); Ber., 37, 1121 (1904).
- ^{2д} Ann. Chem., 320, 73 (1903); 345, 206 (1906).
- ^{2е} Journ. prakt. Chem., 71, 503 (1905).
- ^{2ж} Ber., 40, 2239 (1907).
- ³ Ber., 20, 766 (1887).
- ⁴ Zeit. phys. Chem., 7, 140 (1891).
- ^{4a*} В действительности же, как известно, кратные связи короче простых.
- ⁵ Wunderlich, Configuration organischer Molecüle, Würzburg, 1886.

ХИ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

⁶ Обзор взглядов Вернера на органические соединения дан Генрихом: *Les théories de la chimie organique*, p. 95 etc.

⁷ Исследования Вернера, примыкающие к его первой статье «*Beitrag zur Kenntniss anorganischen Verbindungen*» (*Zeit. anorg. Chem.*, 3, 267 (1893)), были им объединены в книге «*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*», первое издание которой вышло в 1905 г., а пятое, под редакцией П. Пфейфера, появилось в 1923 г. [С этого издания сделан русский перевод: А. Вернер, *Новые воззрения в области неорганической химии*, Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936, с дополнениями А. А. Гринберга.] Более элементарное изложение: R. Weinland, *Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen*, 1919. См. также Urbain et Sénéchal, *Introduction à la chimie des complexes*, Paris, 1913; Elena Agono-Valla, *La teoria di Werner*, Suppl. Ann., 1914. [А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, 2-е изд., Л.— М., 1951.]

^{7а*} Распространение идей структурной теории на неорганические соединения началось до Вернера и имеет более глубокую историю (см. Г. В. Быков, *История классической теории химического строения*, Изд. АН СССР, М., 1960, глава IX).

⁸ О комплексных стереоизомерах, полученных Вернером, см. *Ber.*, 44, 1887, 2445, 3272, 3279 (1911); 45, 121, 3281, 3287, 3294 (1912); 46, 3219, 3674 (1913); 47, 1961, 2171, 3087 (1914); *Helv. chim. acta*, 1, 5 (1918).

^{8а*} В нашей стране основные работы в области химии комплексных соединений принадлежат Л. А. Чугаеву и его школе. Лев Александрович Чугаев (1873—1922) — ученик Н. Д. Зелинского (1861—1953), профессор Московского высшего технического училища (с 1904 г.) и Петербургского университета (с 1908 г.), основатель и первый директор Института по изучению платины и других благородных металлов (1918). Его работы посвящены обоснованию и творческому развитию координационной теории. Чугаев открыл носящие его имя правила циклов; им положено начало широкому применению в аналитической химии органических реагентов. Особенно известен диметилглиоксим, предложенный Чугаевым (1905) как реактив на никель. Чугаев создал большую школу химиков, к которой принадлежат академики В. Г. Хлопин, И. И. Черняев, А. А. Гринберг, члены-корреспонденты АН СССР В. В. Лебединский и Н. К. Пшеницын, профессора и доктора наук А. А. Глебко, С. Е. Красиков, Г. В. Пигулевский, М. С. Сканава-Григорьева, Э. Х. Фрицман, С. И. Хоруженков, Ф. В. Церевитинов, Н. А. Шлезингер и многие другие. См. кн.: О. Е. Звягинцев, Ю. И. Соловьев, П. И. Старосельский. *Лев Александрович Чугаев*, М., изд. «Наука», 1965; О. Е. Звягинцев, *Развитие химии комплексных соединений*, сб. «Очерки по истории химии», М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 81—98.

⁹ О жизни и деятельности Вернера см. Pfeiffer, *Ber.*, 53, A9 (1920); *J. Chem. Education*, 5, 1090 (1928); P. Karrer, *Helv. chim. acta*, 3, 196 (1920); G. T. Morgan, *J. Chem. Education*, 117, 1639 (1920); E. Berl., *J. Chem. Education*, 19, 153 (1942). [Л. А. Чугаев, Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии, в кн.: *Избранные труды*, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1954; И. М. Рейбель, *Жизнь и деятельность Альфреда Вернера* (Из истории создания координационной теории), сб. «Из истории науки и техники», Кишинев, 1963, стр. 137. G. V. Kauffman, *Alfred Werner. Founder of coordination chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1966; П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев, *Альфред Вернер и развитие координационной химии*, изд. «Наука», М., 1974.]

^{10*} Аналогичное положение высказал в конце XIX в. М. А. Ильинский, см. сб. «К 55-летию научной работы почетного академика М. А. Ильинского. Жизнь, труды и изобретения», Изд. АН СССР, 1938.

¹¹ *Gazz. chim. ital.*, 36, I, 83 (1906).

¹² *Ibid.*, 47, II, 200, 232 (1917); 52, I, 56 (1922).

¹³ *Ibid.*, 55, 169 (1925).

¹⁴ *Ibid.*, 55, 174 (1925).

¹⁵ *Ber. chem. Gesell.*, 41, 403 (1908).

¹⁶ Auwers u. Wegener, *Journ. prakt. Chem.*, 106, 226 (1923).

¹⁷ *Zeit. anorg. Chem.*, 20, 433 (1899) [P. Abegg, Г. Бодлендер, Электросродство, новый принцип химической систематики. *Журн. Русск. физ.-хим. об-ва*, 32, отд. 2, 119 (1900)], *ibid.*, 39, 330, (1904).

^{18*} Эту закономерность, обычно называемую правилом Абега, значительно раньше установил Менделеев, указавший, что сумма атомностей «по кислороду» и «по водороду» для каждого элемента равна 8 (см., например, Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 6-е изд., СПб., 1895, стр. 294).

¹⁹ О жизни и научной деятельности Абега см. W. Nernst, *Ber.*, 1913, S. 619.

XII. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

- ^{20*} Г. В. Быков, Очерк жизни и деятельности Александра Никифоровича Попова, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., **12**, 200 (1956).
- ^{20а*} См. сб. Carl Schorlemmer. — Chemiker und Kommunist — Freund und Kampfgefährte von Karl Marx und Friedrich Engels. — Halle, 1964; Б. М. Кедров, Три аспекта атомистики, кн. II, изд. «Наука», 1969, стр. 67; его же, Энгельс о химии, изд. «Наука», М., 1971, стр. 229.
- ²¹ Zeit. phys. Chem., **2**, 583 (1888).
- ²² J. Am. Chem. Soc., **22**, 757 (1900).
- ^{23*} Историю изучения свободных радикалов обстоятельно рассмотрели Л. В. Кошкин и Ю. С. Мусабеков, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., **35**, 245 (1961); **39**, 141 (1962); сб. «Очерки по истории химии», М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 190. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах, изд. «Наука», М., 1967.
- ²⁴ The corpuscular theory of matter, London, 1907. [Дж. Дж. Томсон, Корпускулярная теория вещества, Одесса, 1910.]
- ^{24а*} О применении электронных представлений в химии и особенно органической химии см. Г. В. Быков, История электронных теорий органической химии, Изд. АН СССР, М., 1963.
- ²⁵ Principien der Atomdynamik, 1900; см. Ruggli, Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkte, «Sammlung» von Ahrens, Bd. 13, 1912.
- ^{26*} Под атомным ядром здесь подразумевается объем атома, за исключением области, занимаемой внешними электронами.
- ²⁷ Ann. Chem., **383**, 230, 288 (1911); Ber., **48**, 2010 (1915); J. prakt. Chem., **98**, 106 (1918).
- ²⁸ J. Am. Chem. Soc., **32**, 1637 (1910); **37**, 274, 1732 (1915); J. prakt. Chem., **88**, 97 (1913).
- ²⁹ J. Am. Chem. Soc., **35**, 1440 (1913).
- ³⁰ Am. Chem. J., **50**, 440 (1913); J. Am. Chem. Soc., **39**, 674 (1917); **40**, 1250 (1918)
- ³¹ J. Am. Chem. Soc., **40**, 1727 (1918).
- ³² The electronic conception of valence and the constitution of benzene, 1921.
- ³³ J. prakt. Chem., **93**, 302 (1916); **94**, 179, (1917); **95**, 121; **96**, 166; **98**, 145 (1918); **99**, 232 (1919); **101**, 97 (1920); Ber., **52**, 26 (1919).
- ³⁴ J. Am. Chem. Soc., **38**, 762 (1916); кроме того, Lewis, Valence and the structure of atoms and molecules, 1923; W. Kossel, Bedeutung der Röntgenstrahlung für die Erforschung des Atombaus, Berlin, Springer, 1921.
- ³⁵ J. Am. Chem. Soc., **41**, 868 (1919); **42**, 274 (1920). Публикация собрания сочинений этого гениального ученого, получившего в 1932 г. Нобелевскую премию, предпринята издательством «Пергамон пресс» в Лондоне.
- ³⁶ См. главным образом Pauling and Bright Wilson, Introduction to quantum mechanics, New York, McGraw-Hill, 1935; Л. Паулинг. Природа химической связи, пер. с англ., М.—Л., Госхимиздат, 1947; Ч. Коулсон, Валентность, изд. «Мир», 1965, а также интересные соображения о понятии валентности: G. V. Bonino, La chimica e l'industria, **33**, 183 (1951). [Краткое изложение автора страдает неточностями. Вопрос о теории резонанса, мезомерии, а также другие вопросы, затронутые в настоящем разделе, обстоятельно рассмотрены в ряде работ советских авторов. См., например, О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964; см. также Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад Комиссии Отделения химических наук Академии наук СССР [А. Н. Теренин, В. Н. Кондратьев, И. Л. Клувиц, М. И. Кабачник, Н. Д. Соколов, О. А. Реутов], Изд. АН СССР, М., 1954.]

ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА –
ХИМИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ

XIII

1. ПЕРВЫЕ ШАГИ

Одновременно с постановкой химиками проблемы строения химических соединений разрабатывались и методы синтеза¹, оказавшиеся весьма плодотворными как в области неорганической, так и органической химии. Однако в органической химии наряду с анализом и реакциями постепенного расщепления молекул методы синтеза в первую очередь способствовали установлению строения самых сложных соединений. В первой половине XIX в. знание синтетических методов было ограниченным, как было ограничено и то значение, которое им придавали. Достаточно вспомнить, что синтез мочевины (Вёлер, 1828), который представляется нам теперь вехой в истории химии, если и не прошел незамеченным современниками вследствие знаменитого имени автора и обсуждения этой работы Берцелиусом, все же не вызвал того интереса, который должен был бы возбудить.

Исследования Гей-Люссака, Дюма, Лорана, Жерара, Бунзена, Кольбе и других ученых² в первой половине прошлого века способствовали, однако, постановке проблемы химического синтеза — одной из самых важных для химии, потому что синтез приводит не только к искусственному получению различных веществ, встречающихся в растительном и животном мире и очень ценных в жизни общества (отсюда интерес к химическим синтезам), но служит также для подтверждения результатов аналитических исследований строения соединений. Химический синтез подобен зодчеству: как архитектору, кроме знания строительного материала, требуется художественное чутье, так и химику, приступающему к синтезу, необходимо совершенное сочетание теоретических и практических знаний по химии с интуитивным подбором средств, наиболее подходящих для построения из атомов и радикалов самых сложных молекул.

Многие химики, занимавшиеся проблемами синтеза, достигли в своей работе вершины художественного вкуса. Такой представляется, например, работа Эмиля Фишера — этого мага химического синтеза.

2. МАРСЕЛЕН БЕРТЛО И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Хотя исторически трудно установить, когда возник химический синтез, все же если придерживаться основного значения этого термина, то, поскольку любой метод приготовления соединений из более простых веществ подойдет под это определение, его возникновение можно датировать самым началом второй половины XIX в. Если бы было возможным считать кого-либо истинным создателем химического синтеза³, то нам следовало бы указать на Бертло: он первым «объединил в одно научное целое методы и основные результаты химического синтеза применительно к материалам, тесно связанным с организованными существами»⁴. Бертло в значительной мере способствовал распространению важнейших принципов химического синтеза не только своими оригинальными экспериментальными исследованиями, но и своими сочинениями, такими, как «Органическая химия, основанная на синтезе» (1860), «Химический синтез» (1876) и «Лекции по общим методам синтеза в органической химии» (1864). В введении к своей первой монографии он писал: «До работ, которые изложены в настоящей книге, никакого систематического исследования в этом направлении не проводилось. Можно сослаться на два примера полного синтеза естественных тел из элементов: на синтез мочевины Вёлера и синтез уксусной кислоты Кольбе. Эти синтезы очень интересны, но вследствие природы полученных при этом тел они остались изолирован-



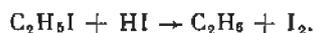
Марселен Бертелло. Портрет, предпосланный «Происхождению алхимии» (Париж, 1885).

ными и неплодотворными. История науки свидетельствует о том, что два упомянутых синтеза не послужили отправным пунктом ни для одного общего метода и не привели даже к какому-либо новому способу воспроизведения природных тел».

Экспериментальные исследования Бертелло были связаны с синтезами углеводов и спиртов. Он разработал общие методы их синтеза и частные методы для отдельных соединений, что свидетельствует о его более широком взгляде на эту проблему, чем у химиков — его предшественников — Вёлера, Кольбе, Франкланда и других.

Из синтетических методов, введенных Бертелло, следует напомнить о следующих способах получения углеводов:

1) Действие иодистоводородной кислоты на алкилиодиды (1868):



Бертелло заметил, что при нагревании с иодистоводородной кислотой углерод также превращается в углеводороды, и это следует рассматривать как исходный пункт для синтетического изготовления бензина («ожигание угля»).

2) Превращение этилена в этан путем прямого соединения с водородом при 500° (1866); Сабатье в 1897 г., применив в качестве катализатора восстановленный никель, показал, что эта реакция носит общий характер.

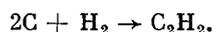
3) Синтез метана путем пропускания смеси паров сероуглерода и сероводорода над раскаленной медью (1858):



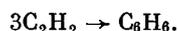
В 1859—1863 гг. Бертло систематически изучал пирогенетическое образование ацетиленов как при разложении углеводов с бóльшим содержанием водорода, так и при прямом синтезе из элементов. Он отметил образование ацетиленов при разложении (в раскаленной трубке) этиленов и паров спирта или этилового эфира; два последних вещества дают сначала этилен, который затем расщепляется на ацетилен и водород:



Бертло осуществил также синтез ацетиленов из угля и водорода при температуре электрической дуги:



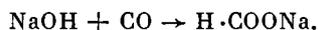
Продолжая изучение ацетиленов, Бертло нашел, что при нагревании ацетилен образует жидкие и твердые углеводороды (1866); в жидкой фракции он обнаружил присутствие бензола, образовавшегося в результате конденсации трех молекул ацетиленов:



Кроме этих синтетических методов, важность которых не ускользнула от химиков того времени, следует напомнить о полном синтезе метилового спирта (1858), происходящем с промежуточным синтезом метана и с последующим гидролизом галогенопроизводных метана, а именно при взаимодействии хлористого метила с едким кали образуется метиловый спирт:

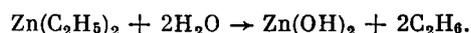


Следует напомнить и о его синтезах формиатов. Так при действии окиси углерода на гидроокись натрия при 200° образуется формиат натрия (1855):

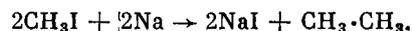


Этот метод получил значение как способ промышленного получения, кроме формиатов щелочных металлов, также и муравьиной кислоты.

Ради исторической истины, говоря о синтезах углеводов, не следует забывать, что еще до того, как Бертло сообщил о своих работах по химическому синтезу, Франкланд (1849) открыл метод синтеза насыщенных углеводов, основанный на разложении цинкалкихлов при взаимодействии их с водой:

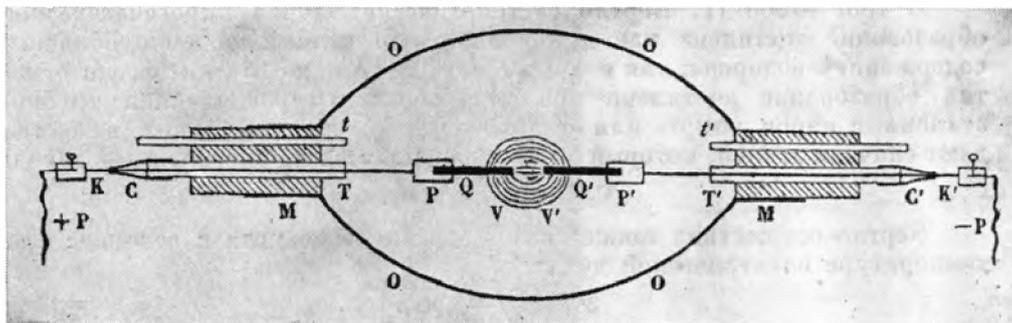


Напомним также, что Вюрц (1855) нашел изящный способ синтеза алифатических углеводов, заключающийся в действии металлического натрия на раствор алкилиодидов в безводном эфире:



Не надо забывать и об этом открытом Кольбе (см. стр. 248) образовании углеводов при электролизе солей жирных кислот и щелочных металлов. Все это, однако, несколько не умаляет заслуг Бертло, которого можно считать настоящим пионером в области химического синтеза.

Марселен Бертло (1827—1907) — один из самых знаменитых химиков второй половины XIX в. Он оставил глубокий след не только многочисленными оригинальными исследованиями в различных областях химии, но и замечательной деятельностью в области теории. Его исследования начались с изучения глицерина⁵, причем Бертло заметил, что это вещество по своей природе представляет собой многовалентный спирт, потому что дает моно-, ди- и триацетаты и другие аналогичные эфиры. Затем последовали работы по синтезу углеводов, метилового спирта, формиатов и т. д.



Аппарат для синтеза ацетилена. Рисунок из «Лекций по общим методам синтеза в органической химии» М. Бертло (Париж, 1864).

Фундаментальное значение имеют также исследования Бертло по химической механике и термохимии, которые привели его к формулированию *принципа максимальной работы*.

В сотрудничестве с П е а н о м д е С е н - Ж и л е м (1832—1863) Бертло изучил процесс этерификации⁶ и установил влияние природы кислоты и спирта на *скорость этерификации* и количество образующегося сложного эфира. Результаты опытов привели Бертло к выводу, что природа простых спиртов и кислот не оказывает влияния на количество образующегося эфира, в то же время он обнаружил влияние массы в этой реакции; свой вывод он сформулировал следующим образом: *количество образующегося эфира в каждый момент времени пропорционально произведению масс вещества, принимающих участие в реакции*. Это исследование, конечно, облегчило вывод закона действия масс, сделанный пять лет спустя Гульдбергом и Вааге.

Книги Бертло «Очерк химической механики, основанной на термохимии» (2 тома, 1879) и «Термохимия, законы и численные данные» (2 тома, 1879) суммировали результаты его многочисленных исследований в этой области физической химии.

Важный вклад внес Бертло в исследование взрывчатых веществ, и его теория *взрывной волны* принесла пользу при изучении этой требующей осторожного подхода области прикладной химии. Соответствующие исследования были обобщены в книге «О силе взрывчатых веществ согласно термохимии» (2 тома, 3-е изд., 1883). Бертло занимался также изучением аллотропии; ему принадлежат исследования по физиологической химии животных и растений, как об этом свидетельствует его труд «Животная химия: химические первоначальники тепла у живых существ» (2 тома, 1892).

Даже и во время такой поистине циклопической исследовательской деятельности Бертло находил возможность заниматься проблемами истории химии, следуя в их разработке оригинальными путями. Его сочинения «Введение в изучение химии древних и средних веков» (1880), «Происхождение алхимии» (1885), «Собрание трудов древних греческих алхимиков» (3 тома, 1887—1888), «Химия и средние века» (3 тома, 1893), «Химическая революция, Лавуазье» (1890), «Археология и история наук» (1906) в значительной степени способствовали освещению истории развития химии. Бертло, который для своего времени, по-видимому, был самым большим энциклопедистом Франции (эта традиция сохранилась в его семье, где особенно выделялись его два сына: один известный физик, а другой философ и дипломат), испытывал потребность заниматься проблемами общего и философского характера; им написаны «Наука и философия» (1886), «Наука и мораль» (1897), «Наука и образование» (1901), «Наука и свободная мысль» (1905).

Эти сочинения несут следы высокой, полной достоинства дискуссии по ряду проблем, представляющих общий интерес, с Эрнестом Ренапом, с которым Бертло подружился еще в детстве. Бертло был позитивистом, но не отстаивал никакой определенной системы, ни Конта, ни Спенсера, а придерживался скорее позитивизма, собственного экспериментальному методу, остающемуся фундаментом научного исследования⁷. Бертло был политическим деятелем и в течение некоторого времени министром народного образования и министром иностранных дел. Бертло родился и умер в Париже, был профессором во Французском коллеже⁸.

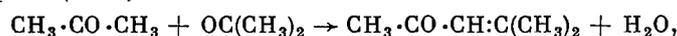
Для Бертло характерна антипатия к атомной теории, и в своих сочинениях, как и в преподавании, он вплоть до последних десятилетий прошлого века применял в условных обозначениях эквиваленты. У Бертло было много учеников и среди них

Эмиль Клеман Юнгфлейш (1839—1916) и Камиль Матиньон (1867—1934)⁹.

Сын М. Бергло Даниель (1865—1927), профессор физики в Фармацевтической школе, занимался изучением нейтрализации кислот, влияния ультрафиолетового излучения на некоторые химические реакции и пирометрий.

3 РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

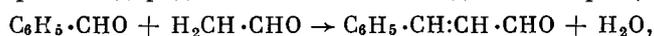
Распространению химического синтеза значительно способствовало обнаружение *реакций конденсации*, т. е. таких процессов, в которых различные, одинаковые или неодинаковые молекулы реагируют между собой в присутствии конденсирующего агента с выделением воды таким образом, что атомы углерода соединяются друг с другом. Из первых наблюдений над реакциями конденсации следует упомянуть работу Кейна (1838) по превращению ацетона в окись мезитила в присутствии концентрированной серной кислоты и в мезитилен. Первая реакция была объяснена Байером (1866):



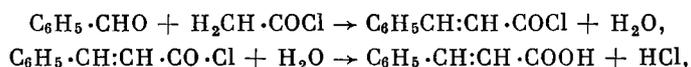
а вторая — Фиттигом и Брукнером (1869):



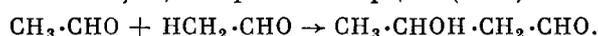
Особенно важной была конденсация бензальдегида с ацетальдегидом в присутствии хлористоводородной кислоты или едкого натра (Кьюца, 1856):



конденсация бензальдегида с ацетилхлоридом при нагревании до 120—130° (Бертаньини, 1857):



и *альдольная конденсация*, открытая Вюрцем (1872):



Следует напомнить также о конденсации нафтолов с ароматическими альдегидами и первичными аминами (Марио Бетти)¹⁰.

Синтезы Кьюца и Бертаньини предшествовали синтезам Бергло и имели большое значение.

Луджи Кьюца (1828—1889) был профессором в Милане в Обществе содействия искусствам и ремеслам и сотрудником Жерара в классических исследованиях ангидридов органических кислот. В 1852 г. открыл карбостирил, в 1856 г., как уже было сказано, осуществил синтез коричневого альдегида; изучал действие щелочей на ненасыщенные кислоты. Рано отказавшись от преподавания, жил в Скдовакка (Фриули); заслуживает упоминания его содействие промышленному развитию химии в Верхней Италии¹¹.

Чезаре Бертаньини (1827—1857), ученик Пириа, был профессором университета в Пизе. Кроме синтеза коричневой кислоты, этому заслуженному химику принадлежит обнаружение реакции присоединения бисульфитов щелочных металлов к альдегидам (1852), изучение оксамида, филлирина и изменений, которые претерпевают в животном организме некоторые органические кислоты (анисовая, камфорная, салициловая). Бертаньини был другом и сотрудником Канниццаро¹².

Реакции конденсации приобрели значение в связи с бурным развитием органической химии во второй половине прошлого века. От синтеза коричневой кислоты, по Бертаньини, берет начало синтез Перкина (1877), кото-

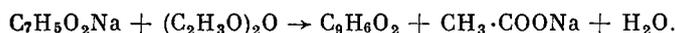
рый заключается в нагревании бензальдегида со смесью уксусного ангидрида и ацетата натрия:



Эта реакция проще, чем реакция Берташани, и применялась для приготовления многочисленных ненасыщенных кислот, аналогичных коричной кислоте.

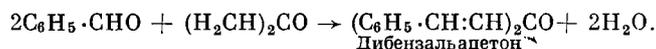
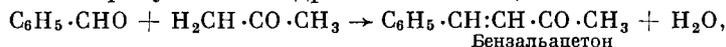
Синтезу Перкина посвятил многочисленные исследования А у г у с т и н о О л ь я л о р о (1874—1923). Ученик Патерно, он был профессором Неапольского университета, изучал производные кумарина, пикротоксин и т. д. Нагревая салициловый альдегид с фенилацетатом натрия и уксусным ангидридом, получил 3-фенилкумарин, который представляет собой ангидрид *o*-оксифенилкоричной кислоты (1879).

У и л ь я м Г е н р и П е р к и н (1838—1907). Знаменитый английский химик-промышленник, особенно известен открытием первого искусственного анилинового красителя — мовеина (1856). Перкин был пионером в промышленности искусственных красителей в Англии. Кроме синтеза коричной кислоты, осуществил еще синтез кумарина (1868), обрабатывая натриевую соль салицилового альдегида уксусным ангидридом¹³.



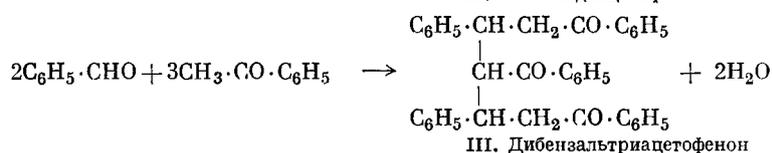
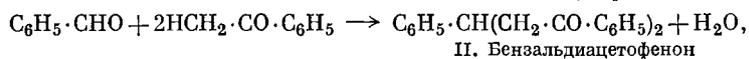
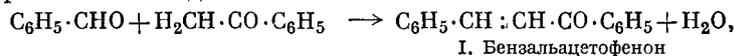
Его сын У и л ь я м Г е н р и (1862—1929) был профессором в Эдинбурге, Манчестере и Оксфорде и известен важными исследованиями природных и искусственных красителей¹⁴.

Из реакций конденсации не следует забывать о реакции альдегидов с кетонами, кетокислотами и кислотами типа малоновой кислоты. Кляйзен открыл реакцию конденсации ароматических альдегидов с кетонами $CH_3 - CO$ — в присутствии гидратов окисей щелочных металлов (1881):



Аналогичным способом реагируют циклические кетоны, содержащие группу — $CH_2 - CO$ — (Форлендер, 1896).

Конденсация ароматических альдегидов со смешанными, ароматически-алифатическими кетонами (типа ацетофенона) приводит к образованию трех типов соединений:



Соединение I было названо первооткрывателем (Костанецкий, 1898) *халконом*. Аналогичные соединения приобрели особый интерес вследствие их легкого превращения в желтые красители, причем некоторые из них представляют собой важные природные красящие вещества. Халконы и продукты их гидрирования $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ (гидрохалконы) исследу-

довались главным образом Барджеллини и его учениками¹⁵. Реакцию Костанецкого изучали с применением других альдегидов и кетонов Бауэр и Дитерле¹⁶ и Джуа¹⁷.

Л ю д в и г К л я й з е н (1851—1930) был профессором в Аахене и известен многочисленными исследованиями по органической химии. Кроме реакции, указанной выше, изучал нитрозокетоны, производные пиразола и изоксазола и разъяснил некоторые проблемы таутомерии¹⁸.

С т а н и с л а в К о с т а н е ц к и й (1860—1910) был профессором органической химии в Берне; он провел многочисленные исследования красителей группы флавона и хромона, многие из которых получил синтетически, исходя из халконов. Постоянным сотрудником Костанецкого был Тамбор, ставший затем его преемником на кафедре¹⁹.

Из кетокислот, которые дают продукты конденсации с альдегидами и иногда с кетонами, упомянем *пировиноградную кислоту* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (Берцелиус, 1830—1835), *ацетоуксусную кислоту* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Гейтер, 1863; И. Вислиценус, 1877) и *левулиновую кислоту* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Толленс, 1875; Бенте, 1875; Конрад, 1877). Эти кислоты содержат метиленовую группу, непосредственно связанную с карбонилем, и поэтому дают продукты конденсации с альдегидами и кетонами; особенно пригодны они для синтеза циклических соединений. Для реакций конденсации более пригодны алкильные эфиры (особенно этиловые) этих кислот, весьма неустойчивых в свободном состоянии. Свободные кислоты применялись для этих реакций еще относительно недавно²⁰.

* * *

Особенно обстоятельно изучены продукты конденсации *малоновой кислоты* $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Дессень, 1858) и ее эфиров. Свободная малоновая кислота конденсируется с альдегидами в присутствии третичных оснований (пиридин, хинолин)²¹:



Малоновый эфир, так же как и свободная кислота, имеет активную метиленовую группу и дает продукты конденсации с карбонильными соединениями, в особенности с альдегидами. Конденсации такого рода могут проходить согласно схемам:

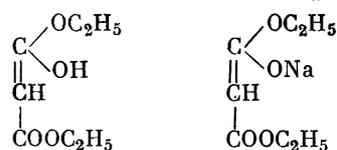


Как и в случае свободной кислоты, эти реакции идут в присутствии органических оснований, вторичных (диэтиламин) и особенно третичных (пиридин). С альдегидами идет преимущественно реакция (II) и образуются *алкилиден-бис-малоновые эфиры*, с ароматическими альдегидами — реакция (I); так, конденсация с бензальдегидом приводит к эфиру *бензилиден-малоновой кислоты* (Кнёвенагель). В присутствии первичных оснований и аммиака образуются различные соединения, иногда гетероциклические.

Э м и л ь К н ё в е н а г е л ь (1865—1921), профессор Гейдельбергского университета, известен многочисленными исследованиями по органической химии. Кроме упомянутых работ, следует указать на его работы по изучению аминов, ацетилцеллюлозы, производных циклогексана и т. д. Написал руководство «Практикум химика-неорганика», весьма полезное для работающих в лаборатории и выдержавшее несколько изданий²².

Область различных реакций конденсации, оказавшихся плодотворными для органической химии, была расширена благодаря способности соединений с метиленовой группой, расположенной между двумя отрицательными группировками (карбоксил, группа CN, ацетил и т. д.), замещать атомы водорода метиленовой группы на атомы щелочных металлов. В этом отношении благодаря своей большой реакционной способности оказались весьма полезными мононатриевые соли малонового, цианоуксусного и ацетоуксусного эфира.

При обработке малонового эфира в присутствии безводного эфира металлическим натрием образуется соединение $\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, которому, согласно предположению Майкела (1888), приписывается строение производного таутомерной формы малонового эфира:



Натриймалоновый эфир устойчив лишь в безводных растворителях; он пригоден не только для приготовления алкильных и арильных производных малонового эфира, но также для различных реакций конденсации с ненасыщенными соединениями (Майкел, 1887) и окисями алкиленов, как-то: окисью этилена, эпихлоргидрином и т. д. (В. Траубе и Лельман, 1899).

В серии исследований из области органической химии Майкел^{22а} высказал оригинальные соображения о валентности, которые, если и не приобрели характера настоящей теории, имели ту заслугу, что разъяснили природу различных реакций, остававшуюся долгое время непонятной. Принимая, что элементы, соединенные с углеродом, способны передавать ему некоторые из своих характерных черт — и тем самым неявным образом отрицая равнозначность четырех валентностей углерода — Майкел пришел к постулированию «химической пластичности углерода». Тот факт, что между углеродом и водородом нет значительной положительной-отрицательной противоположности, объясняет, почему небольшие изменения в конституции органических соединений оказывают столь большое влияние на их свойства.

Майкел пытался распространить свои идеи на химические процессы, опираясь на теорию парциальных валентностей и учение об энтропии. Но хотя его попытки и не были лишены интереса, развитие теории валентности оставляло открытым путь и для других возможностей. Его «принцип распределения» был как раз выведен из наблюдения над ходом тех реакций, которые могут идти различными путями, в одних условиях приводя к одному-единственному производному, а в других — к нескольким. «Замещение водорода, связанного с углеродом, на радикал вызывает относительно увеличение положительной или отрицательной энергии в остальных атомах молекулы, и, таким образом, радикал обладает положительным или отрицательным действием по сравнению с замещенным водородом. Если идет речь о положительном действии, увеличивается энергия, с которой связываются друг с другом атомы углерода. Введение относительно отрицательного радикала увеличивает энергию фиксирования углерода всеми атомами молекулы в целом».

Вильгельм Траубе (1866—1942), профессор в Берлине, известен многочисленными исследованиями по органической химии. Из них, кроме уже упомянутой работы, имели значение синтезы соединений пуриновой группы, осуществленные при

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

помощи им разработанного (1900) метода, который состоит в образовании производных пириимидина и тиопириимидина конденсацией мочевины и производных тиомочевины и гуанидина с цианоксусной кислотой. Таким путем Траубе получил синтетически аденин, гуанин, гипоксантин, теобромин, кофеин и мочевую кислоту. Траубе был убит нацистами.

* * *

В химических синтезах большую роль играют катализаторы, определяемые в органической химии как *конденсирующие агенты*, потому что каталитическая природа их действия не так очевидна, как в неорганических синтезах²³. Из неорганических синтезов особенное значение имеют синтезы аммиака и серного ангидрида. Благоприятное влияние оказывают металлические катализаторы на соединение водорода с азотом, что было замечено Гильденбрандтом (1795) и Дёберейнером (1823); подобным же образом в случае серного ангидрида в работах Дэви (1817) и Дёберейнера (1822) было с очевидностью обнаружено каталитическое влияние платины на соединение сернистого ангидрида с кислородом.

Конденсирующие агенты в органической химии очень многочисленны. Простое перечисление их было бы здесь неуместным, поэтому мы отсылаем читателя к прекрасному труду Губена²⁴, который представляет собой полное изложение предмета. Ограничимся описанием таких наиболее употребительных конденсирующих агентов, как металлический натрий, алкоголь натрия, амид натрия, хлористый алюминий, металлоорганические соединения и кислоты, минеральные и органические.

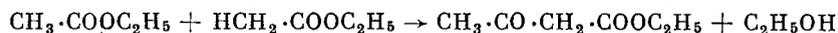
Металлический натрий привел к блестящим результатам в синтезе алифатических углеводов (Вюрц, 1855), алкилиодидов и ароматических углеводов из арил- и алкилгалогенидов (Фиттиг и Толленс, 1864):



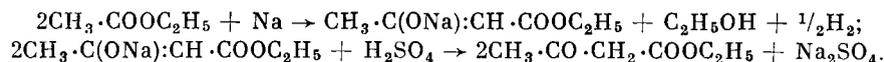
Рудольф Фиттиг (1835—1910), ученик Вёлера, профессор Страсбургского университета. Ему принадлежат многочисленные исследования по органической химии, особенно по ароматическим соединениям, ненасыщенным кислотам, некоторым перегруппировкам, происходящим в их молекулах под влиянием определенных реагентов; он изучал также лактоны, образование пинаконов, процессы замещения в ароматическом ядре и т. д. В 1872 г. Фиттиг издал обновленный и расширенный труд Вёлера «Основы органической химии». У Фиттига было много учеников²⁵.

Бернгард Х. Г. Толленс (1841—1918), профессор в Гёттингене, занимался вопросами органической химии и химии пищевых продуктов. Ему принадлежат интересные исследования по сахарам. Написал «Руководство по углеводам», 4-е издание которого вышло в 1935 г. под редакцией Эльснера²⁶.

Металлический *натрий* применялся также в синтезе ацетоуксусного эфира из уксусного эфира (Гейтер, 1863; И. Вислиценус, 1877). Реакция



идет, как уже сказано, в присутствии металлического натрия. Она проходит через следующие стадии:

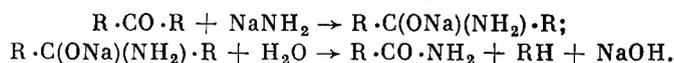


Антон Гейтер (1833—1889), ученик Вёлера, был профессором в Иене. Работал в области неорганической химии (двойные цианиды, аммиакаты, кобальтгааммины) и органической (нитрозоамины, ацетали и кетокислоты). Самые важные из его исследований посвящены ацетоуксусному эфиру. Написал «Учебник химии» (1870)²⁷.

Алкоголят натрия может заменять металлический натрий в приготовлении натриевых производных соединений, содержащих активную метиленовую группу, таких, как ацетоуксусный эфир, малоновый эфир,

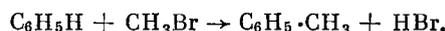
цианоуксусный эфир и т. д. Из этих натриевых производных при действии алкил- и арилиодидов получают С-замещенные производные.

Амид натрия NaNH_2 , открытый Гей-Люссаком и Тенаром, кроме приготовления цианистого натрия с помощью процесса Кастнера и азид натрия, находит применение в синтезе индиго, так как, реагируя с фенилгликоколем, дает псевдоиндоксил (Гейман, 1890) и в различных других реакциях²⁸ (Тизерли, Фр. Закс, Галлер). При нагревании диарилкетон с амидом натрия в присутствии бензола и толуола получают (через продукты присоединения) амиды кислот (Галлер):



А л ь б е н Г а л л е р (1849—1925) был профессором в Нанси и Париже. Ему принадлежат многочисленные исследования по органической химии. Кроме синтезов с амидом натрия, изучал терпены (борнеол, камфора), фталены, расщепление кетонов и т. д.²⁹

Безводный хлорид алюминия был введен в органический синтез Фриделем и Крафтсом (1877) для синтезов смешанных ароматических углеводородов путем обработки ароматических углеводородов алкилгалогенидами:



Его можно применять для синтеза ароматических кислот (из углеводородов, простых эфиров фенолов и т. д.) и ангидридов кислот.

Действие хлористого алюминия проявляется также во вторичных реакциях, таких, как расщепление фенольных эфиров на фенолы и изомеризация алкильных групп; например, при обработке бензола пропилбромидом в присутствии хлористого алюминия образуется изопропилбензол, а не пропилбензол³⁰.

Ш а р л ь Ф р и д е л ь (1832—1899) родился в Страсбурге, был профессором минералогии, а затем органической химии в Сорбонне, провел многочисленные исследования в различных областях химии, а также минералогии. Большое значение имели его работы по изучению кетонов, этерификации, производных пропионовой и молочной кислот, соединений кремния. Открытие конденсирующего действия хлористого алюминия дало органической химии один из самых ценных синтетических методов³¹.

Д ж е м с М. К р а ф т с (1839—1917) был профессором органической химии в Технологическом институте в Бостоне (США), занимался также термометрией.

4. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Металлоорганические соединения имеют особенное значение для химического синтеза. В последние десятилетия в работах К. Циглера и Дж. Натты с учениками нашли практическое применение алюминийалкилы, которые способствуют различным синтезам на основе олефинов крекинга (бутадиен и *n*-ксилол из этилена, политен и т. д.). Алюмогидрид лития, открытый в 1947 г. Финхольтом, Бондом и Шлезингером, как и различные гидриды других металлов, также нашли применение в промышленном синтезе.

Синтетические методы построения макромолекул привели к результатам огромной теоретической и практической важности благодаря применению катализаторов специфического действия (Циглер).

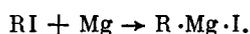
Эти катализаторы позволили осуществить стереоспецифические синтезы макромолекул, пространственная конфигурация которых была опре-

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

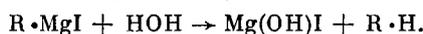
делена Джулио Наттой (род. в 1903 г.), профессором Миланского политехникума, понятием «такта». Когда из мономера типа $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ получается макромолекула, в которой атомы третичного углерода имеют одну и ту же пространственную конфигурацию, полимер называется изотактическим ³².

Цинкалкилы представляли вначале большую ценность для синтеза углеводов ³³, но неудобство в обращении с ними затрудняло их практическое применение для синтетических целей, в результате чего они вскоре были заменены другими более подходящими веществами.

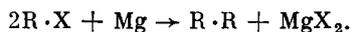
Открытие магнийалкил- и магнийарилгалогенидов формулы $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$, сделанное Гриньяром ³⁴ в Лионе, имело огромное значение для химического синтеза. Магнийалкил- и магнийарилгалогениды готовятся очень легко при действии магния на алкил- или арилгалогениды в присутствии безводного эфира:



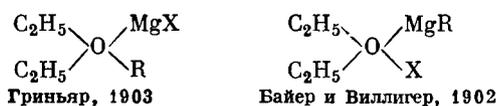
Таким путем можно получить эфирный раствор смешанных магнийорганических соединений, которые могут сохраняться в контакте с воздухом в течение нескольких часов, но которые медленно разлагаются влагой воздуха с образованием углеводов:



При приготовлении смешанных магнийорганических соединений, когда R — высший алкил или арил, идет побочная реакция согласно уравнению



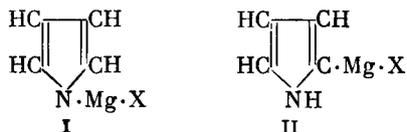
Магнийорганическое соединение существует в эфирном растворе в виде *эфирата*; действительно, при выпаривании избытка растворителя остается соединение $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, которое рассматривается как оксониевая соль:



Аналогичным способом магнийорганические соединения дают продукты присоединения с третичными органическими основаниями (Челинцев, 1904) ³⁵, с гетероциклическими основаниями, такими, как пиридин и хинолин (Ф. и Л. Закс, Б. Оддо, 1904), с органическими сульфидами, селенидами, теллуридами (Хепворс, 1921), с окисью трибензилфосфина (Пикард и Кенъон, 1906).

Смешанные магнийорганические соединения содержат радикал — MgX , названный магнезиллом (Б. Оддо, 1912).

Нет такого раздела органической химии, где бы с успехом не применялся *реактив Гриньяра* ³⁶. Одно из самых блестящих приложений было сделано в группе пиррола и индола после открытия в 1909 г. Б. Оддо *магнезилпиррола*, галогениды которого реагируют в соответствии с двумя формулами:



В обычных условиях доминирует форма II. Недавно реактив Гриньяра был внедрен в промышленность (США).



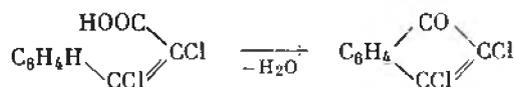
Виктор Гриньяр.

Виктор Гриньяр (1871—1935), ученик Барбье, был профессором в Лионе. Его экспериментальные исследования были посвящены распространению открытой им реакции на различные классы органических соединений. В 1912 г. Гриньяр получил Нобелевскую премию по химии. В 1935 г. в сотрудничестве с П. Бо приступил к публикации пространного «Руководства по органической химии» (в 15 томах); публикация продолжена Дюпоном и Локеном при участии многочисленных специалистов³⁷.

Бернардо Оддо (1882—1941), родился в Кальтавууро (Палермо), был профессором фармацевтической химии в Павии. Будучи учеником своего брата Джузеппе, он изучал сначала моноацетилид магнезила, продукты соединения пиридина с магниевыми соединениями и восстанавливающее действие этиланилина на реактив Гриньяра; в 1909 г. приготовил магнезилпиррол, а в 1911 г. — магнезилиндол. Используя эти соединения в синтезе, обогатил химию группы пиррола и индола. Эти исследования были им суммированы в статье «Магнезилпиррол и его применение в химическом синтезе»³⁸. Изучал также строение фталиенов, фармацевтические экстракты и т. д.³⁹ Написал интересный «Курс фармацевтической химии и токсикологии» (1930).

5. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Из минеральных кислот в органическом синтезе иногда употребляют хлористоводородная и серная кислоты; среди многочисленных синтезов, выполненных с применением концентрированной серной кислоты, следует упомянуть превращение α - и β -замещенных коричных кислот в производное индона; так, α, β -дихлоркоричная кислота дает 1,2-дихлориндон (Розер и Газельгоф, 1888; Р. Де Фази, 1915):



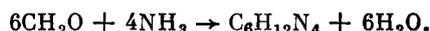
Мышьяковая кислота также может действовать как конденсирующее средство; следует, например, вспомнить о ее дегидратирующем действии на галловую кислоту, приводящему к образованию дигалловой кислоты (Г. Шифф, 1871).

Г у г о Ш и ф ф (1834—1915), ученик Вёлера, был профессором во Флоренции, занимался исследованиями в различных областях химии. Он изучал многоосновные кислоты, аспарегин, глюкозиды, производные фурфурола, металламины. Открыл фуксинный реактив для распознавания альдегидов (1865—1866), реакцию конденсации альдегидов с анилином (шиффовы основания) и усовершенствовал лабораторную аппаратуру. Шифф был человеком большой культуры и либеральных взглядов. Он написал биографию Пристли ⁴⁰.

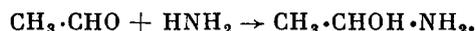
6. АММИАК И ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ

К реакциям конденсации следует отнести реакции, которые происходят между аммиаком, первичными органическими основаниями, гидроксиламином, первичными гидразинами, семикарбазидом, семиоксамазидом, аминуганидином и соединениями, содержащими карбонильную группу. Перечисленные вещества в большей степени, чем для синтетических целей (хотя и здесь они очень полезны), служат для характеристики индивидуальных карбонильных соединений и поэтому применяются в самых употребительных методах химического исследования природы органических соединений, а также и в аналитической работе. Беглый обзор позволит нам коснуться только некоторых наиболее интересных вопросов.

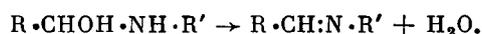
Реакция между аммиаком и карбонильными соединениями довольно сложна, потому что на нее влияет также природа альдегида. Так, формальдегид и аммиак дают гексаметилентетрамин (Бутлеров, 1860; Воль, 1866):



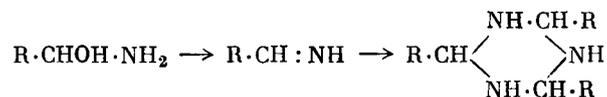
Ацетальдегид и аммиак образуют сначала оксамин или *альдегид-аммиак* (Либих, 1835):



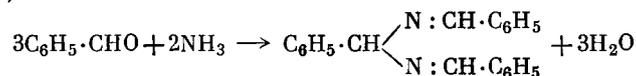
Альдегидаммиаки теряют при нагревании молекулу воды, превращаясь в *альдегидимины*:



Эта реакция идет, однако, только в исключительных случаях; вообще же при дегидратации альдегидаммиаков образуются полимерные альдегидимины, чаще всего тримерные:

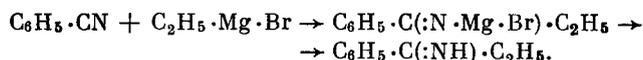


При нагревании альдегидаммиаки дают также пиридиновые производные. Бензальдегид реагирует с аммиаком, образуя *гидрамид* (Лоран, 1836):



ХИМ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Аналогичные соединения кетонов, *кетимины* $R_2C:NH$, получены обходным путем из нитрилов и магнийалкил- и магнитарилгалогенидов ⁴¹:

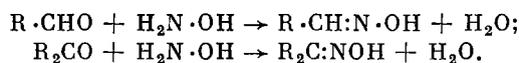


С ацетоном аммиак дает сначала *ацетонаммиак* $(CH_3)_2C(OH)NH_2$, который, однако, реагирует с другой молекулой ацетона, образуя *диацетонамин* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$, *триацетонамин* (тетраметил-γ-пиперидон) $C_9H_{17}ON$ и *триацетондиамин* $CO [CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2$ (Гейнц, 1876—1880).

Вильгельм Генрих Гейнц (1817—1880) был профессором в Галле и известен разнообразными исследованиями по органической химии (жиры, жирные кислоты, аминокислоты и т. д.) и аналитической химии.

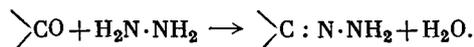
Из первичных аминов приобрел значение анилин благодаря продуктам его конденсации как с альдегидами, так и с кетонами.

Как средство распознавания альдегидов и кетонов большую пользу принесла реакция с *гидроксиламином* $H_2N \cdot OH$. Это основание, открытое в 1865 г. Лоссеном, реагирует с карбоксильными соединениями, образуя *оксимы* (альд- и кетоксимы):

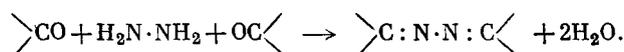


Оксимы были получены в 1882 г. В. Мейером.

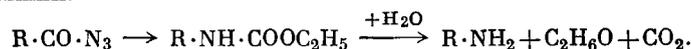
Гидразин $H_2N \cdot NH_2$, открытый Курциусом (1887) и исследованный им в реакциях конденсации с альдегидами и кетонами, позволяет получать *гидразоны* (альд- и кетогидразоны):



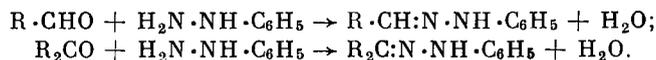
Гидразин может реагировать с двумя молекулами карбонильного соединения, образуя *азины*:



Теодор Курциус (1857—1928) был профессором в Киле и Гейдельберге. Кроме гидразина, открыл азотистоводородную кислоту и диазоуксусный эфир. Провел многочисленные исследования, особенно над азидами; открыто и разъяснено им (1894) превращение азидов кислот в амины под действием кислот ⁴². Азиды кислот при перегонке со спиртом превращаются в уретаны, которые разлагаются спиртом и дают первичные амины:



Фенильное производное гидразина, *фенилгидразин* $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, благодаря исследованиям Эмиля Фишера (1877) стало известно ранее гидразина. Реакция конденсации фенилгидразина с карбонильными соединениями была изучена Фишером и другими. Образуются альд- и кетофенилгидразоны, характерные для каждого альдегида и кетона:



Фенилгидразин оказался также ценным средством при изучении структуры моносахаридов; этот значительный вклад в органическую химию также составляет заслугу Фишера.



Эмиль Фишер.

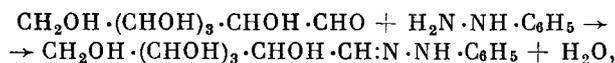
7. ЭМИЛЬ ФИШЕР И ЕГО РАБОТЫ

Эмиль Фишер (1852—1919) родился в Эйскирхене, был учеником Байера и профессором химии в Эрлангене, Вюрцбурге и с 1892 г. в качестве преемника Гофмана в Берлине. Научная деятельность Фишера поразительна. Она началась с открытия фенилгидразина, с изучения розовилиновых красителей (1880) и в сотрудничестве с двоюродным братом Отто Фишером (1852—1932) с разьяснения строения фуксина. Затем последовали систематические работы по изучению пуриновой группы (включая мочевую кислоту, аденин, кофеин, гуанин, гипоксантин, теобромин, теофиллин и т. д.), основным веществом которой является пурин $C_5H_4N_4$, синтезированный Э. Фишером (1898). Исходя из строения этого пурина он вывел формулы других пуринов, рассматривая последние как производные первого. Кроме систематизации различных представителей этой группы, Фишер разработал метод синтеза пуринов с применением псевдомочевых кислот и открыл ряд реакций, с помощью которых стало возможным превращение пуриновых соединений одно в другое; таковы прямое замещение водорода, хлорирование при помощи хлоридов фосфора, превращение галогенпуринов в другие пурины, получение гомологичных пуринов. Эти многочисленные работы были объединены Фишером и учениками в книге «Исследования пуриновой группы» (1907).

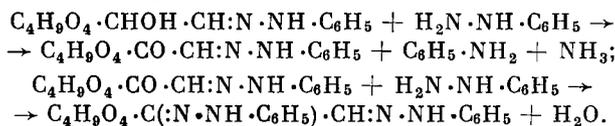
Не менее систематичны и важны исследования Фишера в области сахаров, для которых он предложил простую номенклатуру (1890), принятую химиками. Применяя фенилгидразин, Фишер смог осуществить превращение альдогексоз в кетогексозы, например глюкозы во фруктозу (1889), что позволило ему установить тождество и различие частей молекул гексоз.

ХIII. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

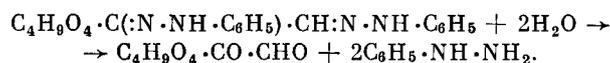
При действии фенилгидразина на альдогексозу, например глюкозу сначала идет реакция



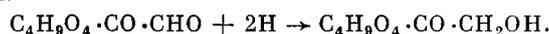
и в результате образуется фенилгидразон. Но если подействовать избытком фенилгидразина, образуется *озазон* ^{42a}



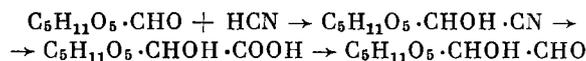
При нагревании с концентрированной хлористоводородной кислотой озазон гидролизуется, превращаясь в кетоальдегид («озон»)



При восстановлении озона затрагивается только одна альдегидная группа, превращающаяся в первично-спиртовую, и таким образом возникает кетогексоза



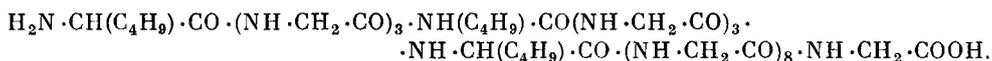
Присоединяя цианистоводородную кислоту к альдозам, Фишер получил сначала альдогептозу



и в конечном итоге альдононозу $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_7 \cdot \text{CHO}$. Тем же способом Фишер получал из пентоз гексозы. В 1887 г. в сотрудничестве с Юлием Таффелем (1862—1918) он синтезировал рацемическую фруктозу из формальдегида и глицеринового альдегида в присутствии щелочи. В своих исследованиях углеводов Фишер изучил также действие ферментов на сахара определенной конфигурации. Многочисленные статьи, опубликованные им по этим вопросам, были также собраны в двухтомнике под заглавием «Исследования углеводов и ферментов» (1909—1919).

Следующую область, которую с успехом разрабатывал Фишер, составили аминокислоты и белки. Так как белки при гидролизе дают аминокислоты, набор и количество которых могут изменяться, он разработал количественный метод, позволяющий по полученным результатам установить тип белка. Фишер считал аминокислоты самым простым «строительным материалом» для образования белков; они, однако, не находятся в организме в свободном виде, а соединены пептидной связью — $\text{NH} \cdot \text{CO}$ —.

Пептиды или полипептиды, являющиеся продуктами гидролитического разложения белков, получили у Фишера это свое название вследствие их аналогии с пептонами. Синтезы пептидов, осуществленные Фишером (1901) и Курциусом (1904), позволили первому приготовить октадекапептид путем соединения трех молекул лейцина с 15 молекулами гликокола:



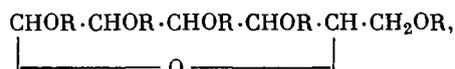
Этот полипептид, носящий название *l-лейцил-триглицил-l-лейцил-октаглицил-глицин*, является первым примером синтеза химически определенных соединений, родственных самым простым белкам. Две моно-

графии Фишера: «Исследования аминокислот» и «Полипептиды и белки» (1906, 1919) свидетельствуют о таланте этого ученого.

Последнюю область, которая была освещена работами Фишера, составили дубильные вещества. Фишер открыл депсиды как составные части гидролизуемых дубильных веществ и синтезировал многие из них, элиминируя воду из двух молекул оксибензойной кислоты по схеме:



Кроме того, он выяснил глюкозидную природу *таннина*, который рассматривал как *пента-м-дигаллоилглюкозу*:



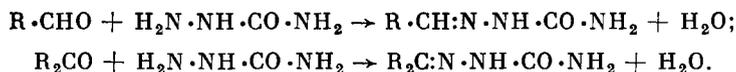
где R = — CO · C₆H₂(OH)₂ · O · CO · C₆H₂(OH)₃, т. е. соответствует радикалу *м*-дигалловой кислоты. Статьи по этой тематике также были объединены в монографии «Исследования депсидов и дубильных веществ» (1919).

После смерти Фишера его ученик М. Бергман издал его статьи в виде сборников: «Исследования трифенилметановых красителей», «Гидразины и индолы» (1924) и «Исследования в различных областях» (1924). Бергман редактировал публикацию воспоминаний самого Фишера «Из моей жизни» (1922). Фишер написал также ценное руководство по органическому практикуму «Введение в изготовление органических препаратов» (1906).

Выдающиеся заслуги Фишера получили всеобщее признание: в 1902 г. он получил Нобелевскую премию. Человек выдающегося аналитического ума, он позволял себе руководствоваться только экспериментальными наблюдениями и не предлагал гипотез без предварительного подтверждения их экспериментом. Только один раз он принял участие в теоретической дискуссии, а именно по поводу вальденовского обращения (стр. 302) — явления, для изучения которого Фишер также поставил многочисленные и тонкие опыты⁴³. Представляют также интерес и биографические заметки самого Фишера⁴⁴.

* * *

Семикарбазид H₂N · CO · NH · NH₂, открытый Тиле и Штанге (1894), оказался превосходным реагентом на карбонильные соединения, образуя с ними *семикарбазоны* (Байер, 1894):



Подобным же образом *семиоксамазид* H₂N · CO · CO · NH · NH₂, открытый Керпом и Унгером (1894), дает *семиоксамазоны*.

Аминогуанидин H₂N · C(NH) · NH · NH₂, открытый Тиле (1892), также образует с карбонильными соединениями гуанилгидразоны, стабильные в виде нитратов и пикратов.

* * *

Беглый обзор синтетических методов, используемых в важнейших классах органической химии, позволит нам пополнить картину развития органического синтеза.



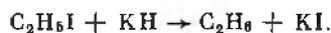
Поль Сабатье.

8. УГЛЕВОДОРОДЫ

В группе насыщенных углеводородов, или *алканов*, кроме методов Франкланда, Вюрца, Бертло, следует упомянуть о гидрировании ненасыщенных углеводородов в присутствии катализаторов (никель). Этот метод был введен в 1897 г. Сабатье и Сандераном и получил широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленности:



По методу Муассана (1902) на алкилиодиды действуют гидридами металлов



Поль Сабатье (1854—1941) был профессором в Тулузе, работал над изучением хлоридов металлов, хроматов щелочных металлов, метафосфорной кислоты и каталитического гидрирования органических веществ в присутствии никеля. Последние работы были действительно новаторскими и имели большое значение для химической промышленности. Сабатье имел много учеников (Сандеран, Мейль и другие). Он написал «Катализ в органической химии» (2-е изд., 1920)⁴⁵. В 1912 г. он был награжден Нобелевской премией по химии.

Жан Батист Сандеран (1856—1937) сотрудник Сабатье в изучении катализа; ему принадлежат и оригинальные исследования по каталитической дегидрогенизации.

Анри Муассан (1852—1907) был сначала профессором токсикологии, затем неорганической химии в Высшей фармацевтической школе и в Сорбонне в Париже. Муассан был одним из самых выдающихся химиков-неоргаников второй половины прошлого века. Он был искусным экспериментатором, как о том свидетельствует выде-

ХІІІ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

ление им фтора после стольких бесплодных попыток со стороны других химиков; он упростил электрическую дуговую печь, что позволило изучить многие реакции, протекающие при высокой температуре; значительно приумножил сведения о карбидах металлов. Его экспериментальные исследования суммированы в монографиях «Фтор и его соединения» (1900), «Электрическая печь» (1897). В сотрудничестве с другими химиками опубликовал пространный «Курс минеральной химии» (1904—1906), имевший широкое распространение. В 1906 г. Муассан получил Нобелевскую премию за его «исследования и метод выделения фтора и за научное применение электрической печи, носящей его имя»⁴⁶.

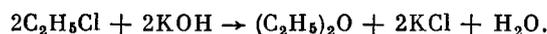
9. СПИРТЫ

Из многочисленных известных синтетических методов получения спиртов упомянем следующие:

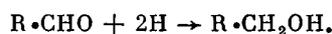
1) Действие воды и щелочей на алкилгалогениды (Бертло, 1858):



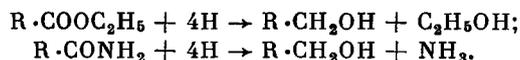
Эта реакция не имеет, однако, общего значения, например, этилхлорид, нагретый до 100° со спиртовым раствором едкого кали, дает КСl и эфир⁴⁷:



2) Действие водорода в момент выделения (из амальгамы натрия и воды, металлического натрия и спирта, цинковой пыли и уксусной кислоты) на альдегиды (Вюрц, 1862), или же гидрирование альдегидов в присутствии восстановленного никеля (Сабатье и Сандеран, 1903):



3) Действие водорода в момент выделения (из натрия и спирта) на сложные эфиры (Буво, 1903); аналогично реагируют амиды, выделяя аммиак и образуя спирт (Буво, Гуарески, 1904):



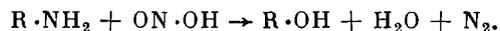
4) Восстановление ангидридов кислот (Линнеман, 1868):



и затем

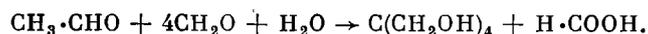


5) Действие азотистой кислоты на первичные амины (Гофман):



В некоторых случаях образуется смесь первичного и вторичного спирта⁴⁸.

6) Действие формальдегида на соединения, содержащие метильную группу и активную метиленовую группу (Толленс, 1891). По этой реакции легко получают многоатомные спирты; так, из ацетальдегида и формальдегида в присутствии гидроокиси кальция получают *пентаэритрит*, или *тетраметилолметан*:



Реакция Толленса оказывается полезной также и для приготовления других соединений, аналогичных пентаэритриту.

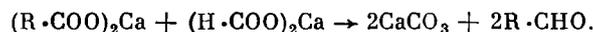
10. АЛЬДЕГИДЫ

Этот важный класс органических соединений обладает большой химической активностью. Наблюдения Фуркруа и Дёберейнера, так же как и исследования Либиха ⁴⁹, которому альдегиды обязаны своим наименованием по способу их образования при окислении спиртов (алкоголей) (альдегид — Alcohol dehydrogenatus), выяснили отношения между альдегидами и спиртами, с одной стороны, и с кислотами — с другой.

С помощью метода окисления спиртов Гофман открыл в 1867 г. простейший альдегид H·CHO, нагревая метиловый спирт в присутствии воздуха с помощью накаливаемой платиновой нити:



Для получения альдегидов большое значение имел также *метод Пириа* (1856) — сухая перегонка смеси кальциевой соли одноосновной кислоты и формиата кальция ⁵⁰:



Аналогичен метод Сабатье и Меля (1912), заключающийся в пропускании смеси паров муравьиной кислоты и какой-либо жирной кислоты над двуокисью титана при 300°.



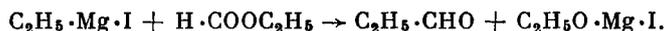
Если R = H, т. е. если использовать только одну муравьиную кислоту, то образуется формальдегид.

Другие методы образования альдегидов таковы:

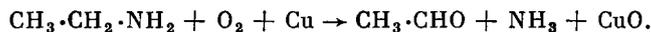
а) Разложение α -оксикислот хлористоводородной или серной кислотой (Эрленмейер, 1868; Блэз, 1904):



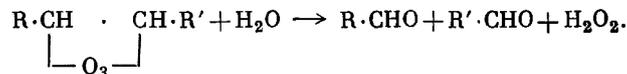
б) Действие эфиров муравьиной кислоты на магниийалкилгалогениды (Чичибабин ⁵¹, Бодру, 1904, Реформатский ⁵², 1906):



в) Окисление первичных аминов кислородом в присутствии воды и меди на холоду (В. Траубе, 1906):



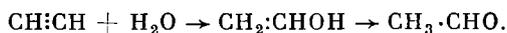
г) Разложение водой озонидов олефиновых соединений (Гарриес, 1903):



д) Действие молекулярного водорода на хлорангидриды кислот в присутствии палладия (Розенмунд, 1918):



Специальный метод синтеза ацетальдегида, который приобрел значение для промышленного производства этого вещества, состоит в присоединении воды к ацетилену в присутствии солей ртути (Кучеров ⁵³, 1881):



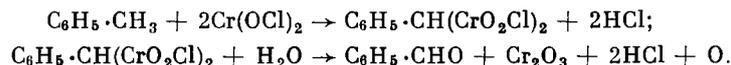
Упомянем еще о следующих синтезах ароматических альдегидов:

1) Действие хлороформа на фенолы в присутствии щелочей (Раймер, Тиман, 1876):



По этой реакции образуется преимущественно *орто*-производное наряду с небольшим количеством *пара*-производного.

2) Действие хлористого хрома на метилбензолы (Этар, 1881):

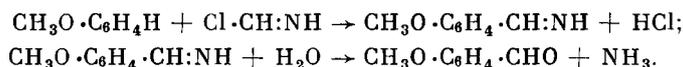


3) Действие окиси углерода и газообразной хлористоводородной кислоты на ароматические углеводороды (особенно на гомологи бензола) в присутствии хлористого или бромистого алюминия или же хлористой меди (Гаттерман, 1897):

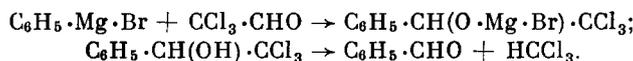


Смесь окиси углерода и хлористоводородной кислоты ведет себя как еще не полученный хлористый формил $H \cdot CO \cdot Cl$.

4) Взаимодействие смеси цианисто- и хлористоводородной кислот (которая реагирует как еще не полученный имидохлорид муравьиной кислоты $Cl \cdot CH : NH$) с ароматическими соединениями и особенно с эфирами фенолов (Гаттерман):



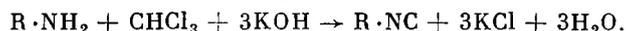
5) Действие хлораля на магнийарилгалогениды и разложение карбонатом натрия продукта конденсации (Савариан, 1908):



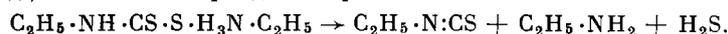
Август Вильгельм Гофман (1818—1892) родился в Гиссене, был учеником Либиха; преподавал сначала в Бонне в качестве приват-доцента, затем в Лондоне (Химический колледж, Горная школа); с 1864 г. преподавал снова в Бонне, а в 1865 г. стал преемником Митчерлиха на его кафедре в Берлинском университете. Способности Гофмана ярко проявляются не только в оригинальных исследованиях, но также в преподавании и в организаторской деятельности. В 1867 г. он основал «Немецкое химическое общество». Его экспериментальные исследования посвящены главным образом азот- и фосфорсодержащим органическим соединениям и алкалоидам. Работы Гофмана по анилину и его производным оказали большое влияние на развитие промышленности искусственных органических красителей в Германии. Гофман написал «Введение в современную химию» и «Воспоминания химика из Берлинского прошлого» (1882)⁵⁴.

В 1849 г. одновременно с Вюрцем Гофман открыл органические основания, получив их нагреванием алкилгалогенидов с аммиаком. Уже в 1843 г., изучая восстановление нитробензола до анилина, осуществленное тремя годами ранее Зининым, выяснил основную природу этого вещества и установил, что кристаллин Унфердорбена, кианол Рунге, анилин Фрише⁵⁵ и бензидам Зинина представляют собой одно и то же вещество.

В 1864 г. независимо от Готье Гофман открыл карбиламины, нагревая смесь первичного амина и хлороформа со спиртовым едким кали:



В 1868 г. Гофман получил *горчичные масла*, действуя тяжелыми металлами (цинк, ртуть и т. д.) на алкил- и арилдитиокарбаты:

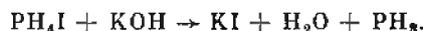


Гофман изучал также изоцианураты (1861—1870) и отношения между циановой, циануровой, гремучей и фульминуровой кислотами (1884), между пиридином и пиперидином.

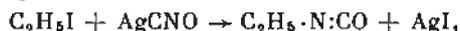


Рафаэле Пириа.

В 1871 г. Гофман описал метод приготовления фосфористого водорода, основанный на разложении иодистого фосфония водой или лучше гидроксидом калия:



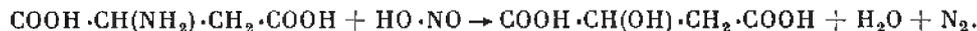
Гофман внес значительный вклад в изучение органических фосфинов и солей фосфония⁵⁶. В сотрудничестве с Кауром (1857) он приготовил действием алкилгалогенидов на цианат серебра алкилизоцианаты:



и получил аллиловый спирт разложением аллилоксалата аммиаком. Гофман изобрел также аппарат для определения плотности паров (1868).

Рафаэле Пириа (1814—1865) родился в Шилле (Калабрия), был профессором химии в университетах сначала в Пизе, затем в Турине. Ввел новые методы синтеза и выполнил классические работы по изучению салицина, популина, тирозина, аспарагиновой кислоты, экстракта барвинка. В 1838 г. Пириа открыл салициловую кислоту.

Кроме метода получения альдегидов, Пириа принадлежит реакция перехода аминокислот в оксикислоты под действием азотистой кислоты (1846); при помощи этой реакции он превратил аспарагиновую кислоту в яблочную:



Интересна также его реакция превращения α -нитронафталина под действием бисульфитов щелочных металлов в α -аминонафталин-сульфаминовую кислоту и в α -аминонафтил-4-сульфокислоту (1851). Пириа применил платинированную пемзу для синтеза серного ангидрида (1855). Он написал «Курс органической химии». Из учеников Пириа упомянем Бертабини, Канницаро и Паоло Тассинари (1829—1909)⁵⁷.

Карл Д. Гарриес (1866—1923), ученик Гофмана и Э. Фишера, был профессором в Киле. Самые важные его экспериментальные исследования посвящены изучению действия озона на ненасыщенные органические соединения и строения натурального каучука. Основательно изучил озониды. Его исследования по каучуку суммированы в книге «Исследования натуральных и искусственных сортов каучука» (1919)⁵⁸.

Фердинанд Тиман (1848—1899), ученик Гофмана, был профессором в Берлине. Ему принадлежат многочисленные исследования душистых веществ (ионо-

ны, ироны, ванилин), фенолов (эвгенол и изоэвгенол), камфоры, кониферина; изучал амидоксимы (1880). В 1893 г. в сотрудничестве с Крюгером получил ионон (циклизацией псевдоионона) и ирон. Совместно с Гаарманом (1876) получил ванилин окислением хромовой кислотой кониферина и кониферилового спирта и обработкой гваякола хлороформом и едким натром (1876)⁵⁹.

Сотрудником Тимана был химик-технолог Карл Людвиг Раймер (1856—1921). Кроме синтеза ванилина, изучал производные изобутилового спирта и различные органические кислоты⁶⁰.

Александр Леон Этар (1852—1910), профессор Школы промышленной химии в Париже и Пастеровского института, исследовал птомаины, терпены и занимался различными вопросами аналитической химии.

Людвиг Гаттерман (1860—1920), ученик В. Мейера, был профессором в Геттингене, Гейдельберге и Фрейбурге (Баден). Гаттерман выполнил многочисленные исследования по органической химии и ввел разнообразные синтетические методы. Изучал также хлористый азот⁶¹, электролитическое восстановление нитропроизводных и т. д. Гаттерман написал «Практикум для химиков-органиков» (1894), который выдержал много изданий⁶².

11. КЕТОНЫ

Эти соединения проявляющие аналогию с альдегидами, можно рассматривать как оксопроизводные углеводородов (Кекуле, Байер). Получаются они сухой перегонкой солей органических кислот (Либавий, 1595; Глаубер, XVII в; Дюма и Либих, 1832)

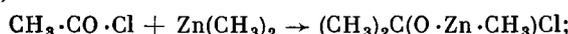


и разложением β-кетокислот (Сересол, 1882)

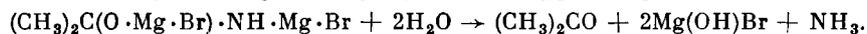
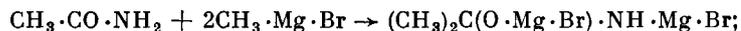
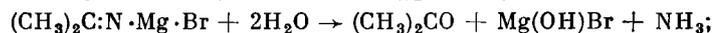
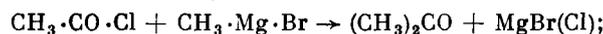


Для синтеза кетонов применяются:

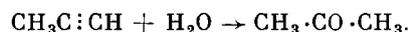
а) Действие хлорангидридов кислот на цинкорганические соединения (А. Фрейнд, 1861):



б) Действие хлорангидридов кислот нитрилов и амидов на магнийорганические соединения (Блэз, 1901):



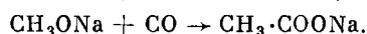
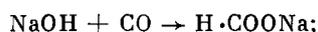
в) Гидратация углеводородов—аналогов ацетилена (Кучеров, 1884):



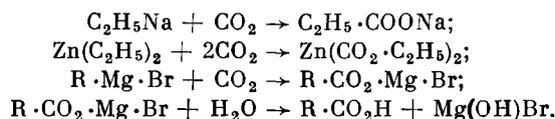
12. КИСЛОТЫ

Методы синтеза органических кислот очень многочисленны. Важнейшие из них следующие:

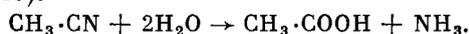
1) Действие окиси углерода на гидраты окисей щелочных металлов и на алкоголяты натрия при температуре около 160° (Бертло, 1855; Гейтлер, 1880):



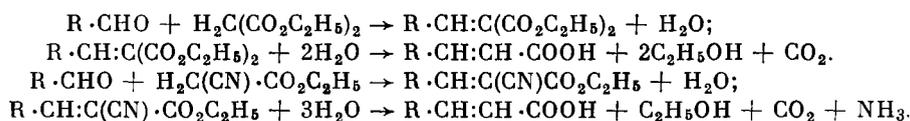
- 2) Действие двуокиси углерода на натрийалкилы (Уанклин, 1858—1868), на цинкдиалкилы (Шмитт, 1890) и на магнийалкилгалогениды (Гриньяр, 1901):



- 3) Омыление нитрилов разбавленными минеральными кислотами (Франк-ланд и Кольбе, 1848):

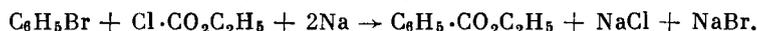


Ранее было упомянуто о синтезе Бертаньини коричной кислоты (стр. 333) и об аналогичном синтезе Перкина (стр. 334). Ненасыщенные кислоты получают конденсацией альдегидов с малоновым эфиром (Коммевос, 1883) или цианоуксусным эфиром (Браун, 1896) и последующим нагреванием со щелочью:

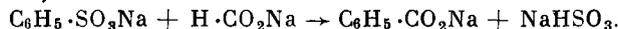


Для ароматических кислот также имеются некоторые специальные способы синтеза. Можно упомянуть о следующих:

- а) Действие металлического натрия на смесь арилбромида и хлорформиата этила в безводном эфире (Вюрц, 1860):



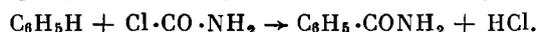
- б) Сплавление щелочных солей сульфокислот с формиатом натрия (В. Мейер, 1870):



- в) Действие фосгена на ароматические углеводороды в присутствии хлористого алюминия (Адор и Фр. Мейер, 1879):



- г) Действие хлорангидрида карбаминной кислоты на ароматические углеводороды в присутствии хлористого алюминия (Гаттерман, 1888):



13. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЕРЫ

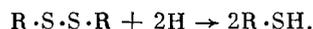
Среди органических производных серы аналогами спиртов являются *меркаптаны* $\text{R}\cdot\text{SH}$. Как спирты относят к типу воды, так и меркаптаны представляют собою производные сероводорода. Меркаптаны были открыты Цейзе в 1833 г. Их получают различными путями, из которых упомянем:

- 1) Действие гидросульфида калия на алкилгалогениды в спиртовом растворе (Реньо, 1840).

- 2) Перегонка спиртов с пентасернистым фосфором (Кекуле, 1854):



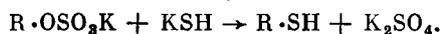
- 3) Восстановление бисульфидов (Фогт, 1861):



- 4) Восстановление алкилроданидов (Гофман, 1868).

- 5) Перегонка смеси щелочной соли алкилсульфокислоты и гидросульфи-

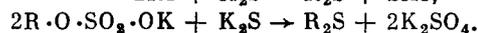
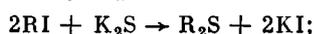
да щелочного металла (Класон, 1887):



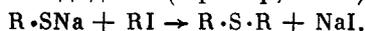
5) Действие ксантата щелочных металлов на соли диазония (Лейкарт, 1890; Буржуа, 1899):



Сульфиды были открыты Кекуле (1854), их получают нагреванием алкилиодидов с сульфидом калия (Хобсон, 1877) или перегонкой щелочных солей сульфокислот с сульфидом щелочных металлов (Класон, 1887):



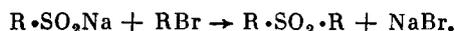
Смешанные сульфиды могут быть получены обработкой щелочных солей меркаптанов алкилиодидами (Крюгер, 1876):



Бисульфиды $R \cdot SS \cdot R$ получают перегонкой щелочных солей сульфокислот с бисульфидом щелочного металла (Цейзе, 1834; Марэн, 1839; Каур, 1847) или нагреванием алкилгалогенидов с бисульфидами щелочных металлов (Мильх, 1886).

Сульфоксиды $R \cdot SO \cdot R$ были получены Зайцевым (1866) окислением сульфидов азотной кислотой.

Сульфоны $R \cdot SO_2 \cdot R$ получены Офеле энергичным окислением сульфидов. По методу Отто (1880) их готовят также действием алкилгалогенидов на натриевые соли сульфокислот.



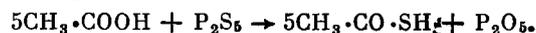
Из производных этой группы нашли применение как снотворное *сульфонал* $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, или *бис-этилсульфодиметилметан*, полученный конденсацией ацетона с этилмеркаптаном и окислением перманганатом образовавшегося меркаптола. *Трионал* $(C_2H_5)(CH_3)C(SO_2C_2H_5)_2$ обладает действием, аналогичным сульфону, и готовится так же, но с применением метилэтилкетона вместо ацетона (Фром, 1889; Бауман и Каст, 1890). *Тетронал*, также применяемый в медицине, был получен исходя из диэтилкетона (Бауман и Каст, 1880).

Евгений Бауман (1846—1896). Профессор университета во Фрейбурге. Кроме органических производных серы, изучал птомаины, фенолы и т. д., а также занимался различными вопросами физиологической химии.

Эмиль Фром (1865—1928). Профессор в Вене. Известен главным образом исследованиями в области органических производных серы.

• • •

Одним из важных сернистых производных является *тиоуксусная кислота* CH_3COSH или CH_3CSOH , полученная Кекуле (1854) действием пятисернистого фосфора на уксусную кислоту



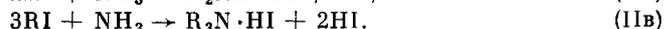
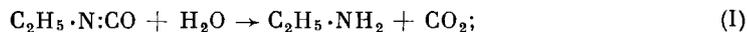
Эта кислота была высоко оценена Таруджи как реактив для осаждения тяжелых металлов в качественном анализе взамен сероводорода^{62а}.

14. АМИНЫ

Алифатические органические основания были получены одновременно (1849) Вюрцем и Гофманом; первый получил их путем обработки органических изоцианатов гидроокисью калия (I), а второй — нагреванием алкилгалогенидов со спиртовым раствором аммиака. По последнему

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИИИЧЕСКИЙ СИИТЕЗ

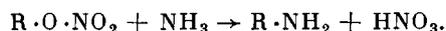
методу, кроме первичных аминов (IIа), получаютя вторичные (IIб) и третичные амины (IIв):



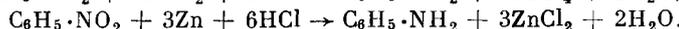
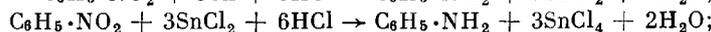
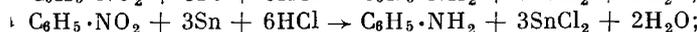
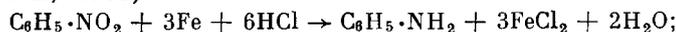
По методу Гофмана образуются также галогениды тетраалкиламмония ($R_3N + RI \rightarrow R_4NI$).

Кроме этих, известны и другие столь же важные методы, например:

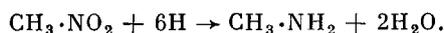
а) Действие спиртового раствора аммиака при 100° на эфиры азотной кислоты (Леа, 1861):



б) Восстановление нитропроизводных: ароматические производные восстанавливаются водородом в момент выделения (железные опилки и соляная или уксусная кислота, Бешан, 1854; олово или хлористое олово и соляная кислота, Руссэн, 1861, цинк и соляная кислота в присутствии спирта, Гофман, 1895):

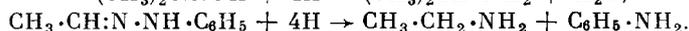
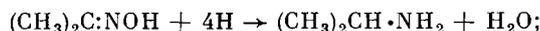


Аналогично реагируют и нитропарафины (В. Мейер, 1874):



В промышленности восстановление нитросоединений производится в паровой фазе молекулярным водородом в присутствии катализаторов (никель, Броше, 1913; медь, Сандеран, 1917; О. У. Браун, 1922).

в) Действие водорода в момент выделения (из амальгамы натрия и уксусной кислоты) на оксимы (Гольдшмидт, 1886) и на фенилгидразоны (Тафель, 1885):

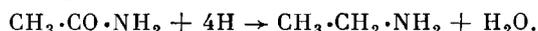


г) Действие водорода в момент выделения на нитрилы (Мендиус, 1862):



Такое же восстановление можно осуществить при помощи молекулярного водорода в присутствии никеля при $180-220^\circ$ (Сабатье и Сандеран, 1905).

д) Действие водорода в момент выделения (из натрия и амилового спирта) на амиды (Гербе, 1899):

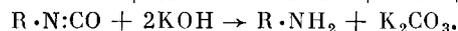
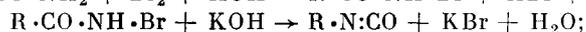
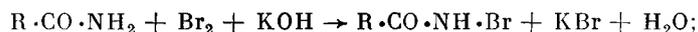


Подобным же образом реагируют тиаомиды с амальгамой алюминия в спирте или эфире (Киндлер, 1923).

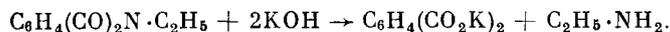
е) Гидролиз изонитрилов в присутствии кислот (Готье, 1866):



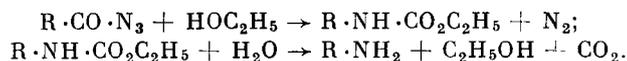
ж) Действие гипобромитов щелочных металлов (из Br_2 и KOH) на амиды (Гофман, 1885):



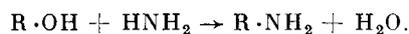
з) Разложение соляной кислотой или гидроокисью калия алкилпроизводных фталимида (Габриель, 1887):



и) Действие спирта, а затем щелочи на ацилазиды (Курциус, 1894):



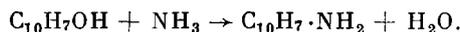
к) Действие аммиака (аммиакат цинка около 250°, Мерц и Газьоровский, 1885; аммиак и окись тория при нагревании, метод Сабатье) на пары спирта:



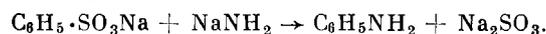
Следует напомнить о некоторых специальных методах для получения ароматических оснований, таких, как метод Гаттермана (1893) — электролитическое восстановление нитросоединений — и метод Зинина (1842) — восстановление нитрогруппы при помощи сульфида аммония в спиртовом растворе:



Метод Мерца и Вейта (1880) — реакция между аммиакатом цинкхлорида и фенолами; этот метод находит применение в технике для приготовления β-нафтиламина:



Метод Якобсона и Винга (1886) — нагревание натриевых солей арилсульфокислот с амидом натрия:



Захария Руссен (1817—1894). Выдающийся французский химик, выполнил оригинальные исследования по азокрасителям и открыл нитросульфиды (известные как *соли Руссена*).

Отто Мендиус. Немецкий химик (умер в 1885 г.), известен главным образом разработкой только что упомянутого метода восстановления нитрилов⁶³.

Гвидо Гольдшмидт (1850—1915). Ученик Байера, был профессором в Праге и Вене, провел многочисленные работы по изучению эллаговой кислоты, полициклических углеводов (хризен, пирен и т. д.), папаверина, скуталлерина и др.⁶⁴

Зигмунд Габриель (1851—1924). Профессор в Берлине, искусный экспериментатор, исследования которого отличались большой точностью. Габриель глубоко изучил производные фталида, индиго, пиперидин, diaзин, хиназолин, ε-аминокапроновую кислоту и аминокетоны⁶⁵.

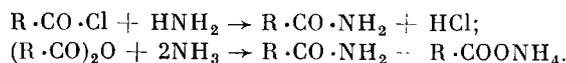
Арман Готье (1837—1920) был профессором Медицинской школы в Париже в качестве преемника Вюрца. Ему принадлежат важные исследования по белкам (протидам⁶⁶), дубильным веществам, различным природным красителям, по усвоению азота растениями и т. д. Вместе с Селми его следует считать одним из пионеров в изучении птомаинов. Готье написал «Курс химии», «Лекции по химии», «Химия живой клетки»⁶⁷.

15. АМИДЫ, АМИДИНЫ И ИМИДОЭФИРЫ

Амиды $R \cdot CO \cdot NH_2$ известны давно; Дюма (1830) получил их нагреванием аммониевых солей жирных кислот:

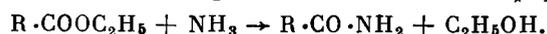


Либих и Вёлер (1832) — действием аммиака на хлорангидриды и ангидриды кислот:

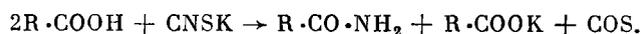


ХИМ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

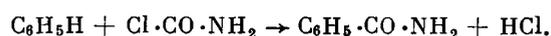
Либих (1834) — действием спиртового аммиака на эфиры кислот:



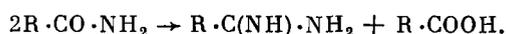
Лете (1872) для получения амидов жирных кислот перегонял жирные кислоты с роданистым калием:



Гаттерман (1888) получал амиды ароматических кислот конденсацией хлорангидрида карбаминовой кислоты с углеводородами в присутствии хлористого алюминия:



Амидины $R \cdot C(NH) \cdot NH_2$ были получены Штреккером (1857) путем нагревания амидов в токе хлористоводородной кислоты:



Пиннер (1883) получил их действием аммиака на хлористые соли имидоэфиров:



Если вместо аммиака применяют первичные и вторичные основания, то образуются алкильные производные амидинов.

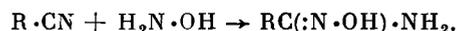
Ароматические амидины были получены Бернтсеном (1876) нагреванием нитрилов с хлористым аммонием:



Имидоэфиры $R \cdot C(NH)OR'$ были приготовлены Пиннером (1883) действием газообразной хлористоводородной кислоты на эквимолекулярные количества нитрила и спирта в безводном эфире:



Амидооксиды $RC(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ были приготовлены Лоссенем (1868) присоединением гидроксиламина к нитрилам:



Адольф Штреккер (1822—1871), ученик Либиха, профессор в Христиани, Тюбингене и Вюрцбурге. Ему принадлежат важные исследования аминокислот, мочевины, галловой кислоты и различных природных органических веществ. Написал «Учебник химии» (1851), получивший широкое распространение⁶⁸.

Вильгельм Лоссен (1838—1906) был профессором в Гейдельберге и Кенигсберге⁶⁹. Он известен исследованиями алкалоидов (атропин, кокаин), кроме того, его заслугой является открытие гидроксиламина (1865), который он получил в виде хлоргидрата, восстанавливая этилнитрат оловом и соляной кислотой:



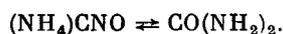
Адольф Пиннер (1842—1909) был профессором в Берлине⁷⁰. Кроме открытия имидоэфиров, известен многочисленными другими исследованиями (конденсация ацетона, пилокарпин и др.). Его перу принадлежит интересная монография «Имидоэфиры и их производные» (1892), где собраны результаты работ, посвященные этому важному классу органических соединений.

Август Бернтсен (1855—1931), ученик Кекуле, был профессором в Гейдельберге, затем оставил преподавание (1887), возглавив исследовательскую лабораторию Баденской анилиново-содовой фабрики, генеральным директором которой он стал в 1906 г. В 1918 г. Бернтсен перенес свою научную деятельность в Гейдельберг, провел важные исследования синтетических органических красителей, гидросульфитов и других веществ. Бернтсен написал «Учебник органической химии», получивший широкое распространение⁷¹.

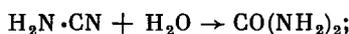
16. МОЧЕВИНА, УРЕТАНЫ, ГРУППА ПУРИНОВ

Азотсодержащие органические вещества, даже не считая аминов, очень многочисленны, и их изучение привело к разработке важных синтетических методов. Самый беглый обзор этих методов занял бы слишком много места, и поэтому мы остановимся лишь на основных синтезах.

Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, представляющая собой диамид угольной кислоты (карбамид), была открыта в 1773 г. И. М. Руэлем в моче человека; ее химический состав был установлен в 1824 г. Праутом, а первый ее синтез осуществлен Вёлером (1828) путем изомеризации цианата аммония при нагревании ⁷²:



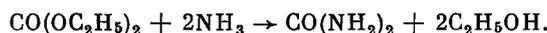
В 1851 г. мочевины получили Клоэз и Канниццаро гидратацией циан-амида в присутствии минеральных кислот:



в 1856 г. — Реньо и Натансон ⁷³ действием аммиака на фосген:



и в том же 1856 г. — Натансон нагреванием алкилкарбонатов с аммиаком:

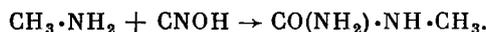


В 1882 г. Микстер получил мочевины, пропуская смесь угольного ангидрида и аммиака через нагретую докрасна трубку:



Последний метод принят в современной промышленности ⁷⁴.

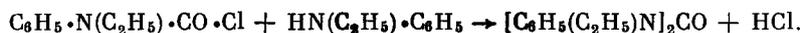
Алкильные производные мочевины (*уреины*) приготавливаются обработкой хлоридов или сульфатов первичных оснований цианатом калия (Вюрц, 1850):



Различные ароматические уреины легко получают по методу Гоффмана (1848) из фосгена и анилина [и его гомологов]. *Несимметричная дифенил-мочевина* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, применяемая как стабилизатор бездымного пороха, приготавливается нагреванием хлорангидрида дифенилкарбамино-вой кислоты со спиртовым раствором аммиака (Михлер, 1875):

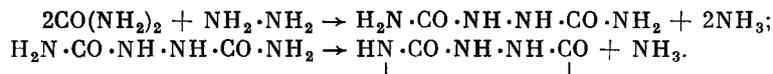


Симм. диэтилдифенилмочевина $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ была также получена Михлером (1876) нагреванием при 130° этиланилина с хлорангидридом этилфенилкарбаминовой кислоты

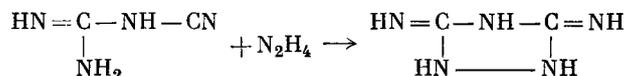


Ныне это соединение приготавливают из этиланилина и фосгена. Его используют как желатинизатор и стабилизатор бездымного пороха.

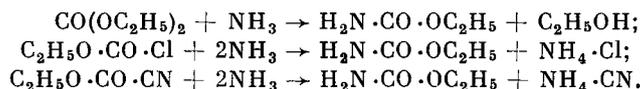
При нагревании мочевины с гидразином получают диамид гидразин-угольной кислоты, который, теряя аммиак, дает *уразол* (Пеллиццарри, 1894), или 3,5-диокси-1,2,4-триазол



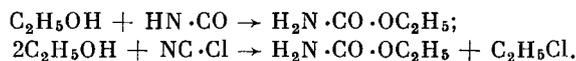
Нагревая дициандиамид с гидратом гидразина при 70° Пеллицарри получил димид уразола, или *гуаназол*



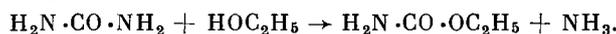
Уретаны $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{COOR}$ (R — алкильный радикал) были получены при действии аммиака на эфиры угольной, хлоругольной и цианугольной кислот (Дюма, 1832; Каур, 1845; Натансон, 1855):



Либих и Вёлер (1845) и Вюрц (1850) получали уретаны при взаимодействии спиртов с циановой кислотой и хлорцианом:



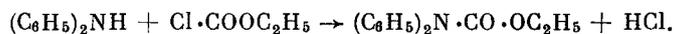
Уретаны готовят также нагреванием мочевины со спиртами (Бунте, 1869; Гофман, 1870):



Фенилуретан $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ был получен Вильмом и Вишином (1868) взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты с анилином:



Дифенилуретан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ — Мерцем и Вейтом (1872) действием того же эфира на дифениламин



Цианамид $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ (амид циановой кислоты) был получен Клоэзом и Канниццаро (1851) действием аммиака на хлористый циан:



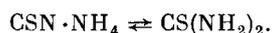
Кальциевое производное цианамида $\text{NC} \cdot \text{NCa}$, известное как *цианамид кальция*, готовится в промышленности действием азота на неочищенный карбид кальция при 900—1000° (Ф. Роте, 1898):



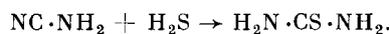
Цианамид кальция был получен в 1878 г. Г. Мейером нагреванием неочищенного мелама с негашеной известью; в 1894 г. Муассан не обнаружил никакой реакции между чистым и сухим азотом и чистым карбидом кальция.

Близки мочеvine многие другие азотсодержащие вещества, такие, как тиомочевина, гуанидин и некоторые продукты разложения мочевины (парабановая, оксалуровая, барбитуровая кислоты).

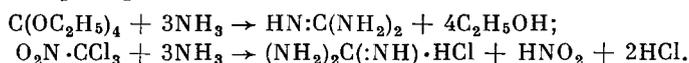
Тиомочевина $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ получена методом, подобным методу Вёлера для мочевины — нагреванием при 180° роданистого аммония (Рейнольдс, 1868):



Бауман получил ее (1873—1875) действием сероводорода на эфирный раствор цианамида:



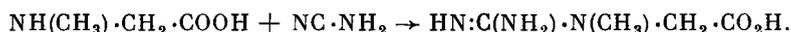
Гуанидин $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$ был получен в 1861 г. Штреккером из гуанина гуано. В 1866 г. Гофман получил гуанидин действием увлажненного аммиака на ортоугольный эфир при 150° и действием спиртового аммиака на хлорпикрин:



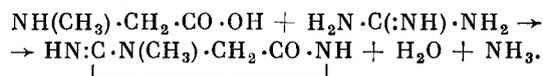
Эрленмейер (1868) получил гуанидин действием хлористого аммония на цианамид при 100° в присутствии спирта:



Из производных гуанидина важен *креатин* $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, открытый в 1835 г. Шевре́лем в мясе и синтезированный Фольгардом (1868) — нагреванием при 100° саркозина с цианамидом:



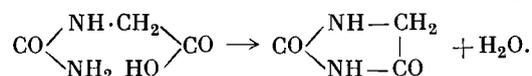
В близком отношении к креатину находится *креатинин* $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_3$, открытый в 1847 г. Либихом в моче человека (а также как составная часть мяса). Синтетически креатинин был получен Горбачевским (1885) нагреванием при $140\text{--}160^\circ$ карбоната гуанидина с саркозином:



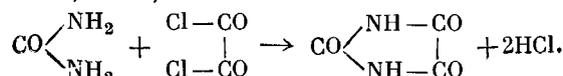
При нагревании (120°) мочевины с гликоколом образуется *гидантоиновая кислота*



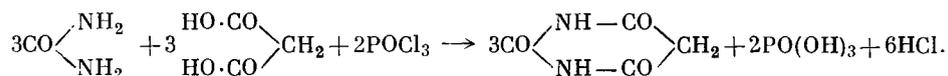
которая при дальнейшем нагревании, теряя воду, переходит в циклический уреид гликолевой кислоты, или *гидантоин* (Байер, 1861):



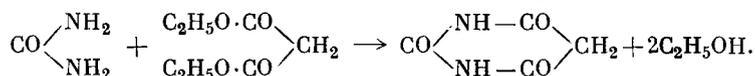
Парабановая кислота, или оксалилмочевина, была получена Либихом и Вёлером (1838) окислением мочевой кислоты в кислой среде; синтетически она приготовлена действием хлорангидрида щавелевой кислоты на мочеви́ну (Симонсен, 1904):



Барбитуровая кислота, или *малонилмочевина*, полученная в 1864 г. Байером при восстановлении ее дибромпроизводного, была приготовлена синтетически Гримо (1879) — нагреванием эквимолекулярных количеств малоновой кислоты и мочевины с хлорокисью фосфора при 100° .



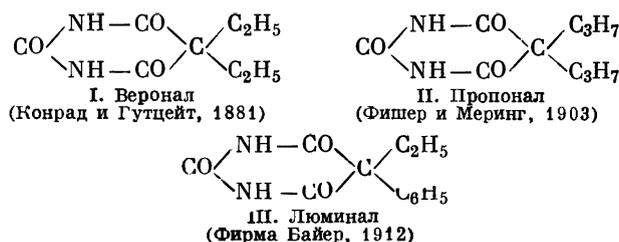
Тафель и Майкел (1887) получили это соединение также синтетически конденсацией мочевины с натриймалоновым эфиром в абсолютном спирте



Многие производные барбитуровой кислоты важны вследствие их связи с пуриновыми соединениями, а некоторые благодаря их снотвор-

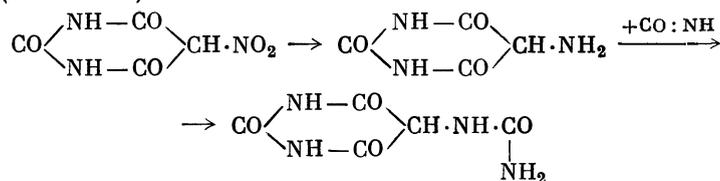
ХИМ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

ному действию. Из последних следует упомянуть *веронал*, или диэтил-малонилмочевину (I), *пропонал*, или дипропилмалонилмочевину (II), и *люминал*, или фенилэтилмалонилмочевину (III):

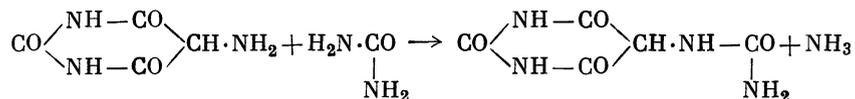


Они готовятся из замещенных малоновых эфиров и мочевины в присутствии этилата натрия аналогично синтезу Тафеля и Майкела.

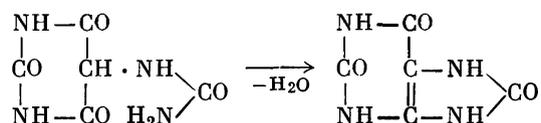
При обработке барбитуровой кислоты дымящей азотной кислотой образуется *5-нитробарбитуровая кислота* (Байер, 1861), которая при восстановлении дает *5-аминобарбитуровую кислоту*, или *урамил* (Байер); урамил был получен Праутом (1818) разложением мурексида кислотами. Праут назвал его пурпуровой кислотой. Действуя цианатом калия на аминобарбитуровую кислоту, получают *псевдомочевую кислоту* (Шлипер и Байер, 1863; Байер, 1869), которая может быть переведена в мочевую кислоту (см. ниже):



Гримо (1870) получил псевдомочевую кислоту нагреванием при 180° аминобарбитуровой кислоты с мочевиной:

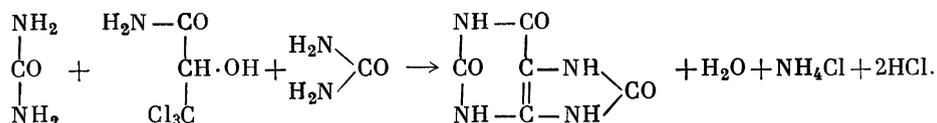


Главное соединение пуриновой группы, *мочевая кислота* C₅H₄O₃N₄ (Шееле, 1776), получено синтетически Э. Фишером и Ахом (1895) из псевдомочевой кислоты нагреванием с безводной щавелевой кислотой:

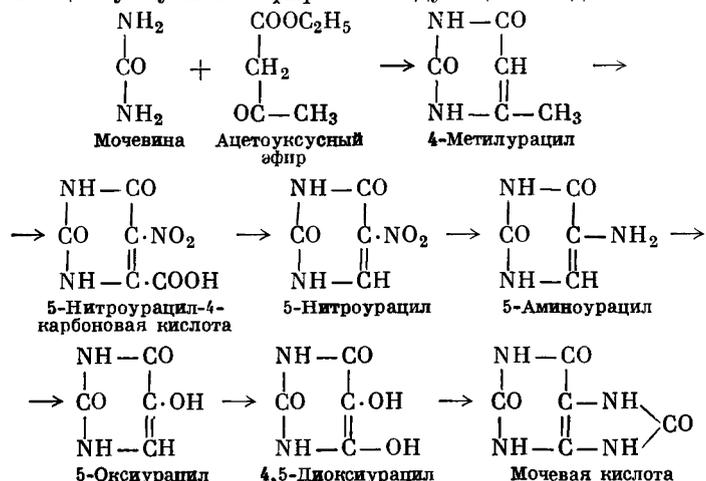


Это самый простой синтез мочевой кислоты и в то же время полный синтез, потому что псевдомочевую кислоту можно получить из элементов.

Еще до синтеза Фишера и Аха мочевую кислоту получил Горбачевский (1882), сплавляя гликоколь с мочевиной, и позднее (1887), сплавляя амид трихлормолочной кислоты с мочевиной:

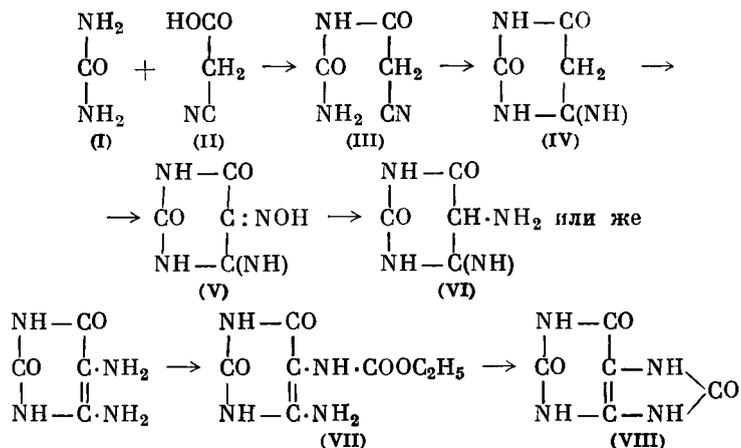


В 1888 г. Беренд и Розен осуществили синтез мочевой кислоты из мочевины и ацетоуксусного эфира в следующие стадии:



В 1900 г. В. Траубе провел очень тонкий синтез мочевой кислоты из мочевины (I) и цианоуксусного эфира (II).

В качестве первого продукта конденсации образуется цианацетилмочевина (III), которая с щелочью дает 4-амино-2,5-диоксипиридин (IV); последний через изонитрозопроизводное (V) переходит в 4,5-диамино-2,6-диоксипиридин (VI), переводимый конденсацией с хлоругольным эфиром в уретан 4,5-диамино-2,6-диоксипиридина (VII), а его натриевая соль, теряя воду, дает мочевую кислоту (VIII):



Согласно Фишеру, вещества, родственные мочевой кислоте, следует рассматривать как производные пурина, который был получен тем же Фишером (1898), но который не встречается в природе. Фишер открыл ряд реакций, которые делают возможным превращение одних пуриновых соединений в другие, и поэтому факт полного синтеза такого важного соединения этого ряда, как мочевая кислота, позволяет говорить не только о возможности синтетического получения других членов этого ряда, но и об отсутствии затруднений в синтетическом переходе к ним от тел неорганической природы.

Метод синтеза пурина Траубе также очень показателен в этом отношении.

Мишель Эжен Шеврель (1786—1889), выдающийся французский химик, был профессором в Париже, управляющим красильным производством и преподавателем прикладной химии в красильно-гобеленовой фабрике. Шеврель — основатель химии жиров. Его сочинение «Химические исследования жиров животного происхождения» (1823) — первый научный вклад в эту область — сохранило лишь историческое значение. Шеврель изучал также различные красители и занимался процессом крашения как с теоретической, так и с практической стороны. Ему принадлежит первая попытка рациональной классификации цветов: система Шевреля состоит из 72-цветного образца со столькими же гаммами из 20 оттенков каждая⁷⁶. Кроме того, Шеврель опубликовал несколько монографий по цветоведению и по истории познания материи от греков до Лавуазье.

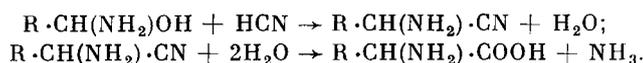
Вильгельм Михлер (1846—1889), ученик В. Мейера, был профессором промышленной химии в Рио-де-Жанейро. Его самые важные исследования посвящены производным мочевины. При изучении реакции между фосгеном и ароматическими аминами получил из фосгена и диметиланилина кетон $\text{CO}[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, который носит его имя⁷⁷.

Роберт Беренд (1856—1926) был профессором органической химии в Ганноверском политехникуме, работал по химии урацила и производных мочевины⁷⁸. Совместно со своим учеником Розеном осуществил синтез мочевой кислоты.

Гвидо Пеллицари (1858—1938), ученик Гуго Шиффа, был профессором в университетах Катании, Генуи и Флоренции. Ему принадлежат многочисленные исследования производных гуанидина (нитро- и аминогуанидин). В 1894 г., нагревая мочевины с гидразином, открыл *уразол*⁷⁹. Его работы в этом направлении изданы под названием «Исследования гуанидина».

17. АМИНОКИСЛОТЫ

Вещества этой важной группы, участвующие в образовании молекул белков, могут быть получены общими методами (например действием аммиака на галогенпроизводные кислот, восстановлением нитрилов водородом в момент выделения, омылением нитрилов с аминогруппой в α -положении и т. д.)^{79a}. Один из общих синтетических методов основан на реакции между альдегидаммиаками и синильной кислотой (Лимприхт, 1897):



Можно осуществить полный синтез почти всех аминокислот, поскольку общие реакции образования, особенно введение аминогрупп в галогенпроизводные кислот, хорошо разработаны и доступны.

Вышеуказанным синтетическим методом Лимприхт получил *d,l*-лейцин $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ (из изовалерьянового альдегидаммиака и синильной кислоты).

Метильное производное гликокола, *саркозин* $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, или метиламиноуксусная кислота, выделенное в 1848 г. Либихом из креатина, было синтезировано Фольгардом (1862) действием метиламина на хлорацетонитрил.

Генрих Лимприхт (1827—1909), ученик Вёлера, был профессором в Грейфсвальде, открыл фуран (1870), перегоняя бариевую соль пироксизево́й кислоты с натровой известью:



Лимприхт изучал также циклические и гетероциклические соединения⁸⁰. Им написан «Учебник органической химии» (1862).

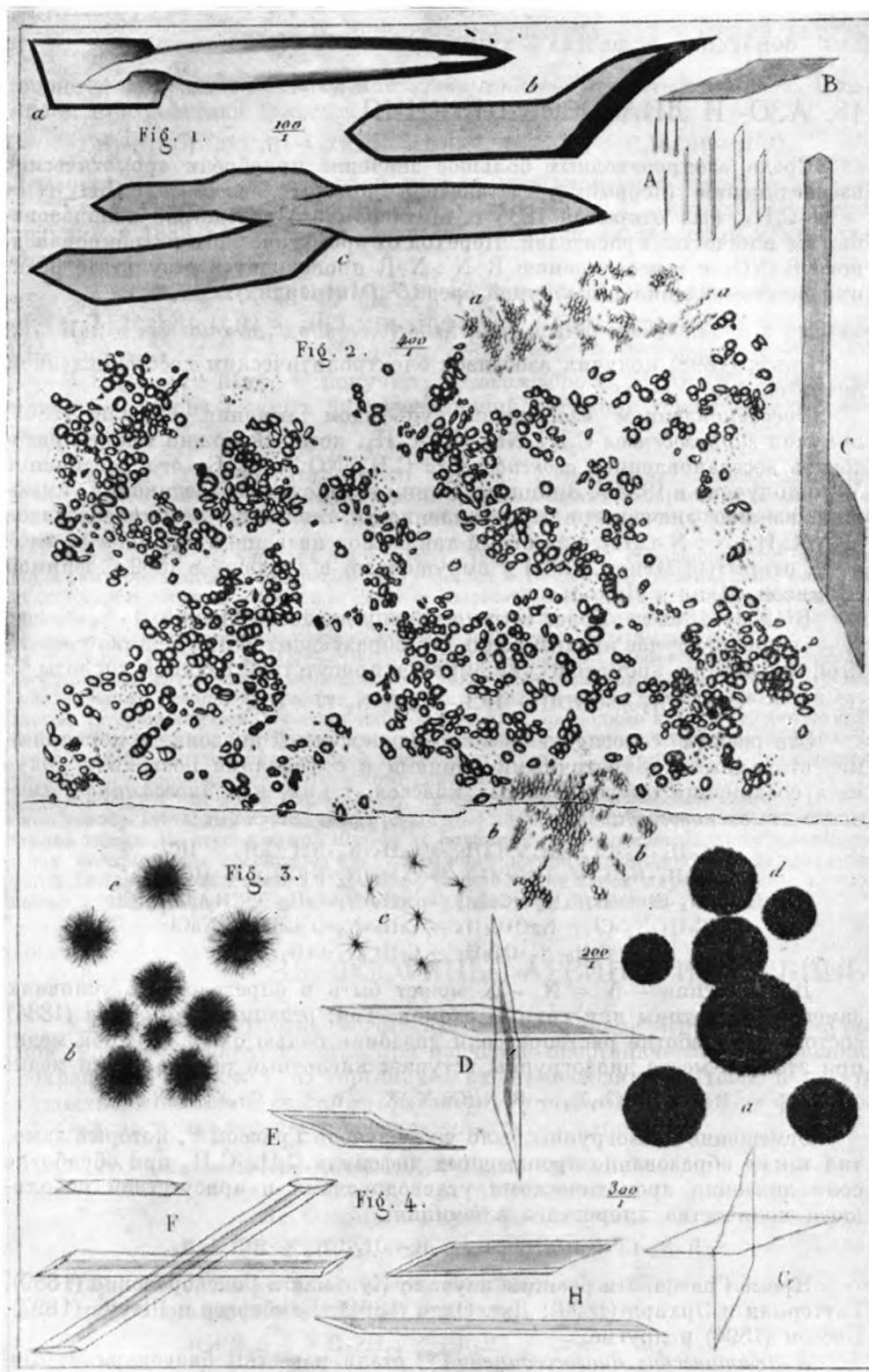


Рисунок из «Курса аналитической и физиологической химии» Робэна и Вердейя (Париж, 1853). На фиг. 1 вид под микроскопом мочевой кислоты, на фиг. 2 и 3 — урата натрия, на фиг. 4 и A, B, C — кислоты и соли, содержащейся в моче собаки.

18. АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Среди азопроизводных большое значение приобрели ароматические азосоединения (первый представитель которых, *азобензол* $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, был открыт в 1835 г. Митчерлихом) вследствие использования их в качестве красителей. Переход от ароматического нитропроизводного $R \cdot NO_2$ к азосоединению $R \cdot N : N \cdot R$ происходит в результате реакции восстановления в щелочной среде ⁸¹ (Митчерлих):



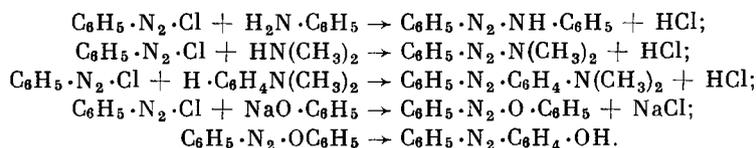
Эльбс (1898) получил азобензол электролитическим восстановлением нитробензола.

Восстановлением азобензола сульфидом аммония Гофман (1863) получил *гидразобензол* $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, который можно также приготовить восстановлением *азоксибензола* $C_6H_5 \cdot NO : N \cdot C_6H_5$; это соединение было получено в 1853 г. Зининым. Одним из многих азосоединений, имеющих важное значение в промышленности, является *p*-аминоазобензол $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, известный также под названием *анилиновый желтый*, открытый Меном (1861) и выпущенный в продажу в 1869 г. фирмой «Симпсон, Манл и Никольсон».

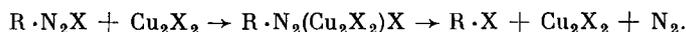
В 1858—1862 гг. Грисс открыл группу diaзосоединений $R \cdot N_2 \cdot X$ (где X — в общем случае кислый радикал), образующихся при действии азотистой кислоты на ароматические амины в присутствии соляной кислоты ⁸²:



Эта реакция с последующим *сочетанием* солей diaзония с первичными, вторичными и третичными аминами и с фенолами позволила получать соединения других важных классов, таких, как *диазоамино-*, *аминоазо-* и *оксиазосоединения*.



Dиазогруппа $-N = N - X$ может быть в определенных условиях замещена на атомы или группы атомов. Так, *реакция Зандмейера* (1884) состоит в обработке раствора соли diaзония солью одновалентной меди; при этом на место diaзогруппы вступает кислотный радикал соли меди:



Замещение diaзогруппы было уже изучено Гриссом ⁸³, который заметил также образование производных дифенила $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ при обработке соли diaзония ароматическими углеводородами в присутствии небольшого количества хлористого алюминия:



Кроме Грисса, эти реакции изучали Кульман и Гонсьоровский (1889), Гаттерман и Эрхард (1890), Дж. Оддо (1891), Бамбергер и Шторх (1893), Бессон (1894) и другие.

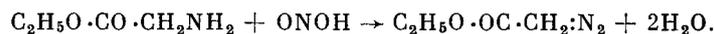
Алифатические diaзосоединения ⁸⁴ стали известны благодаря Э. Фишеру (1878); он получил калиевую соль diaзоэтансульфокислоты $C_2H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$. Одним из самых важных производных этой группы

является *диазометан* CH_2N_2 , или *азидометилен*, открытый в 1894 г. Пехманом при действии едкого кали на нитрозометилуретан:



Диазометан представляет собой ценное метилирующее средство.

Также важен *диазоуксусный эфир* $\text{N}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, который Курциус получил в 1883 г., действуя азотистой кислотой на этиловый эфир гликокола:



Как и диазометан, диазоуксусный эфир нашел применение в различных синтезах.

В 1881 г. Р. Шифф⁸⁵ получил *диазокамфору* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N}_2$, представляющую одно из важных диазосоединений в группе терпеновых производных.

Петер Грисс (1829—1888) открыл ароматические диазосоединения и поэтому его считают основоположником промышленности азокрасителей. Он занимался техническими проблемами и был управляющим пивоварни Олсона в Бертоне (Англия)⁸⁶.

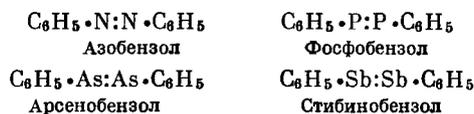
Траугот Зандмейер (1854—1922). Его по справедливости считают пионером промышленности красителей. Родился в Веттингене (Швейцария), получил подготовку в школе В. Мейера и Ганча в Цюрихе, затем перешел в промышленность красителей, в фирму Гейги в Базеле, заняв в ней пост одного из директоров. Исследования по диазосоединениям принесли Зандмейеру мировую известность⁸⁷.

Ганс Пехман (1850—1902), ученик Байера, был профессором в Тюбингене. Ему принадлежат оригинальные исследования в области химического синтеза. Кроме значительного вклада, внесенного им в химию алифатических диазосоединений и азотистых гетероциклических соединений, он изучал производные кумарина, дафнетина, умбеллиферона и т. д., число которых он увеличил благодаря применению формилуксусного эфира, ацетондикарбоновой кислоты и других. С открытием им диазометана увеличились возможности химического синтеза⁸⁸.

Роберт Шифф (1854—1919), профессор фармацевтической химии в Пизанском университете; ему принадлежат различные исследования по органической и физической химии. Из исследований Шиффа по органической химии необходимо упомянуть о тех, которые были посвящены продуктам конденсации альдегидов с аммиаком, гетероциклическим соединениям и т. д. Шифф изучал также молекулярные объемы и отношения между капиллярными явлениями и химическим строением.

19. ФОСФИНЫ, АРСИНЫ И СТИБИНЫ

Химическая аналогия между азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой, которая обнаруживается при изучении неорганических соединений, сохраняется также в их органических производных. Чтобы показать существование такой аналогии, достаточно привести следующие формулы азобензола и аналогичных соединений других элементов:



Первичные, вторичные и третичные амины, так же как и соли аммония, имеют аналогов в фосфинах и в солях фосфония:

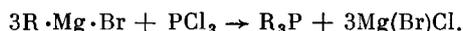


Благодаря работам Тенара, Каура и систематическим исследованиям Гофмана⁸⁹ и Михаэлиса⁹⁰ было выяснено химическое поведение этих

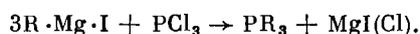
органических производных, содержащих как алкильные, так и ароматические радикалы. Третичные фосфины, более устойчивые, чем первичные и вторичные, были впервые приготовлены по методу Гофмана (1855), который состоит в воздействии треххлористым фосфором на цинкалкилы:



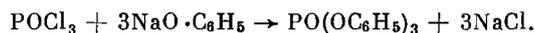
В более позднее время Гибберт (1906) заменил цинкалкилы реактивом Гриньяра, гораздо более удобным и более доступным:



Первоначальный метод приготовления соединений фосфония нагреванием красного фосфора с алкилиодидами (Гофман, 1873) и нагреванием алкилиодидов с фосфидом ртути (Партель и ван Хаарен, 1900) также уступил место более изящному методу синтеза, заключающемуся в действии галогенидов фосфора на магнийорганические соединения (Аугер и Билли, 1904):

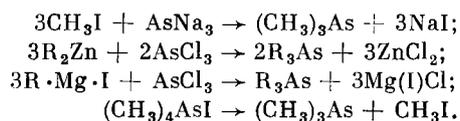


Фосфорилирование, включая также превращение фенолов в фосфорнокислые эфиры⁹¹, происходит при действии галогенидов фосфора на фенолы:

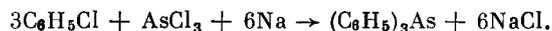


Оно приобрело особое значение для разъяснения самых разнообразных ферментативных процессов и самого процесса фотосинтеза (А. Тодд, М. Кэлвин)^{91а}.

Органические арсины также подтвердили существование химической аналогии между четырьмя элементами группы азота; самые устойчивые из арсинов — третичные. Они готовятся действием алкилиодидов на арсенид натрия (Каур и Риш, 1854), треххлористого мышьяка на цинкалкилы (Гофман, 1855), треххлористого мышьяка на металлоорганические соединения (Гибберт, 1906) и перегонкой иодистых солей тетраалкиларсония (Каур, 1862):

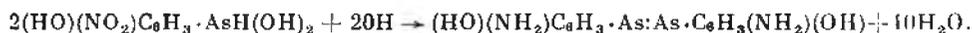


Михаэлис и Резе (1882) получили ароматические арсины действием металлического натрия на смесь арилгалогенидов и треххлористого мышьяка:

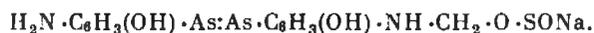


Исследования Бунзена (1843) над алкарсином Каде (1760) открыли путь к изучению какодиловой кислоты, окиси какодила и прочих производных какодила. В близком отношении к арсенобензолу (полученному в 1873 г. Михаэлисом и Шутте) находится 3,3'-диамино-4,4'-диоксисарсенобензол $(\text{HO})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})$ или основание *сальварсана* (в виде дихлоргидрата и под названием «препарат 606» он был введен в терапию Эрлихом как средство для лечения сифилиса). Полученный Бенда (1911) и Эрлихом и Бертгейном (1912) сальварсан оказал реальную помощь в борьбе с этой болезнью. Сальварсан готовится восстановлением *пара*-окси-*мета*-нитрофениларсиновой кислоты тиосуль-

фатом в щелочной среде:



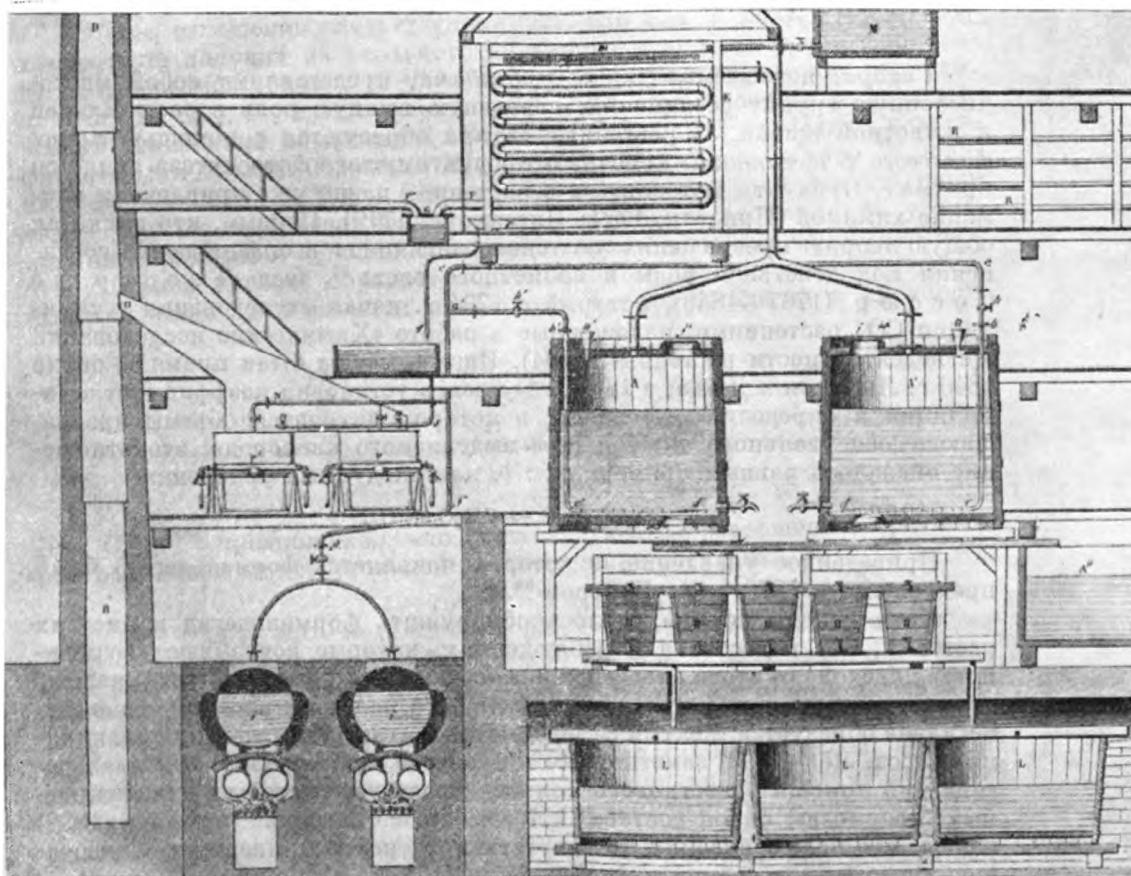
Более приемлем по своему действию на организм другой медикамент, вытеснивший сальварсан. Это неосальварсан, или «препарат 914», который химически соответствует *натриевой соли монометансульфината парадиокси-мета-диаминоарсенобензола*



Он готовится обработкой основания сальварсана бисульфитным производным формальдегида⁹².

Среди органических производных сурьмы отсутствуют первичные и вторичные стибины вследствие их неустойчивости в обычных условиях. Третичные стибины R_3Sb изучены благодаря работам Лёвиха (1850), Ландольта (1852), Гофмана (1857), П. Пфейфера (1904), Аугера и Билли (1904) и других. Способы получения этих соединений аналогичны методам

Оборудование для приготовления сиропа и сахара из крахмала. Рисунок из «Очерка промышленной химии» Пайена (Париж, 1851).



получения арсинов. Некоторые органические производные сурьмы были введены в медицину как спириллициды и вследствие их действия на различные формы трипаносом⁹³.

Карл Якоб Лёвях (1803—1890), ученик Л. Гмелина и Митчерлиха, был профессором в Цюрихе и Бреславле. Его исследования относятся к органическим соединениям сурьмы, брома, органическим соединениям серы и др.⁹⁴ Он написал «Бром и его химическое поведение» (1829) и «Учебник химии» (1832, 2-е изд., в 1846 г.).

Ганс Генрих Ландольт (1831—1910) был профессором в Бонне и Берлине. Кроме работ по изучению органических производных сурьмы и мышьяка, известность ему принесли многочисленные определения показателей преломления и оптической активности органических веществ в зависимости от их химического строения. Ландольт экспериментально доказал справедливость принципа сохранения массы при химических превращениях⁹⁵.

Август Михаэлис (1847—1916), профессор в Ростоке, выполнил многочисленные исследования органических производных фосфора и мышьяка, изучал гидроксилламин и гидразин.

Пауль Эрлих (1854—1915) своими важными открытиями в области фармакологии наряду с Пастером облагодетельствовал человечество. Особенно развернул свою экспериментальную деятельность Эрлих во Франкфурте-на-Майне. Обладая широкими взглядами и глубокими познаниями в физиопатологии, Эрлих смог разработать теорию «боковых цепей», ввел в терапию сальварсан, метиленовую синьку и открыл диазореакцию, носящую его имя⁹⁶.

20. САХАРА

Сахара, называемые также *углеводами*, представляют собой многочисленную группу соединений, играющую важную роль в растительной и животной жизни. В растениях сахара образуются с помощью *хлорофиллового фотосинтеза*: конечным продуктом этого фотосинтеза является крахмал. Продукты фотосинтеза в растениях давно уже привлекали внимание химиков (Пристли, 1771; Ингенхоус, 1779). Первым, кто высказал общую теорию превращения угольного ангидрида в органические соединения под действием воды и солнечного света⁹⁷, был Теодор де Соссюр (1767—1845), который с 1794 г. начал исследования ассимиляции CO₂ растениями, изложенные в работе «Химические исследования жизнедеятельности растений» (1804). Идеи Соссюра были приняты около 1840 г. Либихом и Дюма; в 1864 г. Буссенго установил коэффициент ассимиляции и определил отношение, в котором находятся объемы превращающегося угольного ангидрида и выделяемого кислорода; это отношение оказалось равным примерно 1 : 1, как следует из уравнения



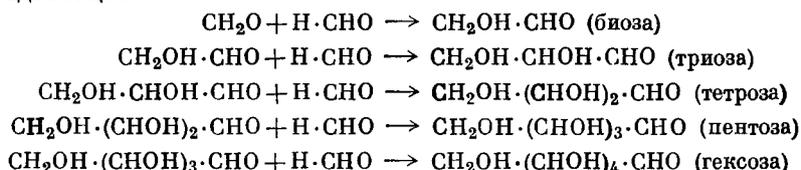
Приведенное уравнение, в котором появляется формальдегид, было предложено в 1870 г. А. Байером⁹⁸.

Хотя до сих пор не удалось обнаружить формальдегид в листьях растений, нет недостатка в наблюдениях, которые доказывают возможность перехода от этого альдегида к гексозам. Так, Бутлеров (1861) нашел, что при прибавлении на холоду известкового молока к раствору триокси-метилена образуется желтый сироп («метиленитан»), обладающий реакциями гексоз. Лёв (1882) заметил, что в процессе полимеризации формальдегида при помощи известкового молока образуется густой неферментируемый («формоза») сироп состава C₆H₁₂O₆; он же несколько позднее (1889) нашел, что полимеризация в присутствии магнезии приводит к образованию «метозы», способной к ферментации.

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

В продуктах конденсации по Бутлерову и Лёву Э. Фишер обнаружил присутствие *d,l*-фруктозы («акрозы»), которую получил синтетически из формальдегида и глицеринового альдегида в присутствии щелочи (Фишер и Тафель, 1887; Джексон, 1900); впоследствии В. Кюстер и Ф. Шодер (1924) обнаружили там же еще сорбозу.

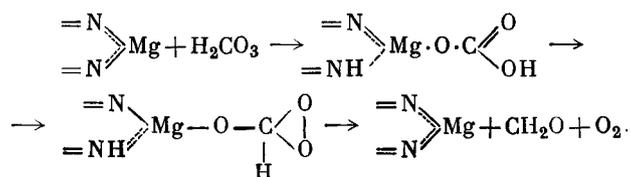
Переход от формальдегида к гексозам (а затем к полисахаридам, таким, как крахмал и целлюлоза) можно представить как реакцию альдольной конденсации:



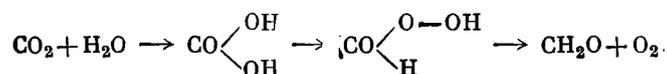
Принимая, что в процессе фотосинтеза возникает в первую стадию формальдегид, можно построить различные гипотезы относительно реакций, которые проходят под действием света и в присутствии хлорофилла (катализатор). Ушер и Дж. Х. Пристли⁹⁹ предположили, что наряду с формальдегидом образуется и перекись водорода, согласно уравнению



В этом отношении следует упомянуть, что Бах¹⁰⁰ даже в отсутствие хлорофилла получил из угольного ангидрида и ацетата урана формальдегид и перекись урана; Лёб¹⁰¹, применяя тихие электрические разряды, получил из CO_2 , H_2 и H_2O формальдегид и продукт конденсации, содержащий гликолевый альдегид; Д. Бергло и Годешон¹⁰², действуя ультрафиолетовыми лучами, получили CH_2O из CO и H_2 ; Мур и Вебстер¹⁰³ получили формальдегид из H_2O и CO_2 на солнечном свете в присутствии гидрокиси урана или железа. Тщательное исследование ассимиляции угольного ангидрида было выполнено Вильштеттером¹⁰⁴, высказавшим гипотезу, что угольная кислота образует с хлорофиллом продукт присоединения, который затем расщепляется в пигменте на формальдегид и кислород:



Дж. Оддо¹⁰⁵ предположил, что идет следующее превращение, при котором возникает изомер угольной кислоты типа перекисей:



При помощи реакции альдольной конденсации можно перейти от формальдегида к простым сахарам и полисахаридам. Важные синтетические процессы удобнее всего разобрать на примере гексоз. Один из самых интересных синтезов состоит в присоединении цианистоводородной кислоты к альдопентозам с образованием нитрилов пентаоксикислот, содержащих шесть атомов углерода. От этих нитрилов путем гидролиза переходят к соответствующим кислотам, лактоны которых при восстановле-

лоидальный субстрат высокого молекулярного веса, обычно альбумин, причем механизм энзиматической реакции, по его мнению, связан с вероятным образованием в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов¹⁰⁸. Работы по энзимам были собраны в двух больших томах «Исследования энзимов» (1928). Научная деятельность Вильштеттера характеризуется сочетанием тщательных экспериментальных исследований с теоретической интуицией.

21. ТЕРПЕНЫ [ИЗОПРЕН, СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК]

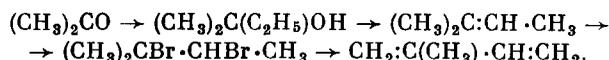
При изучении группы терпенов и их кислородсодержащих производных были особенно полезны синтетические методы; в исследованиях природы и строения терпенов принимали участие Соберо, Валлах, Байер, Тиман, Е. Вагнер¹⁰⁹, Кондаков¹¹⁰, Бредт, Эррера, Дж. Оддо, Бальбьяно, Перкин мл., Франческони и другие. Рассмотрим лишь наиболее важные синтезы.

Синтез бутадиена и его аналогов в группе гемитерпенов привел к синтезу искусственного каучука; путь этому был открыт исследованиями Бушарда, Тильдена и Кондакова полимеризации бутадиена и его аналогов¹¹¹. Изопрен $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ — углеводород, который при полимеризации дает каучук, — был получен Гревилем Уильямсом при пиролизе натурального каучука (1860) и позднее (1879) Тильденом при пиролизе скипидара и других терпенов.

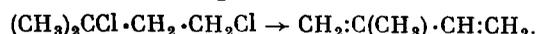
Впервые синтетический изопрен получил Ипатьев¹¹² из диметилаллена действием бромистоводородной кислоты с последующим нагреванием со спиртовым едким кали:



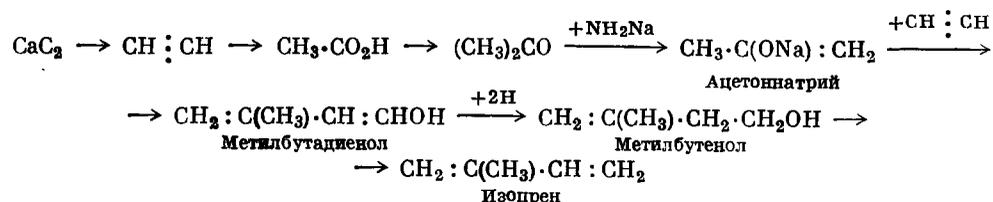
Гарриес¹¹³ получил изопрен из ацетона; действием этилмагнийиодида ацетон был превращен в диметилэтилкарбинол, который после дегидратации дал триметилэтилен; этот углеводород, присоединяя бром, дает β -метил- β , γ -дибромбутан, который при перегонке с натронной известью переходит в изопрен:



У. Г. Перкин мл. и сотрудники¹¹⁴ получили изопрен из изоамилового и других спиртов, содержащихся во фракции сивушного масла, кипящей между 128 и 130°; при действии газообразной хлористоводородной кислоты с последующим хлорированием образуются дихлор- β -метилбутаны, которые при 470° над натронной известью дают около 40% изопрена; реакция может быть представлена схемой:



Был разработан и другой процесс, который пытались реализовать в промышленности, а именно полный синтез изопрена, исходя из карбида кальция через следующие стадии:





Асканьо Собреро. Портрет, предосланный «Избранным статьям» (Турин, 1914).

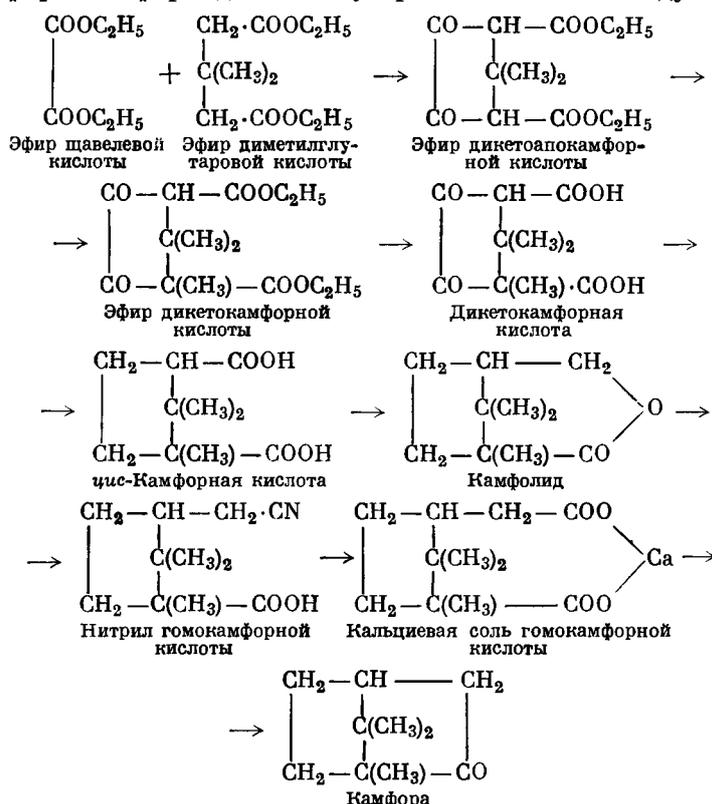
Полиизопрен входит в небольшом количестве в *бутилкаучук*, изготовляемый с 1941 г. в США из изобутилена и изопрена, причем последний получают крекингом нефтяных углеводородов с $C_3 - C_5$.

Экономическая проблема синтеза изопрена, однако, еще не решена, что привело к использованию других продуктов для получения синтетического каучука¹¹⁵. Решение проблемы полимеризации ненасыщенных углеводородов и продуктов их галогенирования было достигнуто в последние десятилетия в связи с удовлетворением потребностей, вызванных войной 1914—1918 гг. и подготовкой ко второй мировой войне. К 1937 г. в промышленности были приняты два наиболее важных процесса. Один из них заключался в приготовлении бутадиена $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ и его полимеризации в синтетический каучук (*буна*)¹¹⁶, другой — в приготовлении хлоропрена $CH_2 : CHCl \cdot CH : CH_2$ и последующей его полимеризации (*дюпрен*). Буна производилась в Германии концерном «ИГ Фарбениндустри» путем сополимеризации бутадиена со стиролом (*буна S*) или акрилонитрилом (*буна N*). Для получения дюпрена в США в качестве исходного вещества служит ацетилен. Синтетические продукты, которые все же должны рассматриваться как суррогаты натурального каучука, обладают свойствами, очень сходными со свойствами последнего, и производятся в различных странах полимеризацией изобутилена, этилена и из органических сульфидов (*тиопластики*).

В группе терпенов¹¹⁷ были получены синтетически различные ментены и ментадиены; способы получения их не представляют особого инте-

реса. Бушарда (1875) получил лимонен димеризацией изопрена, это превращение, как и другие аналогичные ему превращения изопрена, связано с высокой химической активностью данного гемитерпенового углеводорода.

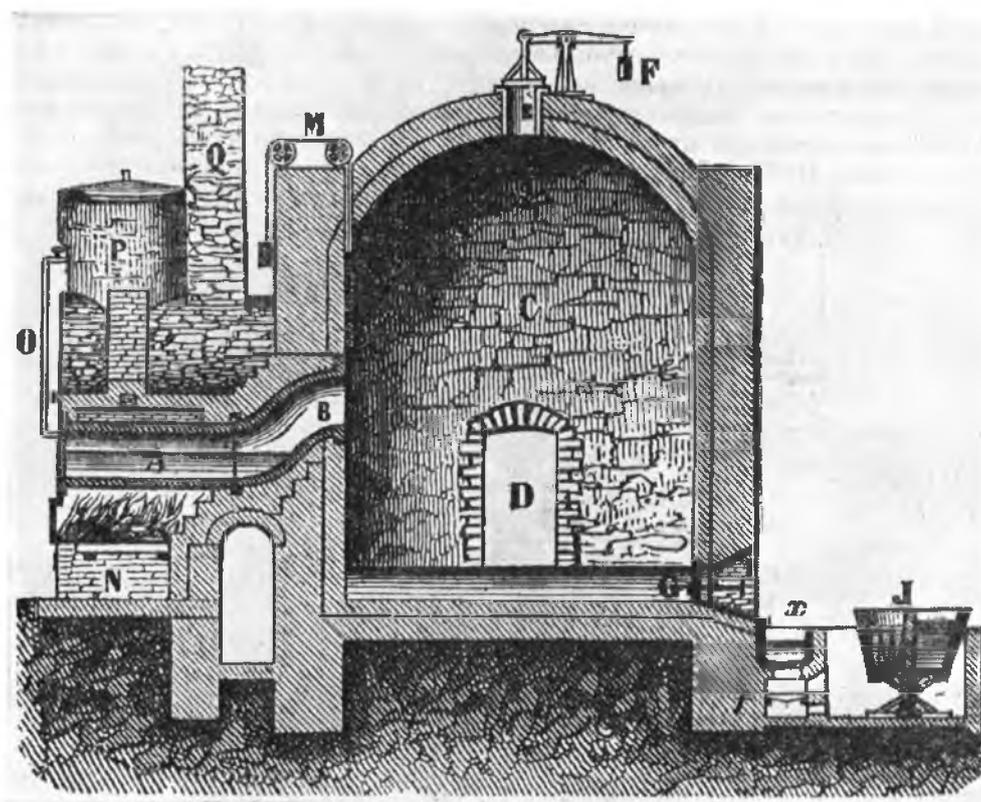
Более важны синтетические методы, использованные для получения кислородсодержащих производных терпенов и особенно камфоры $C_{10}H_{16}O$. К о м п а (1868—1949) в 1889 г. осуществил синтез камфоры из щавелевого эфира и эфира диметилглутаровой кислоты следующим путем:



А с к а н и о С о б р е р о (1812—1888), ученик Пелуза и Либиха, был профессором в Промышленном музее, Артиллерийской академии и Высшей инженерной школе в Турине. В 1847 г. Собrero открыл нитроглицерин, который стал затем благодаря А л ь ф р е д у Н о б е л ю (1833—1896) одним из основных соединений промышленности взрывчатых веществ ¹¹⁸; немного позднее Собrero приготовил нитроманнит. Изучая группу терпенов, он установил, что в присутствии воды при действии кислорода на скипидар образуется гидрат пинола $C_{10}H_{18}O_2$, названный затем в его честь *собreroлом* ¹¹⁹. Он написал имевший большое значение «Курс химии применительно к ремеслам» (в 4 томах) и различные другие руководства. В 1914 г. И. Гуарески опубликовал сборник статей Собrero, предпослав им историко-критическое введение, в котором ярко показал деятельность этого выдающегося ученого ¹²⁰.

Ю л и у с Б р е д т (1855—1937), ученик Фиттига и Кекуле, был преемником Клайзена на кафедре органической химии Аахенского политехникума, где преподавал до 1923 г.; работал главным образом по изучению терпенов и камфоры, для которой дал правильную структурную формулу; изучал также алифатические лактоны и внес солидный вклад в разработку проблем структурной и пространственной изомерии ¹²¹.

У и л ь я м О г е с т Т и л ь д е н (1842—1926), профессор в Бирмингеме и Лондоне, известен исследованиями по органической химии (амиды, продукты присоединения, синтетический каучук, терпены и т. д.) и физической химии (удельные теплоемкости, растворимость солей и т. д.). Им написаны «Введение в изучение химической философии» (1898), «Руководство по химии» (1897) и различные очерки по истории химии ¹²².



Аппарат для очистки серы. Рисунок из «Руководства по прикладной химии», А. Соберо (Турин, 1851).

Гюстав Бушарда (1842—1918), профессор Высшей фармацевтической школы в Париже, одним из первых занялся проблемой строения каучука, изучал продукты его сухой перегонки; изучал полимеризацию изопрена и его превращение в каучук. Ему принадлежат также работы по химии терпенов ¹²³.

Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952), русский химик, ставший в последние годы своей жизни американским гражданином; кроме различных исследований по органической химии, известен многочисленными работами по изучению каталитических реакций ¹²⁴. В 1897 г. осуществил синтез изопрена, в 1902 г. установил образование бутадиена из этилового спирта в присутствии алюминиевой пыли и окиси алюминия. Его работы по катализу суммированы в одноименнике «Каталитические реакции при высоких давлениях и температурах» (1936) ¹²⁵.

Отто Валлах (1847—1931), родился в Кенигсберге, с 1889 г. был профессором в Гёттингене. Заслуживают внимания его многочисленные исследования по химии терпенов, одним из пионеров которой его следует считать ¹²⁶. В 1910 г. получал Нобелевскую премию по химии.

Луиджи Бальбьяно (1852—1917), профессор в Мессине, Риме и Турине (Политехникум); ему принадлежат многочисленные исследования по органической и фармацевтической химии. Значительный интерес представляют его работы по изучению группы камфоры, пиразола, графитовой кислоты и действия ацетата ртути на олефиновые соединения.

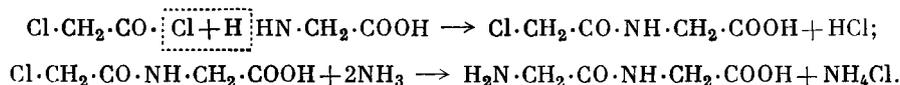
Джорджо Эррера (1860—1933), профессор в Палермо и Павии, выполнил многочисленные исследования в различных областях органической химии, особенно по терпенам. Это был человек сильного характера — он оставил преподавательскую деятельность, когда в 1932 г. были изданы законы, подавлявшие свободу университетского преподавания. Его перу принадлежит «Курс неорганической и органической химии», выдержавший несколько изданий.

Луиджи Франчесconi (1864—1939), ученик Канницаро, был профессором в университетах Кальяри, Мессины и Генуи. Кроме исследований в группе сантонина, известен работами по изучению зависимости между флюоресценцией и химическим строением, конденсации альдегидов и кетонов, исследованиями различных эфирных масел сардинской флоры и итальянских минеральных вод. Им написана книга «Сантонин и его производные» (1904).

22. ПЕПТИДЫ

Как известно, основными составными частями пептидов являются α -аминокислоты $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ в виде полипептидов, т. е. веществ, образованных соединением аминогруппы одной молекулы аминокислоты с карбоксилем другой молекулы (одинаковой или различной) аминокислоты. Пептидная связь $\equiv C - NH - CO - R$, которая образуется в результате отщепления молекулы воды из amino- и карбоксильной групп, играет важнейшую роль в простых пептидах, молекулы которых представляют собой цепи из нескольких сотен аминокислот. Естественно, что строение белков более сложно.

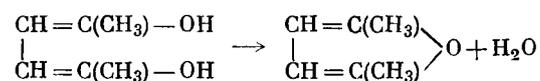
Синтетически полипептиды получают конденсацией хлорангидридов α -галогенированных жирных кислот с α -аминокислотами с последующим действием аммиака; таким образом, сперва образуется дипептид, который в результате реакции с хлорангидридом α -галогенированной жирной кислоты и затем с аммиаком дает трипептид, от которого аналогичным путем можно перейти к тетрапептиду и т. д.:



Таким способом Э. Фишер приготовил октодекапептид, соединив три молекулы лейцина с 15 молекулами гликокола. Аналогичным путем Э. Абдергальден получил нонадекапептид^{126a}.

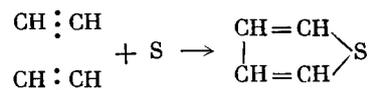
23. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В этой области применимы многие синтетические методы. Синтез фуранового ядра производится через ацетонилацетон (диенольная форма):



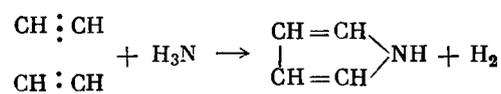
Так, перегоняя ацетонилацетон с хлористым цинком, Пааль (1885) получил диметилфуран. Дж. Барджеллини (1925) разработал метод синтеза 3-фенилкумарина из орто-оксиацетофенона, фенилацетата натрия и уксусного ангидрида¹²⁷.

Синтез тиофена из элементов выполнили В. Мейер и Зандмейер (1883), действуя ацетиленом на кипящую серу:

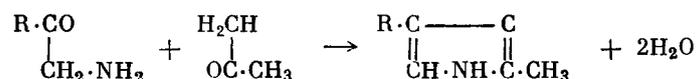


Аналогично при действии пентасульфида фосфора на ацетонилацетон можно получить α, α -диметилтиофен (Пааль, 1885).

Пиррол (открытый Рунге в дегте в 1834 г.) был синтетически получен Дьюаром (1877), пропускавшим пары аммиака в смеси с ацетиленом через нагретую докрасна трубку:



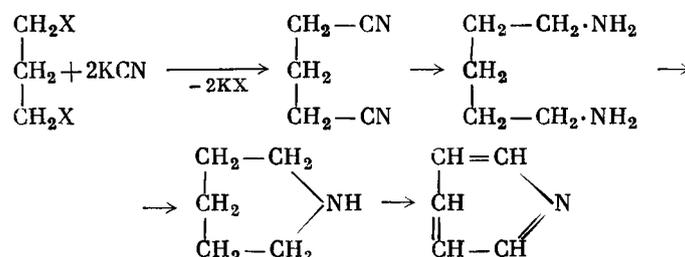
При нагревании γ -дикетон (например, ацетонилацетона) с аммиаком образуются α, α' -диалкилпирролы (Пааль, 1885). Гомологи пиррола получают также путем конденсации аминокетонов с кетонами в щелочном растворе (Пилоти и Гирш, 1913):



Имеется много синтетических путей для получения пиридинового и гидропиридинового ядер. *Пиридин*, открытый в 1847 г. Андерсоном в костяной смоле (продукте сухой перегонки костей), был получен синтетически Рамзаем (1877) соединением ацетилена с синильной кислотой при 800—950°:

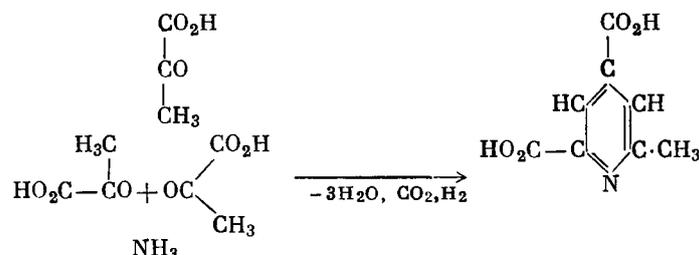


Синтез Ладенбурга (1885) состоит в действии цианистого калия на 1,3-дигалогенопроизводные пропана, при этом образуется цианид триметилена, который восстанавливается до пентаметиленамина; его хлоргидрат при перегонке переходит в пиперидин, или гексагидропиридин; нагревая последний до 180—250° в присутствии никеля, получают пиридин:

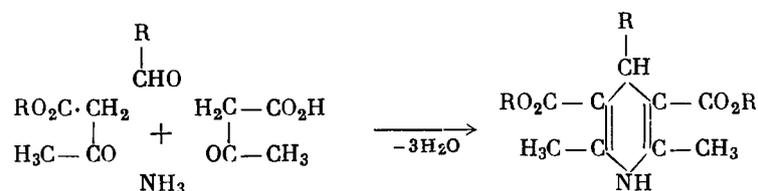


Особенный интерес представляют различные синтетические методы, позволяющие переходить от алифатического ряда к гидропиридинового и затем к пиридинового кольца. Эти методы следующие:

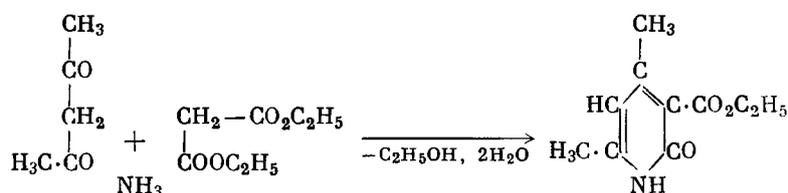
1) Конденсация пировиноградной кислоты с аммиаком: образуется увитоновая кислота (Бёттингер, 1877—1880).



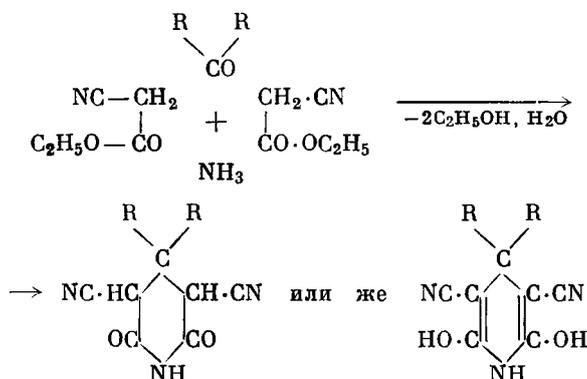
2) Конденсация альдегида (1 мол.) с эфиром β -кетокислоты (2 мол.) в присутствии аммиака: получают дигидропроизводные пиридинкарбоновых кислот, которые при окислении азотной кислотой переходят в пиридинкарбоновые кислоты (Ганч, 1882).



3) Конденсация сложных эфиров малоновых кислот с β -дикетоном в присутствии аммиака: образуются кетопроизводные алкилдигидропиридинкарбоновых кислот (К. Бейер, 1891).



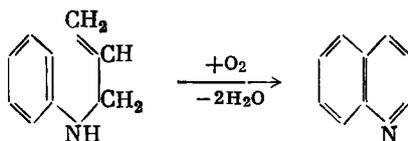
4) Конденсация цианоуксусного эфира с кетонами в присутствии аммиака: образуются динитрилы диоксидигидропиридинкарбоновых кислот (И. Гуарески, 1891).



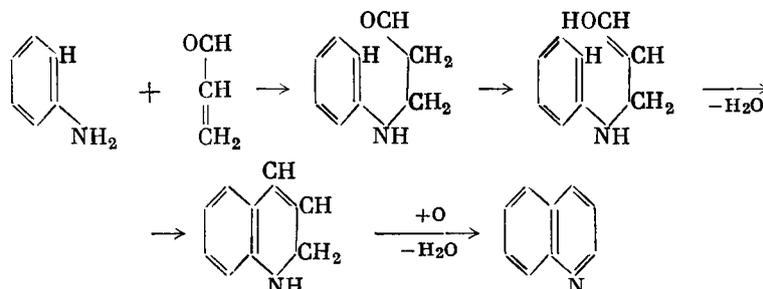
Цианацетамид в присутствии небольшого количества гидроксида натрия и пиперидина также конденсируется с кетонами, образуя аналогичные соединения (Дж. Ф. Торп, 1911—1913).

Хинолин был получен синтетически различными методами:

а) Пиролизом аллиланилина в присутствии окиси свинца (В. Кёнигс, 1878).

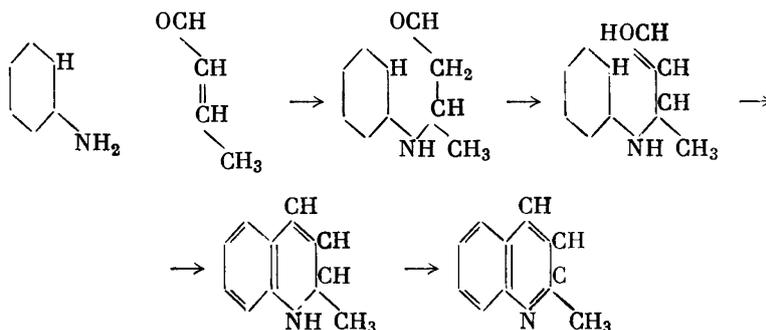


б) Из анилина, глицерина и серной кислоты в присутствии таких окислителей, как нитробензол или мышьяковая кислота (Скрауп, 1880):

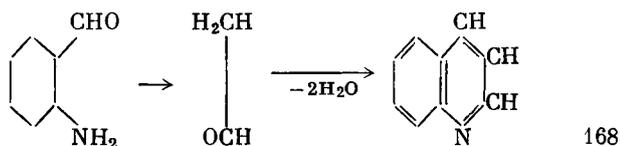


Согласно этой схеме, при действии серной кислоты на глицерин в качестве промежуточного продукта образуется акролеин.

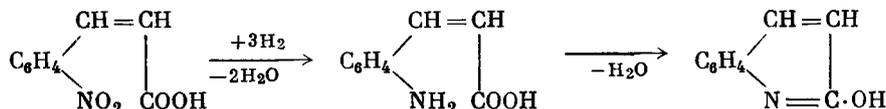
в) Из ароматических аминов и алифатических альдегидов в присутствии соляной кислоты; альдегид дает сначала альдоль, затем ненасыщенный альдегид, который в свою очередь реагирует аналогично акролеину в синтезе Скраупа (Дёбнер и Миллер, 1881);



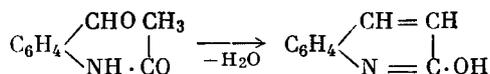
г) Из орто-аминобензальдегида и ацетальдегида в присутствии щелочи (П. Фридендер, 1882).



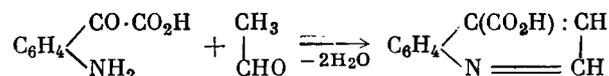
Еще до этих синтезов хинолина Кьонца (1852) получил карбостирил- (2-оксихинолин) действием сульфата аммония на о-нитрокоричную кислоту:



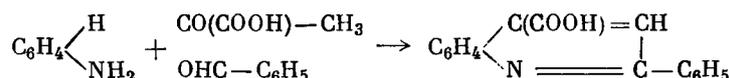
В 1899 г. Кэмпс получил карбостирил нагреванием о-ацетаминбензальдегида с разбавленными кислотами:



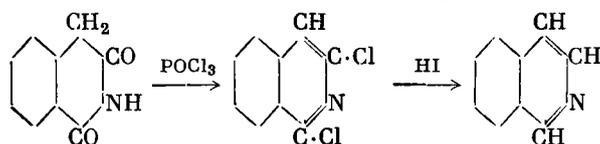
Синтез хинолин-4-карбоновой кислоты был проведен Пфитцингером (1902) путем конденсации изатиновой кислоты с ацетальдегидом:



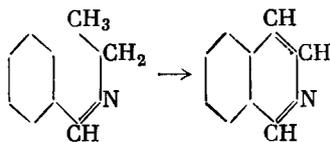
Арилхинолинкарбоновые кислоты получают нагреванием спиртового раствора анилина с пировиноградной кислотой и бензальдегидом (Дёбнер и Гизеке, 1887):



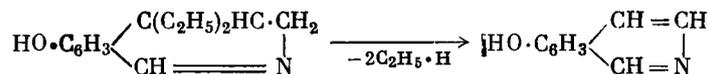
Изохинолин получен Габриелем (1886) обработкой фенилацето-*o*-карбоновой кислоты хлорокисью фосфора с последующим восстановлением образовавшегося дихлорпроизводного иодистоводородной кислотой¹²⁸:



Пикте и Поповичи (1892) получили изохинолин, пропуская бензилиденэтиламин через раскаленную медную трубку:



Померанц (1893—1897) синтезировал замещенные изохинолины, нагревая производные аминокеталей с конц. серной кислотой:



Существует большое число методов, разработанных для получения других гетероциклических соединений, но те методы, которые были здесь перечислены, достаточны, чтобы показать значение синтеза не только для получения *in vitro* веществ, встречающихся в растительном и животном мире или созданных искусственно, но также и для изучения химического строения этих соединений.

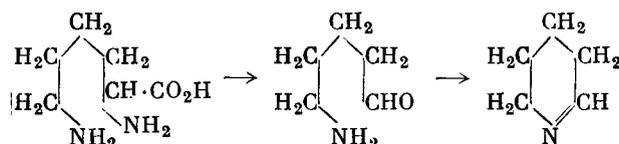
24. АЛКАЛОИДЫ

Эта многочисленная группа азотсодержащих органических веществ, преимущественно растительного и реже животного происхождения, приобрела для химии особенное значение не только вследствие их использования в медицине, но также и вследствие их биологического значения. Некоторые химики считают подобные соединения балластными продуктами растительных организмов, другие — средствами защиты, а третьи — запасными веществами. Чамичан и Равенна¹²⁹ высказали мнение, что алкалоиды выполняют в растениях роль возбудителя и тормоза, т. е.

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

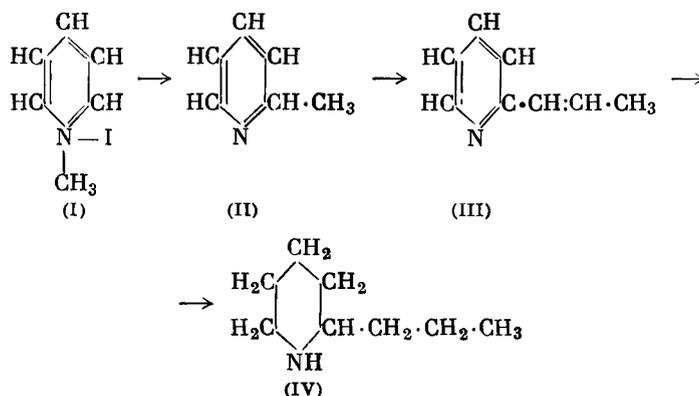
оказывают каталитическое действие, аналогичное действию гормонов в организмах животных.

Существенное значение имеет также и проблема образования алкалоидов в растениях. Согласно Пикте (1906), существует тесная связь между белками и алкалоидами. При разложении азотсодержащих веществ, входящих в органическую материю, таких, как альбумин, нуклеин, хлорофилл и др., возникают более простые соединения основного характера, которые, конденсируясь с другими веществами, образующимися в процессе обмена веществ, дают начало сложным основаниям — обычным алкалоидам. Теперь уже экспериментально доказан переход от протеинов к индольному ядру (триптофан) и хинолиновому (кинуреновая кислота)¹³⁰. Г. Трир (1910) свел решение проблемы к образованию гетероциклических ядер из аминокальдегидов, возникающих в свою очередь при разложении аминокислот; так, например, существует переход от лизина к пиперидину или тетрагидропиперидину:



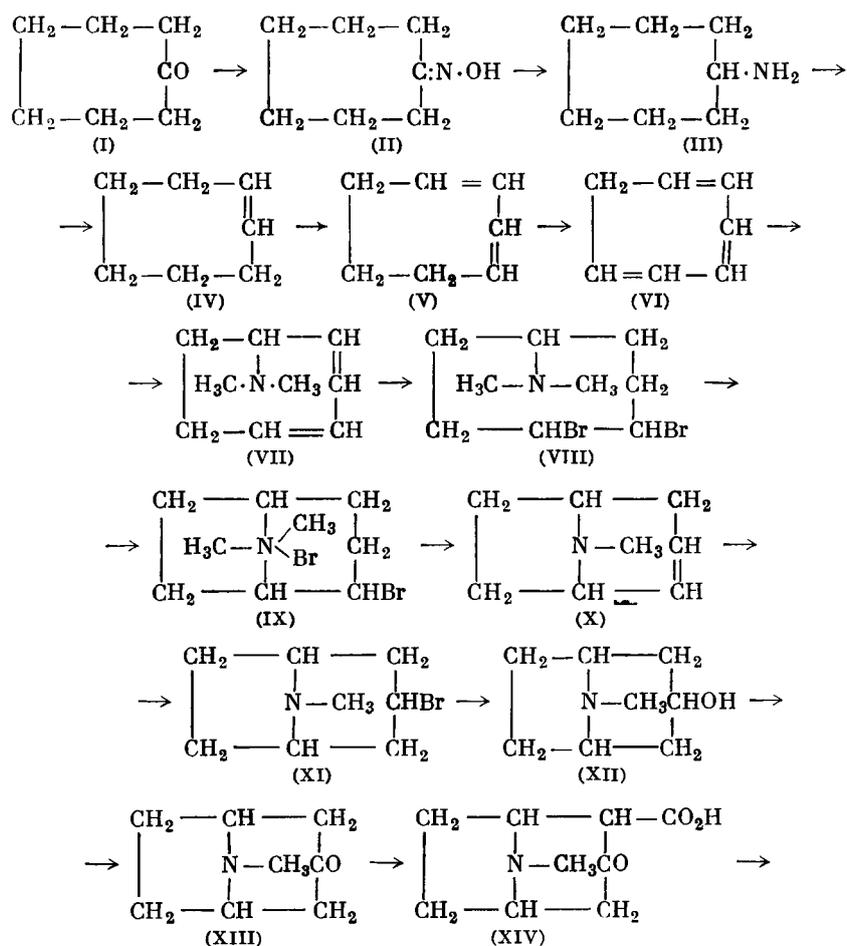
Робинсон (1907) принял, что алкалоиды могут образовываться из аминокислот (орнитин, лизин и т. п.), из продуктов постепенного разложения углеводов (лимонная кислота, ацетондикарбоновая кислота), из формальдегида и аммиака или простых органических оснований. В этом предположении он опирался на свой синтез тропина из янтарного альдегида, метиламина и кальциевой соли ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе при обыкновенной температуре.

Первым синтезом природного алкалоида был синтез кониина Ладенбургом (1886), исходя из подметилата пиридина (I); последний при нагревании до 300° превращается в α-метилпиридин (II), который конденсацией с ацетальдегидом переводится в α-аллилпиридин (III), превращающийся при восстановлении алкоголем натрия в α-пропилпиперидин или кониин (IV):

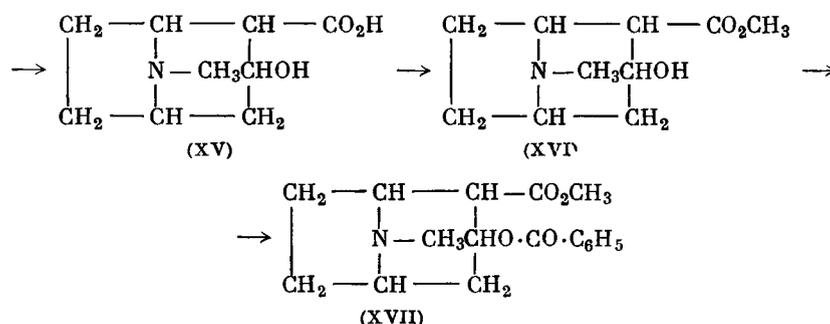


Кокаин был получен Вильштеттером и сотрудниками (1898), исходя из суберона (I) (см. стр. 381); его оксим (II) дает при восстановлении субериламин (III), из которого элиминированием молекулы аммиака получают циклогептен (IV). Дибромид циклогептена при действии диметил-

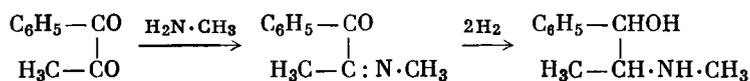
амин переходит в соединение, способное к присоединению метилиодида. Перегонка свободного аммонийного основания приводит к *циклогептадиену* (V) и триметиламину. При действии брома на циклогептадиен в присутствии хинолина получают циклогептатриен, или *тропилиден* (VI), хлоргидрат которого дает с диметиламино *α-метилтропидин* (VII). Из последнего при частичном восстановлении и действии брома образуется *дигидродибромтропилиден* (VIII), превращающийся в *бициклическое соединение* (IX). При действии щелочи оно теряет молекулу бромоводородной кислоты и дает ненасыщенный дибромид, после превращения которого в хлорид и перегонки с элиминированием метилхлорида получают *тропидин* (X). Тропидин присоединяет молекулу бромоводородной кислоты, образуя *бромтропан* (XI), который при нагревании с серной кислотой до 200° дает *псевдотропин* (XII), стереоизомер тропина; последний окислением переводится в *тропинон* (XIII), натриевая соль которого с CO₂ дает натриевую соль *тропинонмонокарбоновой кислоты* (XIV), образующей при обработке амальгамой натрия в разбавленной соляной кислоте *экгонин* (XV). При действии на экгонин газообразного хлороводорода в растворе метилового спирта образуется *экгонинат метила* (XVI), который с бензилхлоридом дает метилбензоилэкгонин, или *кокаин* (XVII). Следующая схема показывает основные фазы синтеза Вильштеттера:



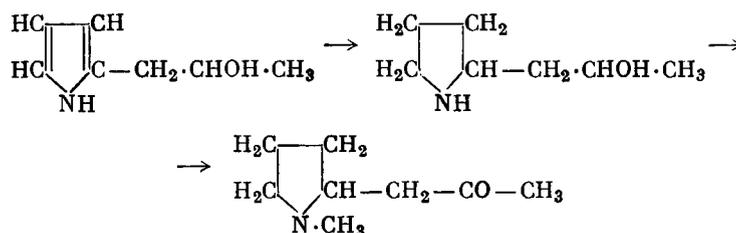
XIII. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ



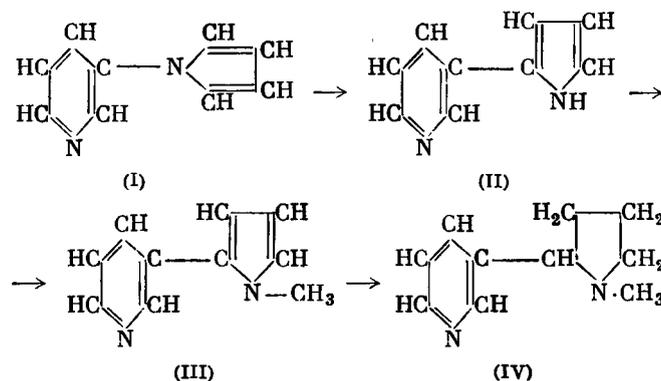
Синтез *эфедрина*, осуществленный Манске и Джонсоном, состоит в каталитическом восстановлении спиртового раствора фенолметилдикетона и метиламина ^{130a}



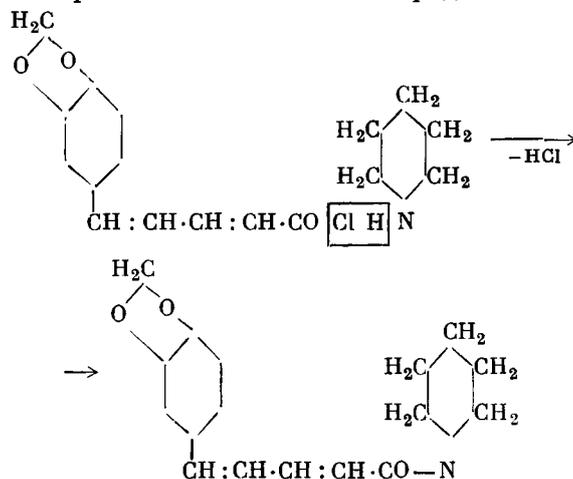
Гигрин был получен Куртом Гессом (1913) восстановлением α -пиррилпропанола-2 с последующим действием формальдегида, что дает N-метилацетонилпирролидин, или *гигрин*:



Синтез *никотина* осуществили Пикте, Крепье и Рацкий (1895—1905). При сухой перегонке β -аминопиридина со слизевой кислотой образуется N-(β -пиридил)-пиррол (I), который при пропускании через трубку, нагретую до слабокрасного цвета, изомеризуется в α, β -пиридиалпиррол (II); последний с метилиодидом дает иодометилат никотирина, из которого перегонкой с известью получают *никотирин* (III). Никотирин восстанавливается оловом и соляной кислотой в *никотин* (IV):



Пиперин был получен синтетически Рюгхаймером (1882) конденсацией хлорангидрида пипериновой кислоты с пиперидином:



Томас Андерсон (1819—1874), ученик Либиха, был профессором химии в Эдинбурге и Глазго. Исследовал масло Дипшеля¹³¹ и открыл в нем пиридин и другие аналогичные основания. Изучал составные части опия и пиперидин. Работал также в области агрохимии. Его «Основы агрохимии» имели широкое распространение и были переведены на итальянский язык.

Ичилио Гуарески (1847—1918). Профессор фармацевтической химии и токсикологией. Его экспериментальные исследования посвящены химии аспарагина, мочевины, производных нафталина, подофиллина, цианэтиламина и т. д. Заслуживает внимания его метод синтеза гидропиридиновых соединений. Гуарески внес значительный вклад в химию птомаинов; он занимался также некоторыми вопросами аналитической химии. Обладая глубокими познаниями в химии, кроме постоянного сотрудничества в «Химической энциклопедии» Селми, редактировал «Новую химическую энциклопедию» и «Ежегодное дополнение», издававшиеся Туринским типографско-издательским объединением. Гуарески написал «Введение в изучение алкалоидов», переведенное на немецкий язык Кунц-Краузе (1896), и многочисленные работы для «Новой химической энциклопедии». Кроме этой обширной деятельности в качестве исследователя и популяризатора, Гуарески принадлежит заслуга разработки с большой любовью истории химии и освещения деятельности многих итальянских химиков. Его такого рода исследования упоминаются во многих местах этой монографии, и поэтому нет необходимости в их перечислении¹³².

Оскар Дёбнер (1850—1907), немецкий химик-технолог, выполнил многочисленные исследования в области искусственных органических красителей. Кроме указанных синтезов, конденсацией диметиланилина с бензальдегидом в присутствии хлористого цинка получил в 1872 г. малахитовую зелень¹³³.

Зденко Г. Скрауп (1850—1910), профессор в Вене, занимался органической химией. Кроме белков, он изучал различные алкалоиды, такие, как цинхонин, кодеин и морфин.

Леопольд Рюгхаймер (1850—1917), профессор в Киле, изучал пиридиновые производные, аминокетоны, производные кислот малоновой, янтарной и др.

Вильгельм Кёнигс (1851—1906), профессор в Мюнхене и Аахене, ему принадлежат исследования производных пиридина, хинолина, алкалоидов хины, терпенов, сульфоновых кислот и т. д.¹³⁴

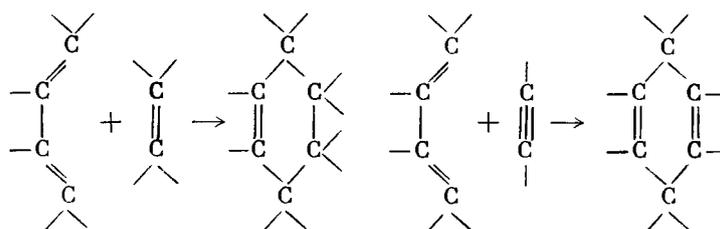
Пауль Фридендер (1857—1923), профессор технологической химии в Дармштадте, известен своими работами по природным и искусственным красителям и по гетероциклическим соединениям. Опубликовал «Успехи производства красителей из дегтя»¹³⁵.

Карл Пааль (1860—1935), ученик Байера; кроме уже упоминавшихся синтезов, ему принадлежат многочисленные исследования по органической химии (каталитическая гидрогенизация, кетоны, гетероциклические соединения, белки), изучал также азотоватистую кислоту¹³⁶.

25. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

Под этим термином, введенным О. Дильсом¹³⁷, понимаются синтезы, основанные на присоединении веществ, содержащих двойную или тройную связи, к диенам, т. е. к соединениям, содержащим двойные связи. В этой области многочисленные исследования принадлежат сотруднику Дильса Курту Альдеру (1902—1958)^{137а}.

Следующая схема дает представление об этой реакции, которая идет при обычной температуре без применения конденсирующих агентов:

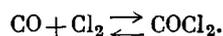


это реакция, которая применяется для синтезов не только гомоциклических соединений (с ее помощью получают также камфору и норкамфору), но также и гетероциклических соединений. Одно из преимуществ этого синтеза заключается в том, что при нем на органические молекулы не оказывают сильного воздействия ни конденсирующие средства, ни температура, так что эта реакция может быть применена для установления местоположения сопряженных двойных связей в соединениях с уже известным [химическим] строением. Это особенно ценно при установлении строения природных соединений со сложной структурой, как, например, эргостерина и его продуктов облучения, мускарфина — красного красящего вещества пластинчатых грибов, фелландрена и др.

Отто Дильс (1878—1954), ученик Э. Фишера, был профессором в Киле. Он выполнил многочисленные исследования в различных областях органической химии, особенно в группе стеролов; открыл недокись углерода. За открытие диенового синтеза был вместе с Альдером награжден в 1950 г. Нобелевской премией.

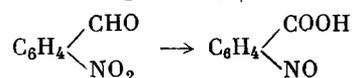
26. ФОТОСИНТЕЗ

Химическое действие света не только благоприятствует реакциям присоединения, окисления и восстановления, замещения, изомеризации, полимеризации и расщепления, но ведет даже к особому рода синтезу. Важность этой темы оправдывает, пусть даже беглый, обзор полученных результатов¹³⁸. Одними из первых наблюдений химического действия света, не считая, естественно, процесса ассимиляции угольной кислоты растениями, были наблюдения Дж. Дэви (1812) над образованием фосгена, или хлорокси углерода, из окиси углерода и хлора:



Свет благоприятствует также присоединению галогенов к этиленовым углеводородам (Рёмер, 1886) и брома к эфирам коричной и аллокоричной кислот (Майкел, 1901). Если подвергнуть действию солнечного света пары должным образом подобранных веществ, как, например, спиртов, с одной стороны, и веществ, содержащих карбонильную группировку,

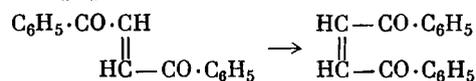
таких, как альдегиды, кетоны, хиноны и т. п., — с другой, то произойдет реакция, во время которой спирт окисляется, а карбонильные соединения восстанавливаются. Клиндер (1886), подвергая освещению бензил и фенантренхинон в присутствии спирта, заметил, что, в то время как спирт, дегидрируясь, окисляется в альдегид, бензил дает продукт восстановления, а фенантренхинон — соответствующий гидрохинон. По наблюдениям Чамичана (1886), бензохинон в присутствии спирта восстанавливается до гидрохинона. *орто*-Нитробензальдегид превращается в *орто*-нитрозобензойную кислоту (Чамичан и Зильбер, 1901):



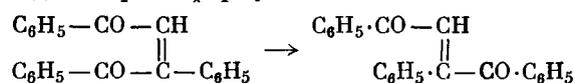
Свет влияет на процесс замещения. Так, Шрам (1885) заметил, что при действии брома на толуол в темноте образуется смесь *орто*- и *пара*-бромтолуолов $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, если же реакция происходит под действием прямого солнечного света, то образуется бензилбромид $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Либерман (1895) наблюдал, что свет может вызывать молекулярные перегруппировки; так, коричная кислота превращается в аллокоричную кислоту. И. Вислиценус (1896) показал, что ангеликовая кислота превращается в тиглиновую, а яблочная кислота — в fumarовую. Ролоф (1898) установил правило, согласно которому свет вызывает превращение *малеиноидной формы в fumarоидную: такое превращение сопровождается выделением тепла и, следовательно, приводит к более устойчивой форме.*

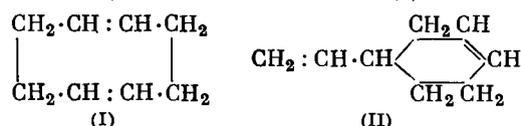
Это правило не имеет, однако, общего значения. Действительно, было найдено, что стереоизомер, имеющий более низкую температуру плавления, может превращаться в другой, плавящийся при более высокой температуре. Здесь влияют длина волны облучающего света, растворители и заместители. Пааль и Шульце заметили, что транс-форма дибензоилэтилена переходит в *цис*-форму:



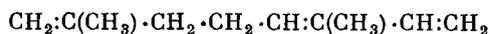
Согласно Оливери-Мандаля в случае дибензоилстирола, наоборот, *цис*-форма переходит в транс-форму:



Свет вызывает полимеризацию ненасыщенных углеводородов, оксо-соединений и циннамилденых производных¹³⁹. Так, Гарриес нашел, что эритрен (бутадиеи-1,3) дает циклооктадиен (I) и винилциклогексен (II):



Изопрен дает β -мирцен (Остромысленский и Кошелев, 1915):



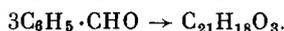
вместе с другими продуктами.

Антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ дает диантрацен $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$; в темноте бимолекулярная форма переходит в мономолекулярную (Люгер и Вейгерт, 1903). Стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH}_2$ превращается в свой твердый полимер, метастирола (Лемуан,

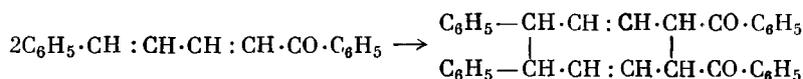
1881); аценафтилен дает два изомерных α - и β -гептациклена (Джевоонский, 1912—1913), представляющие собой производные циклобутана:



Бензальдегид полимеризуется, образуя наряду со смолистыми продуктами кристаллический тример (Маскарелли, 1906):



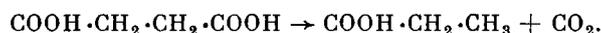
Циннамилиденацетофенон превращается в димер (Штоббе и Рюккер, 1911):



То же самое имеет место и для циннамилиденмалоновой кислоты (Либерман, 1895), циннамилиденацетилацетона (Руеман, 1904) и фурфуральциннамилиденацетона (Джуа, 1917).

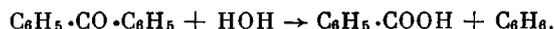
Особенно хорошо изучена полимеризация коричневых кислот. Штоббе и сотрудники (1925—1926) нашли, что свет с определенной длиной волны вызывает полимеризацию, с другой длиной волны — деполимеризацию. Свет большей длины волны превращает *транс*-коричную кислоту в α -триксилловую кислоту, тогда как обратное превращение вызывается коротковолновым светом; *цис*-коричная кислота ведет себя аналогичным образом. Пирон и диметилпирон переходят в димеры (Патерно, 1914).

Солнечный свет вызывает различные реакции расщепления. Зеекамп (1865) заметил, что янтарная кислота превращается в пропионовую кислоту:

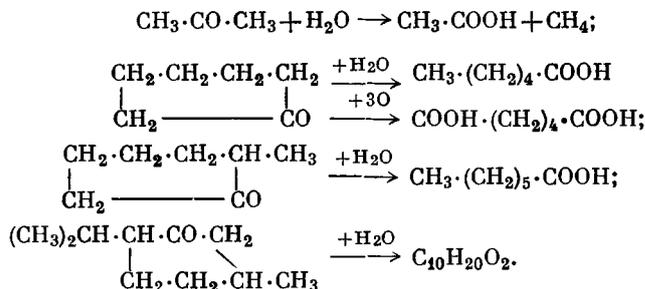


Уксусная, пропионовая и изомазяная кислоты дают соответственно метан, этан и пропан (Фей, 1896).

Согласно наблюдениям Шанселя (1860 и след.), бензофенон в присутствии воды расщепляется на бензойную кислоту и бензол:

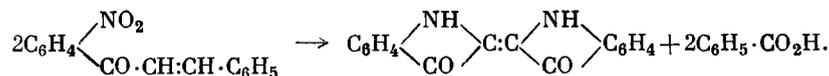


Ацетон дает уксусную кислоту и метан; циклогексанон — капроновую кислоту и при одновременном фотоокислении адипиновую кислоту; *o*-метилциклогексанон дает *n*-гептиловую кислоту, ментон — дециловую кислоту и т. д. (Чамичан и Зильбер, 1907—1910):

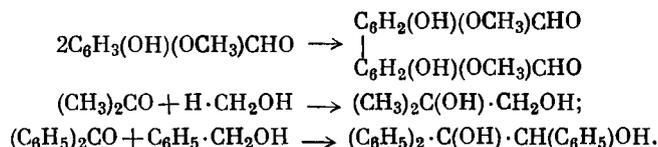


Из синтезов, выполненных под воздействием света, следует упомянуть еще следующие:

Превращение бензилиден-орто-нитроацетофенона в индиго и бензойную кислоту (Энглер и Дорант, 1895):

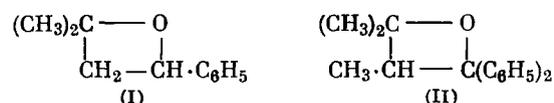


Чамичан и Зильбер (1902—1911) получили из ванилина дегидрованилин, из ацетона и метилового спирта — изобутиленовый гликоль, а из бензофенона и бензилового спирта — трифенилгликоль:



Аналогичные реакции идут с ацетоном и терпеновыми спиртами, такими, как гераниол, ментол и борнеол (Скальярини, 1928).

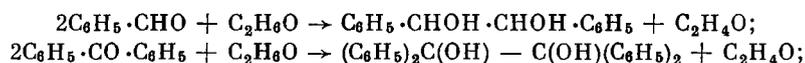
Проблема фотосинтеза изучалась, в частности, Э. Патерно (1909—1914). При реакции карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) с олефиновыми углеводородами происходит раскрытие двойной связи и прямое присоединение углерода к углероду; так, бензойный альдегид и амилен дают окись деметилфенилтриметилена (I), а из амилена и бензофенона образуется окись триметилдифенилтриметилена (II):



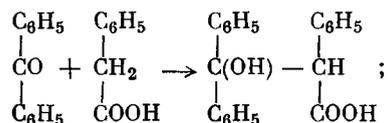
Подобным же способом реагируют каприлен и бензальдегид. Из бензофенона и толуола образуются соответственно два следующих третичных спирта



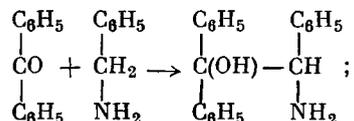
Из бензальдегида и спирта — гидробензоин, из бензофенона и спирта — бензопивакон:



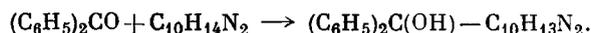
Из бензофенона и фенилуксусной кислоты образуется трифенилмолочная кислота



аналогичным способом из бензофенона и бензиламина — основание:



из бензофенона и никотина — соединение:



Подобным же образом ведет себя спартеин.

Известны также другие аналогичные реакции конденсации, идущие под влиянием света, при которых устанавливается связь $>C(OH)-CH<$ между функциональными группами $>CO$ и $>CH_2$.

Карл Либерман (1842—1914), ученик Байера, был профессором в Высшей технической школе в Шарлоттенбурге (Берлин), провел многочисленные исследования по органической химии (ненасыщенные углеводороды, коричные кислоты, природные и искусственные красители и т. д.); в 1868 г. вместе с Греббе осуществил синтез ализарина.

Эмануэле Патерно (1847—1936), родился в Палермо, был учеником Канницаро и профессором в университетах Палермо и Рима, занимался физической, неорганической и органической химией. Несколько позже опубликования работ Рауля по криоскопии провел многочисленные исследования молекулярных весов в растворах (1886) и по проверке закона Рауля. Кроме работ по фотосинтезу, изучал фосген, многосернистые водороды, фториды и их комплексы, органические фторпроизводные, лишайниковую кислоту, усниновую кислоту, пикротоксин и т. д. Вместе с Канницаро, Г. Шиффом и другими он основал «Итальянский химический вестник». Патерно был также политическим деятелем (сенатором и вице-президентом сената)¹⁴⁰.

Джакомо Чамичан (1857—1942), родился в Триесте, учился в Гиссене, был ассистентом Канницаро в Риме, затем профессором в Падуе и Болонье. Самые важные его исследования посвящены химии пиррола и химическому действию света [последние совместно с Паоло Зильбером (1851—1932)]. Кроме того, Чамичан занимался многоосновными фенолами, олефинофенолами, пахучими веществами сельдерея и алкалоидами гранатового дерева. В сотрудничестве с Равенной Чамичан изучал поведение алкалоидов в растениях. Им написаны «Лекции по физической химии» и много интересных работ для «Современной науки» Цаникелли¹⁴¹.

Луиджи Маскарелли (1877—1941), ученик Чамичана, был профессором фармацевтической химии в университетах Кальяри и Турина, изучал равновесия между нитропроизводными и хлорной ртутью, иодидовые производные, химию дифенила.

Синтетические методы, беглый обзор которых был только что дан, включают синтезы органических веществ *in vitro*. Особый интерес представляют синтезы с помощью ферментов, поскольку они имитируют жизненные процессы.

Значительный вклад в химический энзиматический синтез внес Бурколо (1851—1921)¹⁴². Он обнаружил, что эмульсин обладает синтетическим действием, вызывая образование как бисахаридов из моносахаридов, так и глицеридов из глицерина и жирных кислот.

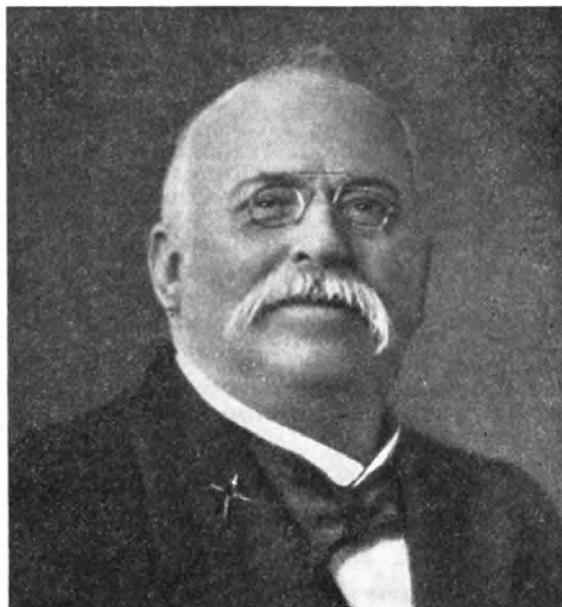
27. ВИТАМИНЫ И АНТИБИОТИКИ

В последние годы в связи с изучением витаминов, половых гормонов и антибиотиков было открыто обширное поле для синтезов.

Заслуживают особенного упоминания следующие синтезы витаминов: Кун¹⁴³ и Каррер¹⁴⁴ синтезировали витамины А и В₂, Андерзаг и Вестфаль¹⁴⁵, Уильямс¹⁴⁶, Нейрот и Луфбурроу¹⁴⁷ — витамин В₁, Райхштейн и Гуссер¹⁴⁸ — витамин С, Бергель¹⁴⁹, Смит и сотрудники¹⁵⁰ — витамин Е, Физер¹⁵¹, Каррер¹⁵² и За¹⁵³ — витамины¹⁵⁴ С и К.

Что касается гормонов, то заслуживают упоминания синтезы Бутенандта¹⁵⁵, Ружички¹⁵⁶, Мамоли¹⁵⁷, Бахмана и сотрудников¹⁵⁸.

Открытие первого антибиотика, пенициллина, в 1928 г. Флемингом начало новую главу биологической химии, разработанную главным образом оригинальными исследованиями Чейна, Флори, Абрахама, Райстрика, Ваксмана (открыл в 1944 г. стрептомицин), Крукса, Ребстока, Барца и Контрулиса (синтез хлоромидетина, 1949), Готлиба, Даггара (1872—1956), открывшего ауреомицин, Ренья и Соломона (открыли тетрацилин), Тетро и многих других исследователей.



Эмануэле Патерно.

Александр Флеминг¹⁵⁹ (1882—1955), бактериолог, профессор Лондонского университета; кроме открытия пенициллина, известен также открытием лизоцима — вещества, содержащегося в слезах и способного растворять многие бактерии, находящиеся в воздухе. В 1945 г. получил Нобелевскую премию.

Эрнест Борис Чейн (род. в 1906 г.), Нобелевский лауреат по физиологии и медицине (1945), в последние пятнадцать лет руководил биохимическим отделом Высшего института здравоохранения в Риме. Оригинальный вклад в химию успокаивающих средств и лекарств для вегетативной нервной системы внес в этом же институте другой Нобелевский лауреат Даниель Бове (род. в 1907 г.), который руководит в нем вместе с доктором Филоменой Нитти-Бове отделением терапевтической химии.

Высший институт здравоохранения основан в 1935 г. по инициативе Доменико Маротта (род. в 1886 г.), ученика Патерно. В настоящее время этот институт представляет собой один из наиболее хорошо оборудованных институтов в мире для исследований и научных изысканий в различных областях биохимии и терапии.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

¹ О методах синтеза см. K. Eibs, Die syntetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 1—2; Leipzig, 1889—1891; H. Gilman, Organic syntheses, New York, 1932; пер. на франц. яз., Masson, Paris; Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 4-е издание, под редакцией Э. Мюллера, Stuttgart, Thieme, 1951—1961; W. Theilheimer, Synthetic methods of organic chemistry, New York, 1948.

^{2*} О работах русских и советских химиков см. Ю. С. Мусабеков, История органического синтеза в России, М., Изд. АН СССР, 1958. Развитие органической химии в СССР (Серия «Советская наука и техника за 50 лет. 1917—1967»), изд. «Наука», М., 1967.

³ Как, например, это утверждали Муассан (1901) и особенно Юнгфлейш (Bull., 1913, p. LXXIV etc.).

⁴ Слова Бертло, заимствованные из его книги (1860).

⁵ Ann. chim. phys., 41, 216 (1854).

⁶ Ibid., 66, 110 (1862).

^{7*} Конечно, мы не разделяем этой точки зрения на позитивизм, который приводит к недооценке роли теоретического мышления в науке. Достаточно сказать, что именно Бертло игнорировал огромные достижения теоретической химии — структурную тео-

рию, стереохимию, периодический закон элементов и даже атомную теорию, о чем ниже говорит и автор.

⁸ О жизни и деятельности Бергло см. E. Färber, *Buch der grossen Chemiker*, Bd. II, Berlin, 1931, S. 190; I. Guareschi, M. Berthelot, *Memorie della Reale Acc. delle Scienze di Torino*, 1908; Boutaric, M. Berthelot, Paris, 1927; Jungfleisch, *Bull.*, 1913, № 3, pp. I—CCLX; Ashdown, *J. Chem. Education*, 4, 1217 (1927) [Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot, Paris, 1902; Классические синтезы М. Бергло, пер. с франц., *Успехи химии*, 8, 731 (1939); Сб. М. Бергло, 1827—1927, Л., Изд. АН СССР, 1927; В. В. Шарвин, *Марселен Бергло*, Л., Научн. хим.-техн. изд., 1928; Ю. С. Мусабеков, *Марселен Бергло*, изд. «Наука», 1965; К. А. Тимирязев, *Лавуазье XIX столетия* (Марселен Бергло, 1827—1907), в кн.: *Наука и демократия*, М., 1920, стр. 184—221].

^{9*} Сотрудником и другом Бергло был русский термохимик Лугинин (1834—1914); см. Ю. И. Соловьев, Владимир Федорович Лугинин, М., Изд. АН СССР, 1963.

¹⁰ О работах Бетти (1875—1942) см. Berlingozzi, *Gazz. chim. ital.*, 83, 693 (1953).

¹¹ О жизни и деятельности Кьопы см. I. Guareschi, *Notizie Storiche su Luigi Chiozza*, *Memorie Acc. delle scienze di Torino*, 1907; G. Morpurgo, *Boll. Soc. Adriatica di scienze naturali*, 30 (1929); G. Provenzal, *Profili di chimici italiani*, Roma, 1936, p. 209.

¹² См. G. Provenzal, *Cesare Bertagnini. Vita, opera e carteggio inedito*, Roma, 1928.

¹³ См. Greenaway, Thorpe and Robinson, *The life and work of W. H. Perkin*, London, 1932; Meldola, *Ber.*, 44, 911 (1911). [Perkin Centenary London. 100 years of synthetic dyestuffs, Pergamon Press, London, 1958.]

¹⁴ См. Armstrong, *Nature*, 124, 623 (1929).

¹⁵ *Gazz. chim. ital.*, 42, II, 417 (1912 и следующие годы); Lidia Monti, *Ibid.*, 60, 43 (1930), а также P. Pfeiffer, *J. prakt. Chem.*, 108, 341 (1924).

¹⁶ *Ber.*, 44, 2697 (1911).

¹⁷ *Gazz. chim. ital.*, 47, I, 86 (1917).

¹⁸ О жизни и деятельности Кляйзена см. Freundlich, *Ber.*, 1930, A, S. 47.

¹⁹ О жизни и деятельности Костанецкого см. Tambor, *Ber.*, 45, 1683 (1912).

²⁰ О конденсации пировиноградной кислоты с бензальдегидом см. Erlenmeyer jun., *Ber.*, 34, 817 (1901); Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 89, 1236 (1906); Mumm, *Ber.*, 45, 3236 (1912); с углеводородами см. Böttinger, *Ber.*, 14, 1595 (1881). Свободную ацетоуксусную кислоту вследствие ее неустойчивости применять в реакциях конденсации трудно. О продуктах конденсации левулиновой кислоты с бензальдегидом см. Erlenmeyer jun., *loc. cit.*; Borsche, *Ber.*, 47, 1108 (1914).

²¹ Claisen und Crismer, *Ann. Chem.*, 218, 129 (1883); Kommenos, *Ann. Chem.*, 218, 145; Stuart, *J. Chem. Soc.*, 43, 403 (1883); 47, 155 (1885); 49, 360 (1886); Einhorn und Gehrenbeck, *Ann. Chem.*, 253, 374 (1889); Braun, *Mon. f. Chem.*, 17, 207 (1896); Rhömer, *Ber.*, 31, 281 (1898); Knoevenagel, *Ber.*, 81, 2585; Verley, *Bull.*, 21, 414 (1899); Claisen, *Ber.*, 36, 3664 (1903); Riedel und Straube, *Ann. Chem.*, 367, 40 (1909); Dakin, *J. Biol. Chem.*, 7, 49 (1909); Lespieau, *Compt. rend.*, 151, 1359 (1910); Boxer and Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 740.

²² Заметку о жизни и деятельности Кнёвенагеля см. Jacobson, *Ber.*, 54, A, 269 (1921).

^{22a} *Journ. prakt. Chem.*, 37, 523 (1888); 40, 170 (1891); 60, 286, 409 (1899); 68, 487 (1903); 75, 105 (1907); 79, 418 (1909); *Ber.*, 38, 3220 (1905); 41, 1080, 2907 (1908); 42, 310, 317, 3157 (1909); *Ann. Chem.*, 363, 21 (1908); 379, 286 (1911); 385, 227 (1911); 390, 30; 393, 81 (1912); 406, 137 (1914); *Amer. Chem. Journ.*, 1908, p. 1; см., кроме того, Derick, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1152, 1162, 1181 (1911); 34, 74 (1912).

²³ О катализе и катализаторах см. Henderson, *Catalysis in industrial chemistry*, London, 1919; Hilditch, *Catalytic processes in applied chemistry*, London, 1929; Pascal, *Synthèses et catalyses industrielles*, Paris, 1925; Riedel and Taylor, *Catalysis in theory and practice*, London, 1926 [Э. Райдил и Тейлор, Катализ в теории и практике, Л., Госхимиздат, 1933]; Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, 2^e éd., Paris, 1920 [П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., Госхимиздат, 1932]; Schwab, *Katalyse vom Standpunkte der chemischen Kinetik*, Berlin, 1931 [Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетики, Л., Госхимиздат, 1934]; Woker, *Die Katalyse*, Stuttgart, 1915—1924 [Митташ и Тейс, От Деви и Деберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа, пер. В. М. Родионова, Харьков, 1934; В. И. Кузнецов, Развитие учения о катализе, М., изд. «Наука» (1964)].

- ²⁴ Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 4 B-de, 3-te Aufl., Leipzig, 1925—1931. [И. Губен, Методы органической химии, М.—Л., Госхимиздат, 1934—1949.]
- ²⁵ О Фиттиге см. F. Fichter, Ber., 44, 1339 (1911).
- ²⁶ О Толленсе см. Wichelhaus, Ber., 51, 361; Wallach, Ber., 51, 1539 (1918).
- ²⁷ О Гейтере см. Duisberg u. Hess, Ber., 63, A, 145 (1930).
- ²⁸ См. Галлер, Bull., 31, 1073 (1922).
- ²⁹ О жизни и научной деятельности Галлера см. Moureu, Ann. chim., 4, 5 (1925); Ramart, Bull. Soc. chim., 39, 1037 (1926).
- ³⁰ За большими подробностями отсылаем к кн.: G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der org. Chemie, Berlin, 1930; 3-te Aufl. von P. Kränzlein, 1939. [Г. Крэнцлейн, Хлористый алюминий в органической химии, М., ОНТИ, 1935.]
- ³¹ [Первая каталитическая органическая реакция в присутствии безводного галогенида, а именно бромиды алюминия, была открыта Г. Г. Густавсоном; см. К. Б. Пиотровский, К истории открытия каталитического действия галогенидов алюминия, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 12, 246 (1956); В. И. Есафов, К истории открытия органических реакций в присутствии безводных галогенидов алюминия, там же, 39, 104 (1962).] О жизни и деятельности Фриделя см. Harriot, Bull., 23, 1 (1900); Ladenburg, Ber., 32, 3721 (1899).
- ³² О соответствующей номенклатуре см. Натта и сотрудники, Chimica e Industria, 40, 743 (1958) и последующие годы. [М. Л. Хиггинс и др., Усп. химии, 34, 2281 (1965); см. Дж. Натта, Л. Порри, Каучуки высокорегулярной структуры. Стереоспецифическая полимеризация сопряженных диолефинов, Природа, № 4, 1968, стр. 38.]
- ^{33*} См. В. И. Есафов, Роль русских химиков в развитии методов синтеза с помощью цинкоорганических соединений, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., 6, 318 (1955).
- ³⁴ Compt. rend., 130, 1322; 132, 1182 (1900), а также Bull. Soc. chim., [4], 7, 453.
- ^{35*} О работах по металлоорганическим соединениям В. В. Челинцева и других отечественных, а отчасти и зарубежных химиков см. в кн.: В. И. Кузнецов, Развитие химии металлоорганических соединений в СССР, М., Изд. АН СССР, 1956.
- ³⁶ По этому вопросу см. Ch. Courtot, Le magnésium en chimie organique, Nancy, 1926; F. Runge, Metallverbindungen, Bd. I, Stuttgart, 1932 [Ф. Рунге, Магнийорганические соединения, Л., ОНТИ — Химтеорет, 1937]; J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen, 2 Bd-e, Stuttgart, 1905—1908; Rochow, Hurd and Lewis, The chemistry of organometallic compounds, New York, Wiley, 1957. [В СССР работы по металлоорганическим соединениям ведутся акад. Несмеяновым и его школой. См. А. Н. Несмеянов. Мой путь в химии, в кн.: А. Н. Несмеянов, Исследования в области органической химии, изд. «Наука», М., 1971, стр. 7—77.]
- ³⁷ «Руководство» печаталось парижским издательством Masson. О жизни и деятельности Гриньяра см. Dupont et Locquin в упомянутом «Руководстве».
- ³⁸ Il magnesilpirrolo ed il suo impiego per la sintesi, Mem. Acc. Lincei, 14, 509 (1924).
- ³⁹ О жизни и деятельности Б. Оддо см. G. Oddo, La chimica e l'ind., 1941, p. 245; Mingoia, Gazz. chim. ital., 71, 737 (1941).
- ⁴⁰ О научной деятельности Г. Шиффа см. I. Guareschi, Atti Acc. Scienze di Torino, 52 (1916—1917).
- ⁴¹ Moureu et Mignonac, Ann. chim., 14, 322 (1920).
- ⁴² О жизни и деятельности Курциуса см. Darapsky, J. prakt. Chem., 125, 1 (1930).
- ^{42a} См. Weygand, Ber., 73, 1284 (1940).
- ⁴³ Ann. Chem., 381, 123 (1911); 386, 374 (1912).
- ⁴⁴ О жизни и деятельности Фишера см. K. Hösch, Emil Fischer, sein Leben und sein Werk, Berlin, Verlag Chemie, 1922, а также Bergmann, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, 1931, S. 408; Knorr, Ber., 1919, S. 132; Hubson, J. Chem. Education, 19, 353 (1941).
- ^{45*} П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., Госхимтехиздат, 1932.
- ⁴⁶ О жизни и деятельности Муассана см. P. Lebeau, La vie et les travaux de Henry Moissan, Париж, 1932; A. Stock, Ber., 40, 5024 (1907). Поль Лебо (1868—1959), ученик и продолжатель трудов Муассана, преподавал фармацевтическую химию в Париже (см. Hackspill, Bull., 1961, p. 3).
- ⁴⁷ Balard, Ann. chim. phys., 12, 302 (1844).
- ⁴⁸ См. Henry, Compt. rend., 145, 899, 1247 (1907).

- ⁴⁹ *Ann. Chem.*, **14**, 133 (1835); **22**, 273 (1837).
- ⁵⁰ *Ann. chim. phys.*, **48**, 113 (1856); *Limpricht, Ann. Chem.*, **97**, 368 (1856).
- ^{51*} О жизни и деятельности Чичибабина см.: П. М. Евтеева, А. Е. Чичибабин, *Тр. Ин-та истории естеств. и техн.*, **18**, 296 (1958).
- ^{52*} Л. К. Мушкало, С. Н. Реформатский, в сб. *Очерки по истории химии в Киевском университете*, Изд. Киевск. ун-та, 1954, стр. 64. См. Б. Я. Починок, Сергей Николаевич Реформатский и «реакция Реформатского», *Наук. Зап. Київськ. ун-ту.* **14**, вып. 4, *Збірник хім. фак-ту*, № 6, стр. 33 (1955).
- ^{53*} См. Ю. С. Мусабеков, *Классик органической химии М. Г. Кучеров (1850—1911)*, *Журн. прикл. химии*, **24**, 781 (1951); А. Д. Петров, *Реакция М. Г. Кучерова*, *Успехи химии*, **21**, 250 (1952); М. С. Пешекерова, Михаил Григорьевич Кучеров, *Материалы по истории отечественной химии*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1954, стр. 56—63. В. И. Есафов, Михаил Григорьевич Кучеров. 1850—1911, изд. «Наука», М., 1972.
- ⁵⁴ *Einleitung in die moderne Chemie; Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit [Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde, Bd. 1—3, 1883.—«Памяти ушедших друзей»]*. В. Lepsius, *Festschrift zur Feier des 50 jährigen Bestehens der deut. Chem. Gesellschaft, Sonderheft der Ber.*, 1918; *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. II, Berlin, 1931, S. 136; J. Volhard u. E. Fischer, A. W. Hofmann, *Ein Lebensbild*, *Ber.*, **35**, специальный номер (1902); Playfair, Abel, Perkin and Armstrong, *J. Chem. Soc.*, **69**, 575 (1896).
- ^{55*} О жизни и деятельности Фрицше см. К. Ц. Елагина, Юлий Федорович Фрицше (1808—1871), *Тр. Ин-та истории естеств. и техн.*, **18**, 236 (1958).
- ⁵⁶ *Ber.*, **4**, 605 (1871); **5**, 105 (1872); **6**, 306 (1873).
- ⁵⁷ О жизни и деятельности Пириа см. Domenico Marotta, R. Piria. *Lavori scientifici e scritti vari*, Roma, 1932; G. Provenzal, *Profili bio-bibliografici di chimici italiani*, Roma, 1939, p. 171. [Переписка Пириа с Канниццаро и Берганьини опубликована в кн.: S. Cannizzaro, *Scritti vari e lettere inedite*, Roma, 1926.]
- ⁵⁸ О жизни и деятельности Гарриеса см. R. Willstätter, *Ber.*, 1926, A, S. 123.
- ⁵⁹ О жизни и деятельности Тимана см. O. N. Witt, *Ber.*, **34**, 4403 (1901).
- ⁶⁰ См. Lepsius, *Ber.*, 1921, A, S. 159.
- ⁶¹ *Ber.*, **21**, 751 (1889).
- ⁶² [Л. Гаттерман, *Практические работы по органической химии*, Л., Науч. хим.-техн. изд. НТО ВСНХ, 1926; Л. Гаттерман и Г. Виланд, *Практические работы по органической химии*. Переводы на русский язык вышли в 1930, 1932 и 1948 гг.] О жизни и научной деятельности Гаттермана см. P. Jacobson, *Ber.*, **54**, A, 115 (1921).
- ^{62a} *Gazz. chim. ital.*, **25**, I, 273, 341 (1895); **27**, I, 316; II, 153 (1897).
- ⁶³ См. Hofmann, *Ber.*, **18**, 1607 (1885).
- ⁶⁴ См. Herzig, *Ber.*, **49**, 893 (1916).
- ⁶⁵ См. Colman und Albert, *Ber.*, **59**, A, 7 (1926).
- ^{66*} Рекомендованное в 1927 г. Международной комиссией по химической номенклатуре наименование белков.
- ⁶⁷ См. Desgrez, *Revue scientifique*, 1921, p. 639.
- ⁶⁸ См. R. Wagner, *Ber.*, **5**, 125 (1872).
- ⁶⁹ См. Lassar-Cohn, *Ber.*, **40**, 5079 (1907).
- ⁷⁰ См. Kraemer, *Ber.*, **42**, 4089 (1909).
- ⁷¹ Был переведен также на итальянский язык А. Миолати (издан F. Vallardi, Milano). [Есть русский перевод: А. Бернтсен, *Краткий учебник органической химии*, пер. с 8-го нем. изд. Л. Явейн и А. Тило, СПб., 1903.]
- ^{72*} Поэтому получение мочевины по Вёлеру в строгом смысле слова нельзя назвать синтезом (Ю. С. Мусабеков, *Историческая оценка синтеза Вёлера*, *Вопросы истории естествознания и техники*, вып. 5, 66 (1957).
- ^{73*} Якуб Натансон (1832—1884) — польский химик, профессор Варшавской Главной школы.
- ^{74*} В 1868 г. русский химик Александр Иванович Базаров (1845—1907) открыл способ получения мочевины нагреванием смеси $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ под давлением (*Directe Darstellung des Harnstoff aus Kohlensäure und Ammoniak*, Leipzig, 1868; О строении некоторых азотистых соединений, *Университетские известия*, Киев, 1871, № 4, стр. 1—29).

- ^{75*} См. М. Тэйх, К истории синтеза мочевой кислоты, Тр. Ин-та истории естеств. и техн., **35**, 242 (1961).
- ⁷⁶ См. Ж. Арнодон, Enciclopedia di Chimica di Selmi, vol. IV, Torino, Pompa, 1870, p. 788.
- ⁷⁷ См. А. Coldi, Ber., **22**, 867 (1889); Hofmann, Ber., **23**, 3 (1890).
- ⁷⁸ См. А. Scita, Ber., 1926, A, S. 158.
- ⁷⁹ О Пеллицари см. М. Passerini, Chim. e Ind., **20**, 498 (1938).
- ^{79a*} А. Н. Шамин, Н. А. Джабраилова, Развитие химии аминокислот, изд. «Наука», М., 1974.
- ⁸⁰ О жизни и деятельности Лимприхта см. Auwers, Ber., **42**, 5001 (1909).
- ⁸¹ См. также Вериго, Ann. Chem., **135**, 176 (1865) [О. С. Степанова, Александр Андреевич Вериго, Укр. хим. журн., **22**, 122 (1956)]; Алексеев, Jahresber, 1864, p. 525; 1867, p. 503. [Ю. С. Мусабеков, Представители бутлеровского направления в химии на Украине. П. П. Алексеев (1840—1891), Укр. хим. журн., **19**, 443 (1953); В. Г. Шапошников, А. М. Бутлеров и П. П. Алексеев как основоположники теории строения красящих веществ, там же, **17**, 353 (1951).] Rasenack, Ber., **5**, 367 (1872).
- ⁸² См. Hantsch und Reddelien, Die Diazo-Verbindungen, Berlin, Springer, 1927.
- ⁸³ Ann. Chem., **106**, 123 (1858); **113**, 201 (1860); **121**, 262 (1862); **131**, 257 (1864); **137**, 39 (1866).
- ^{84*} Исторический очерк см. также в кн.: И. А. Дьяконов, Алифатические диазосоединения (Строение, свойства и реакции), изд. ЛГУ, 1958.
- ⁸⁵ Ber., **14**, 1373 (1881).
- ⁸⁶ См. S. V. Heines, J. Chem. Education, **35**, 187 (1958).
- ⁸⁷ Heines, loc. cit.
- ⁸⁸ См. W. Königs, Ber., **36**, 4417 (1903).
- ⁸⁹ Ber., **4**, 605 (1871); **5**, 104 (1872); **6**, 291, 306 (1873).
- ⁹⁰ Ann. Chem., **188**, 275 (1877); **201**, 184 (1880); **233**, 39 (1886); Ber., **27**, 244 (1894).
- ⁹¹ См. Autenrieth, Ber., **30**, 2359 (1897); **41**, 146 (1908).
- ^{91a*} Большой вклад в химию органических соединений фосфора внес А. Е. Арбузов с сотрудниками. См. Успехи химии, **20**, 521 (1951); **21**, 1137 (1952); **23**, 547 (1954).
- ⁹² См. F. Bertheim, Handb. der organ. Arsenverbindungen, Stuttgart, 1913; G. T. Morgan, Organic compounds of arsenic und antimony, London, 1918; Raiziss and Gavron, Organic arsenical compounds, New York, 1923.
- ⁹³ См., кроме упомянутой монографии Моргана, W. G. Christiansen, Organic derivatives of antimony, New York, 1924.
- ⁹⁴ См. Landolt, Ber., **23**, 905 (1890).
- ⁹⁵ См. B. Pribram, Ber., **44**, 3337 (1911).
- ⁹⁶ О жизни и научной деятельности Эрлиха см. Koch, Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II, Berlin, 1931, S. 421; Weinberg, Ber., **49**, 1223 (1911).
- ^{97*} См. также Е. М. Сенченкова, История вопроса о роли воды как источника кислорода в процессе фотосинтеза, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 11 (1961), стр. 100.
- ⁹⁸ Ber., **3**, 68 (1870).
- ⁹⁹ Proc. Roy. Soc., **77**, B, 369; **78**, B, 318 (1907); **84**, B, 101 (1911).
- ¹⁰⁰ Compt. rend., **116**, 1145, 1389 (1893). [См. А. Н. Бах, Собрание трудов по химии и биохимии, М., Изд. АН СССР, 1950; А. А. Бах и А. И. Опарин, Алексей Николаевич Бах, Биографический очерк. К 100-летию со дня рождения, 1857—1957, М., 1957.]
- ¹⁰¹ Zeit. f. Elektrochem., **11**, 745 (1905); **12**, 282 (1906).
- ¹⁰² Compt. rend., **150**, 1690 (1910).
- ¹⁰³ Proc. Roy. Soc., **87**, B, 163, 556 (1913); **90**, B, 168 (1919).
- ¹⁰⁴ См. Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin, Springer, 1918.
- ¹⁰⁵ G. Oddo, Trattato di chimica organica, Palermo, Sandron, 1930, p. 164.
- ¹⁰⁶ Об этом фундаментальном биохимическом процессе см. J. A. Bassham et M. Calvin, Le cycle du carbone dans la photosynthèse, Paris, Dunod, 1959; R. Hill and C. P. Whittingham, Photosynthesis, London, Methuen, 1955 (Chim. e Ind., **38**, 340, 1956).
- ¹⁰⁷ См. Brigl., Ber., **64**, A, 15 (1931).

ХИИ. ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

¹⁰⁸ Haber und Willstätter, Ber., 64, 2844 (1931). О научной деятельности Вильштеттера см. Rolf Huisgen, J. Chem. Education, 38, 10 (1961). А. Штоль редактировал публикацию автобиографических записок Вильштеттера «Aus meinem Leben» (1949).

^{109*} О Вагнере (1849—1903) и его работах по изучению строения терпенов см. А. Е. Арбузов, Егор Егорович Вагнер (К 100-летию со дня рождения), Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 4, 46 (1952).

^{110*} Об И. Л. Кондакове (1857—1931) см. А. Е. Арбузов, Краткий очерк развития органической химии в России, М.—Л., Изд. АН СССР, 1948, стр. 209; Н. Я. Ряго, Из истории химического отделения Тартуского государственного университета, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 12, 105 (1956). О Кондакове, стр. 124 и сл.

^{111*} Роль русских химиков (А. М. Бутлерова, А. Е. Фаворского, С. В. Лебедева, И. Л. Кондакова и др.) в изучении исходных мономеров и процессов полимеризации приведших к синтезу каучука, освещена в кн.: В. И. Кузнецов, Развитие исследований полимеризации непредельных соединений в СССР (К 100-летию со дня рождения А. Е. Фаворского), М., Изд. АН СССР, 1959.

¹¹² J. prakt. Chem., 55, 4 (1897).

¹¹³ Ann. Chem., 383, 157 (1911).

¹¹⁴ J. Soc. Chem. Ind., 31, 616 (1912).

^{115*} См. также В. И. Кузнецов, О развитии исследований мономеров для синтеза каучука, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 30, 195 (1960).

^{116*} Впервые проблема промышленного получения каучука была решена Лебедевым, и в 1931 г. в Советском Союзе был получен на опытном заводе первый синтетический каучук. Этот каучук был продуктом полимеризации бутадиена, в свою очередь полученного из этилового спирта. Лебедеву впервые удалось осуществить его одновременную каталитическую дегидрогенизацию и дегидратацию с выходом бутадиена около 25% от исходного продукта. См. сб.: Академик Сергей Васильевич Лебедев. К восьмидесятилетию со дня рождения, М., Изд. АН СССР, 1954, и упомянутую монографию В. И. Кузнецова.

^{117*} Исторические сведения об изучении терпенов до середины XIX в. см. в докторской диссертации Бутлерова «Об эфирных маслах», А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 502, специально о работах русских химиков см. в статье: В. В. Вороненков и Ю. С. Мусабеков, Основные этапы и направления развития химии терпенов в России, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 39, 195 (1962).

^{118*} Работы по военно-техническому использованию нитроглицерина начаты были в России; см. П. М. Лукьянов, История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX в., т. 5, М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 400 и сл.; А. Я. Авербух, О работах Н. Н. Зинина по нитроглицерину, Вопросы истории естеств. и техн., вып. 15, 119 (1963); его же, Василий Фомич Петрушевский, Работы в области взрывчатых веществ, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 35, 167 (1961).

¹¹⁹ Sobrero, Ann. Chem., 80, 108 (1851).

¹²⁰ Однотомник вышел в издательстве Utet в Турине; см., кроме того: M. Giua, L'opera di Ascanio Sobrero, Gazz. chim. ital., 89, 3 (1959) [П. М. Лукьянов, Асканио Собrero (К 150-летию со дня рождения), Вопросы истории естествознания и техники, вып. 14, стр. 134 (1963)].

^{121*} Бредту принадлежит известное правило, согласно которому узловой атом мостиковой системы не может быть соединен двойной связью с другим атомом. Правило это имело большое значение для установления строения терпенов.

¹²² См. J. Chem. Soc., 1927, p. 3190.

¹²³ Deléphine, Bull., 25, 521 (1919).

^{124*} См. В. И. Кузнецов, Развитие учения о катализе, М., изд. «Наука», 1964; его же, Развитие каталитического органического синтеза, изд. «Наука», М., 1964.

^{125*} См. Н. Д. Зелинский, К 35-летию научной деятельности академика В. Н. Ипатьева, Л., Госхимиздат, 1929. А. М. Максименко, Ю. С. Мусабеков, В. И. Кузнецов, В. Н. Ипатьев, Химия и жизнь, № 1, 76 (1968).

¹²⁶ См. Bodenstein, Ber., 64, A, 37 (1931).

^{126a*} А. Н. Шамин, Химический синтез белка (Исторический очерк), изд. «Наука», М., 1969, его же, Развитие химии белка, изд. «Наука», М., 1966.

¹²⁷ Atti Accad. Lincei, 2, 261 (1925).

¹²⁸ Ле Блан (1888) получил также изохинолин перегонкой имиды *o*-фенилацетокрбонной кислоты с цинковой пылью в токе водорода.

- ¹²⁹ Ciamician e Ravenna, Sul significato biologico degli alcaloidi nelle piante, Bologna, Zanichelli, 1921.
- ^{130*} В установлении связи алкалоидов с пиридиновыми и хинолиновыми основаниями большое участие принимал Вышнеградский. См. А. Н. Кост и В. Г. Яшунский, Алексей Николаевич Вышнеградский (К 100-летию со дня рождения), Успехи химии, **21**, 260 (1952); Ю. С. Мусабеков, Выдающийся представитель бутлеровской школы Алексей Николаевич Вышнеградский (К 100-летию со дня рождения), Журн. прикл. химии, **25**, 681 (1952).
- ^{130a} См. также Nagai, Engl. Pat., 120.936.
- ^{131*} Или «животное масло», получаемое сухой перегонкой остатков животных.
- ¹³² См. R. Nasini, Icilio Guareschi — storico della chimica, Atti della Soc. ital. progr. scienze, 1918. Библиографические сведения о Гуарески имеются в Nuova Enc. di chimica, vol. XIII, p. 2.
- ¹³³ См. C. Schotten, Ber., **40**, 5131 (1907).
- ¹³⁴ См. Curtius und Bredt, Ber., **45**, 3781 (1912).
- ¹³⁵ См. A. Weinberg, Ber., **57**, A, 1924, S. 13.
- ¹³⁶ См. Ber., **68**, A, 43 (1935).
- ¹³⁷ См. обобщающую работу О. Дильса, Zeit. angew. Chem., **42**, 911 (1929), а также K. Alder, Die Methoden der Dien-Syntese, Berlin, 1939.
- ^{137a*} О роли русских химиков в открытии и разработке диенового синтеза см. в статье: В. И. Есафов, К истории открытия диенового синтеза, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 18, стр. 63 (1965).
- ^{137б*} Автор не рассматривает синтеза алициклических соединений. В этой области много выдающихся достижений принадлежит химикам нашей страны, начиная с первого синтеза шестичленного алицикла (В. В. Марковников и Г. А. Крестовников, 1879). О синтезах алициклических соединений см. в кн.: В. И. Кузнецов, Возникновение химии алициклических соединений, М., Изд. АН СССР, 1961; см. также В. И. Кузнецов и К. С. Ватулян, О синтезах первых алициклических соединений, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, **39**, 212 (1962).
- ^{138*} См. также Е. М. Сенченкова, Возникновение учения о фотосинтезе и его развитие до середины XIX в., Тр. Ин-та истории естеств. и техники, **32**, 91 (1960).
- ^{139*} Имеются в виду производные, содержащие группу $C_6H_5-CH=CH-CH<$.
- ¹⁴⁰ О деятельности Патерно см. F. G. Palazzo, Gazz. chim. ital., **81**, 3 (1951).
- ¹⁴¹ См. G. Plancher, Gazz. chim. ital., **44**, 1 (1942).
- ¹⁴² J. Pharm. Chim., **5**, 569; **6**, 13, 56, 97, 164, 193, 298, 442 (1912). См. также Pottevin, Compt. rend., **136**, 1152 (1903); **138**, 37 (1904); Armstrong and Gosney, Proc. Roy. Soc., B, **86**, 586 (1913); **88**, 176 (1915).
- ¹⁴³ Kuhn, Ber., **67**, 1932 (1934); **70**, 853 (1937).
- ¹⁴⁴ Karrer, Helv. chim. acta, **18**, 69, 1130 (1935); **23**, 284 (1940).
- ¹⁴⁵ Andersag und Westphal, Ber., **70**, 2035 (1937).
- ¹⁴⁶ Williams, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1063, 1504 (1936).
- ¹⁴⁷ Heyroth and Loofbourow, Biochem. J., **30**, 651 (1936).
- ¹⁴⁸ Reichstein und Gussner, Helv. chim. acta, **18**, 608 (1935).
- ¹⁴⁹ Bergel, J. Chem. Soc., 1938, p. 1382.
- ¹⁵⁰ Smith, Unguade, Stevens und Cristman, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2615 (1939).
- ¹⁵¹ Fieser, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2467 (1939); **62**, 286 (1940).
- ¹⁵² Karrer, Helv. chim. acta, **23**, 272 (1940).
- ¹⁵³ Sah, Ber., **70**, 499 (1937); **73**, 1430 (1940).
- ^{154*} Упомянутые здесь витамины известны и под другими названиями: витамин А — ретинол, В₂ — рибофлавин, В₁ — тиамин, С — аскорбиновая кислота, Е — токоферол, витамины К представляют собой производные 2-метил-1,4-нафтохинона.
- ¹⁵⁵ Butenandt und Hanisch, Ber., **68**, 1859 (1935); Zeit. phys. Chem., **237**, 88 (1935).
- ¹⁵⁶ Ružička und Wettstein, Helv. chim. acta, **18**, 1264, 1478 (1935).
- ¹⁵⁷ Mamoli e coll., Zeit. phys. Chem., **248**, 277 (1937); Gazz. chim. ital., **68**, 311 (1938); Chim. e Ind., **21**, 70 (1939); Ercoli, Ibid., **22**, 14, 449 (1940).
- ¹⁵⁸ Bachman, Cole und Wilds, J. Am. Chem. Soc., **62**, 824, 2084 (1940).
- ^{159*} О Флеминге см. А. Моруа, Жизнь Александра Флеминга, пер. с франц., Издательство, М., 1961.

ХИМИЧЕСКОЕ
СРОДСТВО
В
НОВЕЙШИЙ
ПЕРИОД

XIV

1. ТЕРМОХИМИЯ

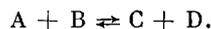
Понятие *простого избирательного сродства* по Бергману наилучшим образом дополнялось понятием массы по Бертолле (см. стр. 164). Однако, как уже говорилось выше, после признания закона определенных отношений и тщательных исследований Пруста труды Бертолле не получили отклика, так как в то время все химики были заняты проблемой установления состава тел и экспериментального подтверждения справедливости атомной теории. В первые десятилетия прошлого века, особенно под влиянием законов электролиза Фарадея, электрохимические доктрины вызвали большой интерес у химиков и вместе с тем вновь возникла все еще жгучая проблема химического сродства. Исходя из термохимических соображений, Томсен (1854) и Бертло (1867) поставили эту проблему на экспериментальное основание. Томсен избрал мерой химического сродства количество теплоты, выделяющейся при химических реакциях, исходя из положения, согласно которому *напряженность силы, проявляющейся при образовании соединения, может быть измерена в абсолютных единицах, потому что она равна выделяющемуся при этом количеству теплоты.*

Бертло, опираясь также на многочисленные термохимические данные, пришел к известному *принципу максимальной работы*¹, а именно что *всякое химическое изменение, происходящее без участия энергии извне и приводящее к образованию определенного вещества или системы вещества, сопровождается выделением теплоты.* Он также утверждал, что работа сродства измеряется количеством теплоты, которое выделяется в результате химического превращения, происходящего в момент соединения.

Ю л и с Т о м с е н (1826—1909) был профессором Копенгагенского университета и руководил (с 1853 г.) первой криолитовой фабрикой, построенной им в Дании. Его следует считать одним из основоположников термохимии, которую он обогатил своими многочисленными и точными работами, собранными в переводе на немецкий язык в четырех томах под заглавием «Термохимические исследования» (1882—1886). Он написал «Термохимию» для физико-химической серии, публиковавшейся Рамзаем².

2. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

В том же самом году, когда Бертло пришел к этим выводам, в работе двух скандинавских математиков К. М а к с и м и л и а н а Г у л ь д б е р г а (1836—1902) и П е т е р а В а а г е (1833—1900) был высказан *закон действия масс*. После ознакомления с идеями Бертолле эти ученые пришли к выводу, что химическое действие вещества пропорционально его действующему количеству³. Для каждой реакции существует *коэффициент сродства*, выражающий зависимость реакции от различных факторов, таких, как природа реагирующих веществ и температура. Особенно интересен вывод константы равновесия при рассмотрении обратимой реакции типа



Обозначая концентрации веществ, участвующих в реакции, c_A , c_B , c_C и c_D и принимая, что их количества, вступающие в реакцию, пропорциональны их концентрациям, будем иметь

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_C c_D,$$

где $k_1 c_{ACB}$ отвечает количеству превращающихся веществ А и В, а $k_2 c_{CSD}$ — количеству образующихся веществ С и D.

Из последнего выражения получаем

$$\frac{c_{ACB}}{c_{CSD}} = \frac{k_2}{k_1} = K,$$

где K — константа равновесия.

Закон действия масс, которому отвечает приведенное уравнение, был подтвержден Вант-Гоффом ⁴ (1877) на основе термодинамических соображений. Он исходил из положения, что каждое превращение, обратимое при постоянной температуре, производит определенное количество работы, зависящее от начальной и конечной стадий, но не зависящее от промежуточных ступеней, через которые оно протекает. Это положение известно как закон Гесса.

В 1869 г. Август Фридрих Горстман (1842—1929) обратил внимание химиков на тот факт, что в химических реакциях тепловой эффект и сродство часто практически совпадают друг с другом. Иные пути были избраны в работах по определению удельных коэффициентов сродства различных веществ. Один из таких путей, основанный на объемных и оптических методах, использовал Оствальд ⁵, который определял относительные удельные коэффициенты сродства из пропорций, в которых основание соединяется с несколькими кислотами в смеси. Эти исследования смогли получить новое и яркое освещение только после создания Аррениусом теории электролитической диссоциации, т. е. когда было принято во внимание влияние, оказываемое ионами водорода на ход некоторых реакций, например инверсию сахаров, ранее изученную Людвигом Фердинандом Вильгельми ⁶ (1812—1864) и заново исследованную с привлечением новых критериев Лёвенталем и Ленсеном, а также самим Оствальдом (1895), гидролиз эфиров уксусной кислоты (Вардер, 1882; Райхер, 1885; Оствальд, 1887; Уокер, 1889), омыление амидов (Оствальд, 1883) и др.

При обсуждении этой стадии развития теории химического сродства нельзя забывать о работах по изучению термической диссоциации. Эти работы, начало которым положили наблюдения Гроува над расщеплением паров воды на исходные элементы при контакте с раскаленной добела платиной, систематически проводились Сент-Клер Девилем, введшим понятие *упругости диссоциации* ⁷.

Если, как утверждает Гребе ^{7а}, работы Сент-Клер Девиля способствовали, с одной стороны, объяснению замеченных аномалий плотностей паров и тем самым, хотя и косвенно, подтверждали теорию Авогадро, то, с другой стороны, эти работы послужили стимулом для изучения химического сродства, поскольку способствовали выяснению природы определенных реакций.

Анри Этьен Сент-Клер Девиль (1818—1881) был профессором в Сорбонне, занимался неорганической химией: ему принадлежит заслуга введения в химию понятия диссоциации. Его «Лекции по диссоциации» ⁸ представляют даже и теперь интерес благодаря обилию оригинальных наблюдений и серьезности обсуждения. В 1854 г. Девиль получил алюминий по реакции между хлоридом алюминия и металлическим натрием, а год спустя, на Парижской выставке, представил первый слиток металлического алюминия; в 1856 г. он получил тот же металл электролизом двойного хлорида алюминия и натрия. Девиля поэтому считают пионером промышленности алюминия ⁹.

3. АРРЕНИУС И ЕГО РАБОТЫ

После открытия вольтова столба и установления законов электролиза Фарадея стала медленно укрепляться идея, что многие вещества в растворе диссоциированы на ионы¹⁰. Гипотезы по этому вопросу были высказаны Гротгусом¹¹ (1805), Уильямсоном (1851), Клаузиусом (1857), Гитторфом (1866—1869), Гельмгольцем (1882) и Адольфом Бартоли (1882), но они не дали настоящего решения этой проблемы, ограничившись качественной стороной. Заслуга правильной постановки вопроса принадлежит Сванте Аррениусу, который в статье «Исследования гальванической проводимости электролитов» (представленной в 1883 г. Стокгольмской академии наук в качестве резюме его докторской диссертации) не только высказал предположение, что электролитическая диссоциация вызывается растворителем в момент растворения соли, но и принял, что диссоциация усиливается с разбавлением. Кроме того, Аррениус отождествил химическую активность со степенью диссоциации на ионы, утверждая, что соединение тем более активно, чем больше оно диссоциировано на свои ионы. Ни докторская диссертация, ни только что упомянутая статья не получили благоприятного отклика в шведской научной среде, вследствие чего молодой Аррениус задумал публикацию обзора своих «Исследований проводимости электролитов» на французском языке. Именно в этот момент Аррениус познакомился с Оствальдом, тогда профессором в Риге, которого привлекла не только оригинальность теории Аррениуса, но и ее убедительность при объяснении многих явлений, характеризующих поведение вещества в растворе. По договоренности между Оствальдом, Аррениусом и еще одним молодым химиком, голландцем Вант-Гоффом (яркая оригинальность которого также вызвала нелюбовь к нему в официальных научных кругах), возник руководимый Оствальдом «Журнал физической химии»¹² (1887); в первом номере его появилась знаменитая статья Вант-Гоффа об отношении между осмотическим давлением и давлением газов, статья Аррениуса о диссоциации растворенных в воде веществ (эта статья рассматривается как исток, от которого берет начало теория электролитической диссоциации) и статья Оствальда о термонеutralности растворов оснований и кислот. Это были первые шаги молодой физической химии¹³. Клеве, учителю Аррениуса в Швеции, казалось довольно-таки фантастичным предположение, что в водном растворе хлористого натрия существуют диссоциированные ионы хлора и натрия, не обнаруживая, по крайней мере частично, своих свойств. Но настойчивость Аррениуса и поддержка Оствальда и Вант-Гоффа помогли преодолеть это предубеждение. С другой стороны, теория Аррениуса получила экспериментальное подтверждение, достаточное для того, чтобы сломить любое противодействие.

В статье об отношении между осмотическим давлением и давлением газов Вант-Гофф¹⁴ показал, что общее выражение $PV = RT$ справедливо для осмотического давления веществ типа сахарозы, но не оправдывается для водных растворов солей, кислот и оснований. Для веществ такой природы следует ввести коэффициент i (названный «коэффициентом i Вант-Гоффа»), в результате чего приведенное выражение принимает вид $PV = iRT$.

Значение этого коэффициента было экспериментально определено Аррениусом и объяснено на основе его теории электролитической диссоциации. Из исследований Рауля (1882—1886) было известно, что криоско-



Сванте Аррениус.

пическим методом нельзя определить точные молекулярные веса солей, кислот и оснований в водном растворе. Аррениус сразу же высказал предположение, что это обусловлено диссоциацией названных веществ на ионы, которые, подобно молекулам, понижают точку замерзания растворителя. Если соединение в присутствии воды дает два иона, понижение точки замерзания в случае разбавленных растворов, в которых происходит полная диссоциация, будет вдвое большим, чем вызванное недиссоциированной молекулой; в тех же условиях электролиты, образующие три иона, дают втрое большее понижение и т. д. При делении величины молекулярного понижения температуры замерзания электролита на постоянную растворителя получают значение коэффициента i Вант-Гоффа. Для водных растворов $i = \frac{\Delta}{1,85}$; степень диссоциации электролитов, дающих два иона, $\alpha = i - 1$, для электролитов, дающих три иона, $\alpha = \frac{i-1}{2}$ и для электролитов, дающих n ионов, $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$.

Аналогичные отношения были получены тонометрическим методом (Тамман, 1885; Уокер, 1888) и абзулиоскопическим методом (Г. К. Джонс, 1897).

Сванте Август Аррениус (1859—1927) родился в Вике, близ Упсалы, учился в Упсальском университете у Клеве; в 1881 г. посещал Стокгольмский институт физики, руководимый Эдлунгом, и в 1884 г. получил докторскую степень за диссертацию о «гальванической проводимости электролитов». Этой и последующими работами Аррениус положил основание теории электролитической диссоциации, которую следует рассматривать как одно из самых крупных достижений новой науки. В 1895 г. Аррениус был назначен профессором в Стокгольм. В 1905 г. становится президентом Физико-химического института Нобелевского комитета, в 1902 г. награжден медалью Дэви, в 1903 г. получил Нобелевскую премию. Его экспериментальные исследования почти все посвящены доказательству теории электролитической диссоциации. Аррениус написал много популярных работ, по стилю очень лаконичных, иногда трудных для понимания, но все же привлекательных: «Курс теоретической электрохимии», «Теории химии», «Химия и современная жизнь»¹⁵. Аррениус занимался также космогоническими и биохимическими проблемами и написал «Образование миров» (1906), «Жизнь Вселенной» (1908), «Судьба звезд» (1915) и другие работы¹⁶.

Гарри К. Джонс (1865—1916), ученик Оствальда, был профессором физической химии в Балтиморе. Ему принадлежат различные исследования по теории электролитической диссоциации. Джонс вдохнул жизнь в гидратную теорию растворов. Он написал несколько курсов, из которых «Основы физической химии»¹⁷ переведен также и на итальянский язык. Книгу «Новая эра в химии» (1913) он посвятил развитию молодой физической химии.

4 ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

В 1888 г. Оствальд¹⁸ сформулировал закон разбавления, который применил к большому числу электролитов. Теория Аррениуса объясняла проводимость электролитов диссоциацией на ионы¹⁹. Если вещество, растворенное в воде, не диссоциирует, проводимость раствора равна нулю или близка к нулю; полной диссоциации должна отвечать максимальная проводимость. Диссоциация и проводимость, следовательно, пропорциональны. Обозначим через μ_v проводимость при разбавлении v и через μ_∞ проводимость при полной диссоциации, тогда $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Допустим, имеется N грамм-молекул электролита в объеме раствора V . Если αN молекул ионизировано, а $(1 - \alpha) N$ молекул не ионизировано, то, следовательно,

$$K = \frac{1}{V} \cdot \frac{\alpha N \cdot \alpha N}{(1 - \alpha) N} = \frac{N}{V} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha},$$

где K — константа электролитической диссоциации.

$$\frac{N}{V} = c = \frac{1}{v},$$

где v обозначает разбавление, иными словами, число литров, в которых растворена одна грамм-молекула электролита; отсюда

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}.$$

Закон разбавления Оствальда, как показал Бредиг²⁰, справедлив также для слабо диссоциированных электролитов, тогда как для сильных электролитов Рудольфи²¹ предложил уравнение

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{v}}, \text{ а Вант-Гофф}^{22} K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2 v}.$$

Исследования, проведенные с целью установить соответствие между законом разбавления и экспериментальными фактами, также способствовали лучшему выяснению взаимосвязи между электролитической диссоциацией и химическим сродством.

В последующий период теория электролитов была подвергнута глубокому критическому рассмотрению со стороны Дебая и Хюккеля и особенно руководителя Института общей химии Болонского университета Дж. Бонино (род. в 1899 г.). Бонино в то же время одним из первых занимался инфракрасной спектроскопией, и ему принадлежат многочисленные исследования раман-спектров некоторых типов органических соединений.

Изучение скоростей реакций, которое составляет содержание *химической кинетики*²³, и приложение закона Гульдберга и Вааге к химическим реакциям привело к представлению о *порядке* данной реакции²⁴. Кроме работ Пеана де Сент-Жилля и Бертло (1862) по определению скорости этерификации, следует упомянуть об исследованиях Боденштейна (1894) по диссоциации иодистоводородной кислоты, Нойеса (1895—1896) по восстановлению хлорного железа хлористым оловом, Нойеса и Уасона (1897) по изучению реакции между сульфатом двухвалентного железа и хлоратом калия, Ганча (1894) и Ли (1895) по превращению син-формы альдоксимов в анти-форму, Кноблауха (1898) по омылению эфиров двухосновных кислот, Джадзона и Уокера (1898) по восстановлению бромноватой кислоты бромистоводородной, Боденштейна (1899) по соединению кислорода с водородом, Вегшнайдера (1902) и Эйлера (1902) по инверсии сахарозы, Вили (1903) по разложению нитрита аммония в водном растворе, Скобаи (1903) по термическому разложению хлората калия и т. д.^{24а}.

Влияние растворителей на скорость реакций было предметом интересных исследований. Работы Меншуткина²⁵ на количественной основе разъяснили влияние некоторых растворителей на скорость образования четвертичных солей из третичных оснований и соответствующих алкилиодидов; работы Джонса²⁶ показали, что в спирте цианат аммония превращается гораздо быстрее в мочевины, чем в воде. Напомним о наблюдениях Уанклина (1869), заметившего, что сухой хлор не действует на железо и некоторые другие металлы (именно это наблюдение привело Книтча в 1888 г. к использованию железных баллонов для хранения безводного жидкого хлора), и о наблюдениях Бейкера (1894), заметившего, что сухая газообразная хлористоводородная кислота не реагирует с сухим аммиаком.

Николай Александрович Меншуткин (1842—1907), один из самых выдающихся русских химиков, профессор в Петербурге, провел многочисленные исследования по органической химии (мочевина, амиды и т. д.) и физической химии (этерификация, катализ)²⁷.

Артур А. Нойес (1866—1931), профессор в Бостоне, работал по органической и физической химии и внес значительный вклад в теорию электролитической диссоциации (числа переноса, проводимость, равновесие в растворе, криоскопия водных растворов и пр.). Его перу принадлежит несколько курсов и лабораторных руководств²⁸.

Георг Бредиг (1868—1944), ученик Оствальда и Аррениуса, был профессором физической химии и электрохимии в Карлсруэ. Выполнял многочисленные исследования по электрохимии; замечателен его электрометод приготовления коллоидальных суспензий. Бредиг руководил изданием «Руководства» по физической химии, в написании которого принимали участие многие ученые.

Макс Боденштейн (1871—1942), профессор электрохимии в Ганновере и преемник Нерста на кафедре физической химии Берлинского университета; ему принадлежат многочисленные исследования по термической диссоциации и электрохимии²⁹.

5. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Изучение влияния давления и температуры на химические реакции привело к постулированию *принципа подвижного равновесия*.

Рассматривая влияние давления, Ле Шателье³⁰ установил, что *всякое изменение одного из факторов равновесия вызывает такое превращение в системе, в результате которого этот фактор изменяется в направлении, противоположном рассматриваемому*. Десять лет спустя Вант-Гофф следующим образом сформулировал влияние температуры: *повышение температуры смещает равновесие в таком направлении, в котором реакция идет с поглощением тепла; понижение температуры смещает равновесие в таком направлении, в котором она идет с выделением тепла*^{30а}.

Принцип подвижного равновесия стал руководящим началом при экспериментальном изучении многих реакций, в том числе и имеющих значение для химической промышленности.

Равновесную реакцию $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ изучал Ган³¹, пропускавший смесь этих газов через нагретую кварцевую или фарфоровую трубку, содержащую губчатую платину; реакцию $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ изучали Боденштейн и Поль³²; очень важную для промышленности реакцию $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ изучали Габер и сотрудники³³. Исследования Габера позволили осуществить промышленный синтез аммиака, и от этих исследований берут начало технические процессы, использованные во многих странах.

Следует упомянуть и о реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, положенной в основу процесса Дикона, хотя она теперь почти полностью потеряла свое техническое значение; эта реакция послужила для термодинамического доказательства закона действия масс с помощью так называемого *ящика Вант-Гоффа*³⁴ и экспериментально изучена Фалькенштейном³⁵. Экспериментальные результаты подтвердили надежность закона действия масс и еще больше показали убедительность законов энергетики. Гельмгольц, которому принадлежит большая заслуга в распространении принципов энергетики на химические процессы³⁶, мог поэтому утверждать, что учение о химическом сродстве есть не что иное, как учение об энергетических законах химических процессов. Но применение обоих принципов термодинамики к химии, даже с введением Дюгемом (1886) понятия о *термодинамическом потенциале*, не разъясняло многих реакций, которые смогли получить правильное истолкование только на основе нового принципа, известного как третий принцип термодинамики. О нем речь будет идти дальше.

А н р и Ле Ш а т е л ь е (1850—1936), профессор в Париже, один из выдающихся химиков нового периода, внес значительный вклад в химию цементов, процессов горения и в изучение многих реакций между газами. Ле Шателье одним из первых применил термодинамику к химии и металлургии. Им написаны «Лекции об углероде» (1908; 2-е изд., 1926) и «Кремнезем и силикаты» (1914)³⁷.

П ь е р Д ю г е м (1861—1916), французский физик, с 1895 г. профессор в Бордо; внес оригинальный вклад в развитие физической химии, применив основные принципы термодинамики к химическим процессам. Поистине новаторскими были его труды «Термодинамический потенциал и его применение к химической механике» (1886) и «Термодинамика и химия» (1902); он был одним из самых убежденных сторонников энергетики³⁸. Дюгем был также страстным историком физики, но не всегда отличался объективностью, как об этом свидетельствует его начатый в 1913 г. труд в нескольких томах «Система мира, история космогонических учений от Платона до Коперника». Для эпистемологии представляет интерес его «Физическая теория» (1906)³⁹.

Фриц Габер (1868—1934), профессор и директор Института физической химии в Мюнхене (Бавария), профессор физики и электрохимии в Берлине. Габер был одним из замечательных ученых нашего века. Он изучал различные проблемы электрохимии и применил принципы термодинамики к реакциям между газами. Последние работы привели его в сотрудничестве с Карлом Бошем (1874—1940) к практическому осуществлению синтеза аммиака из элементов. Этим синтезом Габер не только предоставил пангерманизму одно из самых страшных средств для ведения войн 1914—1918 и 1939—1945 гг., но и начал новую эру в химической промышленности, потому что таким путем появился способ приготовления в значительных количествах азотной кислоты и аммиака, столь необходимых для ведения цивилизованного хозяйства.

Во время войны 1914—1918 гг. Габер руководил химической службой немецких войск и принимал активное участие как организатор применения боевых отравляющих веществ. Должно быть, судьба приберегла ему горький конец, потому что, будучи евреем, он попал под удар расистских законов нацистов и поэтому был вынужден в 1933 г. покинуть Германию. Умер изгнанником в Базеле в 1934 г. В 1918 г. Габер получил Нобелевскую премию по химии ⁴⁰.

6. РАУЛЬ И КРИОСКОПИЯ

Франсуа Рауль (1830—1901), профессор университета в Гренобле, работал в области электрохимии, термохимии и аналитической химии. Главная его заслуга — разработка метода *криоскопии*. Этот термин он ввел в 1885 г. для наименования метода, позволяющего изучать растворенные вещества, основываясь на наблюдении температур замерзания их растворов.

Уже Чарльз Бледден (1748—1820) заметил (1788), что *понижение точки замерзания растворителя пропорционально количеству растворенного вещества*. Впоследствии С. М. Депрэ (1792—1863), Рюдорф (1861) и де Коппе (1871), изучая точки замерзания концентрированных соляных растворов и их максимальную плотность, нашли, что закон Бледдена в общем оправдывается удовлетворительно. В серии многочисленных работ, опубликованных в 1882—1886 гг., Рауль вместо соляных растворов изучал понижение точки замерзания, вызываемое органическими веществами, растворенными в воде и других растворителях, и пришел к количественному выводу огромной важности. Обозначая через A понижение точки замерзания, производимое 1 г вещества, растворенного в 1000 г растворителя, и через M молекулярный вес растворенного вещества, имеем $MA = L$, где L — *молекулярное понижение точки замерзания растворителя*. Рауль нашел, что оно *приблизительно постоянно для разбавленных растворов различных растворенных веществ*. Отношение L/M приблизительно постоянно независимо от природы растворителя; *при растворении грамм-молекулы какого бы то ни было вещества в 1000 г растворителя получается одно и то же понижение точки замерзания*. Это и составляет закон Рауля, установленный в 1882 г. и позволяющий определять молекулярный вес растворенного вещества, если между ним и растворителем не обнаруживаются криоскопических аномалий. Такое определение молекулярного веса посредством криоскопического метода, введенное в практику Эрнстом Бекманом (1853—1923) с 1888 г., оказалось настолько простым и быстрым, что вскоре вытеснило метод, основанный на определении плотности пара.

Исследования Рауля по этому вопросу были суммированы в прекрасной монографии «Криоскопия» (1900). Рауль занимался также изучением влияния растворенных веществ на упругость паров растворителей; полученные им результаты были обобщены в монографии «Гонометрия».

7. ОСТВАЛЬД И ЕГО РАБОТЫ

Вильгельм Оствальд (1853—1932) родился в Риге, был сначала профессором в местном Политехникуме, затем профессором в Лейпциге, где основал Институт физической химии, который вскоре приобрел мировую славу. В период преподавания в Риге (1882—1887) Оствальд стал известен рядом работ по изучению химической динамики, в которых развивал представления о контактном, или каталитическом, действии. Новый период научной деятельности Оствальда начался с основания «Журнала физической химии» (1887) после того, как Аррениус выступил с теорией электролитической диссоциации. Деятельность Оствальда как ученого характеризуется теоретической разработкой общих принципов химии, экспериментальными исследованиями активности кислот и оснований и вообще проблемы химического сродства, изучением каталитического окисления аммиака и т. д.⁴¹ В Лейпцигской лаборатории сформировалось много известных химиков, таких, например, как Нернст, Ле Блан, Джонс, Бредиг, Боденштейн, Фрейндлих, Друккер, В. Бёттгер, П. Вальден и др.⁴²

В 1883—1887 гг. Оствальд опубликовал «Учебник общей химии» в двух томах, из которых первый был посвящен стехиометрии, а второй — учению о сродстве (2-е издание вышло в 1910—1911 гг.). Это оригинальное руководство в течение нескольких десятилетий служило источником, к которому обращались преподаватели и исследователи. Литературная деятельность Оствальда поразительна. Из его многочисленных сочинений следует упомянуть: «Научные основы аналитической химии» (1894), «Руководство и справочник для проведения физико-химических измерений» (1893), «Электрохимия, ее история и теория» (1896), «Основы неорганической химии» (1900), «Школа химии» (1903). Он занимался также историей химии и написал монографию биографического характера «Великие люди»⁴³, открывшую серию под тем же названием, где он дал исторические портреты некоторых знаменитых ученых. С историей химии связана также основанная Оствальдом прекрасная серия «Классики точных наук», состоящая из нескольких сотен небольших однотомников, где воспроизведены считающиеся классическими работы в области математических, физических и химических наук.

Одной из характерных черт склада ума Оствальда была его многогранность, которая привела его также к обсуждению вопросов философского характера. Его «Лекции по натурфилософии» (1900) были направлены на признание, в новой форме, философского материализма, но эта попытка осталась бесплодной, потому что Оствальд не всегда четко отделял то, что принадлежит к философской спекуляции, от того, что относится, так сказать, к научной эпистемологии и методологии⁴⁴.

Оствальд основал «Летописи натурфилософии»⁴⁵ и написал превосходную книгу «Энергия и ее превращения» (1908), где развивал идею энергетического представления о Вселенной. В последующие годы Оствальд занялся рациональной систематикой цветов и написал «Азбуку цветов» и «Цветоведение». В последние годы он напечатал в трех томах «Линии жизни», где, кроме автобиографических заметок, дал обзор развития физической химии за минувшее пятидесятилетие⁴⁶.

8. ПРАВИЛО ФАЗ

Изучение гетерогенных равновесий было особенно плодотворным для химии. Оно было направлено на новый путь американским математиком Уиллардом Гиббсом, разработавшим в 1878 г. *правило фаз*, которое по широте области приложения можно рассматривать как теорию. С его помощью можно определить условия равновесия между числом *компонентов* и числом *фаз* данной системы. Гиббс назвал *фазой* физически гомогенную часть системы, которую можно отделить механическим путем; смесь газов так же, как и гомогенный раствор, составляет одну фазу. *Компоненты* системы — это те ее составные части, концентрация которых может в различных фазах испытывать независимые изменения.

Теория Гиббса, основанная на систематических, главным образом термодинамических, соображениях, стала известна в Европе благодаря Оствальду, который опубликовал статьи Гиббса под заглавием «Термодинамические работы» (1892), и Ле Шателье, который перевел на французский язык статьи, относящиеся к химическим равновесиям (1899).

Значение работ Гиббса для экспериментальных исследований в области физики стало очевидным благодаря Ван-дер-Ваальсу; под его влиянием Вант-Гофф и Розебом в конце прошлого века применили положения правила фаз к теоретическому и экспериментальному исследованию равновесий в системах из двух и трех компонентов. Ученик Розебома Схрейнемакерс не только углубил работы своего учителя, но и распространил исследования на четырехкомпонентные системы, графическое изображение которых труднее, а возможные случаи их равновесия сильно усложнены. В работах Вант-Гоффа по соляным равновесиям чувствуется влияние Гиббса. С началом нового века теория фаз разрабатывалась дальше и применялась с большим успехом не только при исследовании равновесий между солями и соединениями в водных растворах, но также и при изучении затвердевания расплавленных смесей неорганических соединений, органических соединений и металлов.

Дж. Уиллард Гиббс (1839—1903) родился в Нью-Хейвене (Коннектикут), с 1872 г. преподавал там же математику в Йельском колледже. Ему принадлежат многочисленные работы по термодинамике и по статистической механике. О его правиле фаз уже говорилось выше⁴⁷.

Г. В. Бакхёйс Розебом (1857—1907), профессор в Амстердаме, известен своими работами в области изучения гетерогенных равновесий на основании применения правила фаз. Начал публикацию (на немецком языке) важного труда «Гетерогенные равновесия с точки зрения учения о фазах»⁴⁸, продолженного после смерти Розебома Схрейнемакерсом⁴⁹.

9. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Тамман разработал экспериментальный метод *термического анализа*⁵⁰, оказавшийся особенно полезным для понимания поведения металлов в сплавах. Тамман основал в Гёттингене Институт металлографических исследований, приобретший мировую известность. Из многочисленных учеников Таммана выделяются Грубе, Гюртлер, Мазинг и Фогель. В Германии исследованиями в этой области занимались также Енеке, Фридрих, Шенк, Вайбке; в Австрии — Креман, в России — Курнаков⁵¹ и его многочисленные ученики, в Англии — Хейкок и Невил, Карпентер, Эдвардс, Розенхайн, Деш, Юм-Розери, Мэрфи; во Франции — Л. Гийе, Пелабон и Портевэн; в Италии — Ф. Джолитти, Бруни, М. Леви-Мальвано, Парравано, Де Карли, Дж. Каннери и другие; в Японии — Чикасигэ, работавший в Гёттингене с Тамманом⁵². Изучение металлических сплавов позволило выяснить, кроме многочисленных случаев образования твердых растворов, также и свойства, которыми должны обладать металлы для образования особых так называемых интерметаллических соединений⁵³. Эти соединения отличаются от обычных химических соединений; строение их было объяснено позднее на основе электронной теории⁵⁴.

Курнаков⁵⁵ определил *бертоллид* как *химический индивид* переменного состава, *представляющий собою фазу, не имеющую сингулярных или дальтоновских точек на линиях своих свойств*. В течение некоторого времени принималось существование бертоллидов в металлических сплавах и в некоторых сложных силикатах; в настоящее время правильнее считать их «соединениями включения»⁵⁶ (В. Кальоти, 1939—1951).

Густав Тамман (1861—1938), профессор физической химии Гёттингенского университета, изучал явления кристаллизации тел, стекловидное состояние, химию металлов. Применением термического анализа к изучению металлических спла-

вов заложил основы современной металлографии⁵⁷. Перу Таммана принадлежат: «Кристаллизация и плавление» (1903), «Учебник металлографии» (1914), «Химические и гальванические свойства рядов смешанных кристаллов и распределение атомов в них» (1919), «Агрегатные состояния» (1923), «Руководство по гетерогенным равновесиям» (1924) [переведено на русский язык, 1935], «Стекловидное состояние» (1930), «Учебник металловедения. Химия и физика металлов и их сплавов» (1932) [переведен на русский язык, 1931 и 1935]. Последняя работа представляет переделанный и обновленный вариант «Учебника металлографии»⁵⁸.

10. НЕРНСТ И ЕГО РАБОТЫ

Как уже говорилось, два первых начала термодинамики недостаточны для того, чтобы полностью понять изменения равновесия в химических реакциях, особенно между газами.

Гиббс, Гельмгольц и другие, объединив оба принципа, пришли к уравнению $A - U = \frac{dA}{dT}$, где A — наибольшая работа, которая может быть получена в результате протекания изотермического процесса при абсолютной температуре T , а U — уменьшение полной энергии системы; с помощью этого уравнения можно определить по тепловому эффекту реакции сдвиг равновесия химической реакции в зависимости от температуры, но нельзя найти ни абсолютного положения равновесия, ни величины константы равновесия; уравнение для константы $\ln k = -\frac{U}{RT} + I$ содержит постоянную интегрирования I , которую нельзя определить на основе первых двух принципов термодинамики.

Если бы был справедлив принцип максимальной работы, тогда должны бы иметь место равенства $A = U$ и отсюда $\frac{dA}{dT} = 0$ и $\frac{dU}{dT} = 0$; согласно этому принципу, U не должно бы зависеть от температуры, что оправдывается только в конденсированных системах. В случаях реакций, в которых участвуют жидкости и газы, U с температурой изменяется вследствие различия между удельными теплотами реагирующих веществ и продуктов реакции.

Нернст (1906) предположил, что $\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0$, сформулировав таким путем *третий принцип* термодинамики, который можно также выразить следующим образом: « A и U равны не только при абсолютном нуле, но и вблизи абсолютного нуля». По аналогии с другими принципами термодинамики постулат Нернста означает, что *невозможно построить такую тепловую машину, которая позволила бы охладить тело до абсолютного нуля*. Самая общая формулировка была предложена Планком и гласит, что энтропия конденсированной химически гомогенной системы при абсолютном нуле также равна нулю⁵⁹.

Теорема Нернста позволяет вычислить сродство на основании одних термических данных и определить постоянную I на основании изменения давления пара с температурой. Она делает возможным установление состава любой газообразной смеси при любой температуре. Для экспериментальной проверки своей теоремы Нернст должен был ввести тонкие методы определения удельных теплоемкостей при низких и весьма высоких температурах, он определял газовые равновесия и, в случае твердых тел, электродвижущую силу даже в самых крайних условиях. Вакуумный калориметр для самых низких температур и метод взрыва для очень высоких температур позволили экспериментально доказать справедли-

XIV. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО В НОВЕЙШИЙ ПЕРИОД

вость третьего начала. Из многочисленных сотрудников Нернста, участвовавших в этих тонких исследованиях, следует назвать Пира, Эйкена, Поллитцера, Линдемана и других.

В последние годы Нернст сконцентрировал свое внимание на возможности вычисления с помощью своей теоремы температур, существующих на звездах. Для того чтобы показать огромную важность этой теоремы, достаточно упомянуть о достигнутых берлинской школой результатах, относящихся к изменению удельных теплоемкостей с температурой и объяснению аномалий в законе Дюлонга и Пти ⁶⁰.

Вальтер Нернст (1864—1941) учился в Вюрцбурге и окончил университет у Кольрауша в 1887 г., представив диссертацию «об электродвижущих силах, вызываемых магнетизмом в металлических пластинах, через которые проходит тепловой поток». Затем в качестве ассистента Оствальда Нернст работал в Лейпциге, где в 1889 г. стал приват-доцентом; в 1894 г. он был назначен профессором в Гёттинген и в 1905 г. перешел в Берлин в качестве преемника Ландольта на посту директора 2-го университетского Института химии (1-м Институтым руководил Э. Фишер), который вскоре был превращен в Институт физической химии. В 1924 г. Нернст был назначен директором Института физики в качестве преемника Планка. В 1889 г., еще будучи ассистентом Оствальда, Нернст разработал осмотическую теорию гальванического элемента ⁶¹, сделав значительный вклад в теорию электролитической диссоциации. Согласно Нернсту, когда в растворе напряжение превосходит осмотическое давление металлических ионов, металл выделяет в раствор ионы, несущие положительные заряды, и в то время как раствор заряжается положительно, металл заряжается отрицательно; на поверхности раздела между металлом и раствором образуется двойной слой, обусловленный зарядами противоположных знаков. Этот двойной слой проявляет силу, которая действует на поверхности раздела металла с раствором и стремится передвинуть ионы металла от электролита к металлу. Она действует в противоположном направлении к напряжению в растворе электролита. В результате возникает электродвижущая сила между металлом и раствором. Развиваемая при этом максимальная работа может быть выражена в электрических единицах. Нернст получил таким образом уравнение, которое выражает работу и соответственно электродвижущую силу как функцию осмотического давления и электролитического напряжения в растворе. В Гёттингене Нернст продолжал свои исследования по электрохимии (свинцовый аккумулятор, явления на поверхности раздела между двумя несмешивающимися жидкостями, электролитическое напряжение при разложении и т. д.) и начал другие исследования по общей физической химии, такие, как измерение скорости реакций в гомогенных и гетерогенных системах, распространение закона распределения на случай, когда растворенные вещества обладают различной величиной молекул в двух растворителях, изучение электропроводности раскаленных твердых смесей металлических окислов. Последняя работа привела к созданию электрической лампы (лампы Нернста), в которой стерженьки накаливания состоят из окислов некоторых металлов (циркония, тория, иттрия). Однако недостатки этой лампы, особенно запаздывание с зажиганием, помешали ей стать общеупотребительной. К гёттингенскому периоду принадлежат также работы по изучению диссоциации паров воды и угольного ангидрида и условий образования карбида кальция. В Берлине Нернст отдался экспериментальному доказательству тепловой теоремы, о которой говорилось выше. В 1893 г. для «Руководства по неорганической химии» Даммера Нернст написал монографию, посвященную физической химии, и затем опубликовал ее отдельно под заглавием «Теоретическая химия»; книга выдержала много изданий ⁶². В 1918 г. Нернст опубликовал заключительную работу по своей теореме: «Теоретические и экспериментальные основания новой тепловой теоремы» ⁶³. Кроме того, Нернст напечатал несколько монографий на английском языке, как правило, представляющих собой сокращенное изложение лекций, например: «Экспериментальные и теоретические применения термодинамики к химии» (Лондон, 1907), «Теория твердого состояния» (Лондон, 1914) ⁶⁴.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

^{1*} См. Ю. И. Соловьев и П. И. Старосельский, Из истории физической химии (Принцип максимальной работы), Тр. Ин-та истории естеств. и техники, 39, 24 (1962).

² О жизни и деятельности Томсена см. Niels Bjerrum, Ber., 42, 4971 (1909).

³ Guldberg, Waage, Исследования химического сродства (на норвежском языке), 1867, а также *J. prakt. Chem.*, 19, 69 (1879). [Русский перевод: К. М. Гульдберг, П. Вааге, Исследования сил химического сродства, Харьков, 1892. См. также А. Я. Кипнис, Гульдберг и его вклад в развитие физической химии (к 125-летию со дня рождения), сб. «Очерки по истории химии», М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 329.]

⁴ См. Van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, Amsterdam, 1896. [Я. Г. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, пер. с франц. под ред. Н. Н. Семенова, Л., 1936.]

⁵ *J. prakt. Chem.*, с 1877 по 1885 г.

⁶ *Pogg. Ann.*, 81, 413, 449 (1850). В этом отношении не следует забывать также исследований Джеллета (1860), пытавшегося поляриметрическим методом изучить химическое равновесие между двумя основаниями и кислотой. Работы Джеллета переизданы в «*Ostwald's Klassiker der exakt. Wiss.*», № 163, пер. Л. Франка под ред. В. Нернста.

⁷ *Compt. rend.*, 42, 894 (1856); 45, 857 (1857); 56, 195, 729 (1863); 59, 837 (1864); 60, 317 (1865).

^{7a*} C. Graebe, *Der Entwicklungsgang der Avogadro'schen Theorie*, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 87, 190 (1913).

^{8*} *Leçons sur la dissociation*. [В кн.: Société chimique de Paris. *Leçons de chimie professées en 1864 et 1865*, Paris, 1866, p. 255—378.]

^{9*} Впервые (в 1825 г.) металлический алюминий был получен Х. К. Эрстедом. Сведения о научной деятельности Девиля приводятся в следующих статьях: А. И. Беляев, История алюминия, *Тр. Ин-та истории естеств. и техн.*, 20, 3 (1959); Ю. И. Соловьев, Неопубликованные письма А. Сент-Клер Девиля к Б. С. Якоби, *Вопросы истории естеств. и техники*, вып. 14 (1963), стр. 82. Об изготовлении алюминия («серебро из глины») в России по методу Сент-Клер Девиля см. П. М. Лукьянов, О первом русском алюминиевом заводе, там же, вып. 15 (1963), стр. 127; R. E. Oesper and P. Lemaу, *Henri Sainte-Claire Deville (1818—1881)*, *Chymia*, 3, 205—222 (1950).

^{10*} См. Ю. И. Соловьев, *История учения о растворах*, М., Изд. АН СССР, 1959.

^{11*} См. Я. П. Страдынь, Новые данные о жизни и деятельности Т. Гротгуса, *Тр. Ин-та истории естеств. и техн.*, 39, 49 (1962). Я. П. Страдынь, Теодор Гротгус. 1785—1822, изд. «Наука», М., 1966.

^{12*} *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

^{13*} См. Ю. И. Соловьев, *Очерки по истории физической химии*, М., изд. «Наука», 1964.

¹⁴ *Zeit. phys. Chem.*, 1, 481 (1887).

^{15*} Имеется русский перевод последних двух книг (СПб., 1907; Л., 1924).

¹⁶ О жизни и научной деятельности Аррениуса см. E. H. Riesenfeld, S. Arrhenius, Leipzig, 1931, а также W. Palmer, *Buch der grossen Chemiker von Bugge*, Bd. II, Berlin, 1930, S. 443. [Ю. И. Соловьев и Н. А. Фигуровский, Сванте Аррениус, 1859—1959, М., Изд. АН СССР, 1959.]

^{17*} *Elements of Physical Chemistry*. Имеется русский перевод (СПб., 1914). Описанию жизни и научной деятельности Джонса посвящена статья: Ю. И. Соловьев и К. А. Капустинская, Из истории развития сольватной теории растворов, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, 30, 48 (1960).

¹⁸ *Zeit. phys. Chem.*, 2, 36 (1888).

^{19*} Предысторию этого вопроса см. в статье: Я. П. Страдынь, Из истории первых теорий электропроводности растворов, *Вопросы истории естествознания и техники*, вып. 8 (1959), стр. 122.

²⁰ *Zeit. phys. Chem.*, 13, 289 (1894).

²¹ *Zeit. phys. Chem.*, 17, 385 (1895).

²² *Zeit. phys. Chem.*, 18, 300 (1895).

^{23*} Автор пользуется выражением «химическая динамика», равнозначным «химической кинетике». По истории этого раздела физической химии см. В. Н. Кондратьев, Очерк истории развития кинетики химических реакций, *Вопросы истории естеств.*

XIV. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО В НОВЕЙШИЙ ПЕРИОД

и техники, вып. 2 (1956), стр. 9; Н. М. Эмануэль, Химическая кинетика и перспективы ее развития в XX в.; там же, вып. 14 (1963), стр. 3; Н. И. Родный, Развитие химической кинетики в России, сб. «Очерки по истории химии», М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 99. См. также В. А. Крицман, Структурно-кинетические закономерности (Исторический очерк), изд. «Наука», М., 1974, глава III.

²⁴ См. Ostwald, *Zeit. phys. Chem.*, **2**, 127 (1888).

^{24a*} Многие из этих работ обстоятельно рассмотрены в кн.: В. А. Крицман, Развитие кинетики органических реакций, изд. «Наука», М., 1970.

²⁵ *Zeit. phys. Chem.*, **1**, 611 (1887); **6**, 41 (1890); **34**, 157 (1900). [См. также обзоры: В. А. Кистяковский, Физико-химические исследования Н. А. Меншуткина, в кн.: Б. Н. Меншуткин, Жизнь и деятельность Н. А. Меншуткина, СПб., 1908, стр. 299—341; Н. В. Сапожникова, Приложение методов химической кинетики к химии органических соединений в работах Н. А. Меншуткина, *Успехи химии*, **22**, 1016 (1953); П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев, Николай Александрович Меншуткин. 1842—1907, изд. «Наука», М., 1969; см. также указанную в предыдущем примечании книгу В. А. Крицмана.]

²⁶ *Zeit. phys. Chem.*, **31**, 114 (1900).

²⁷ См. В. Menschutkin, *Ber.*, **40**, 5087 (1907). [Б. Н. Меншуткин, Жизнь и деятельность Николая Александровича Меншуткина, СПб., 1908.]

²⁸ См. E. Picard, *Revue scientifique*, 1922, p. 465.

^{29*} См. Н. И. Родный, О теории скоростей фотохимических реакций (к 50-летию работы М. Боденштейна), *Вопросы истории естеств. и техники*, вып. 15 (1963), стр. 111.

³⁰ *Ann. des Mines*, **13** (1888), *Les équilibres chimiques*, p. 210.

^{31a*} Еще до Вант-Гоффа и Ле Шателье И. А. Каблуков применил это правило к частному случаю — для объяснения правила Марковникова относительно зависимости порядка присоединения к непредельным от температуры: «При низкой температуре, очевидно, преобладают будут те превращения, которые сопровождаются выделением значительного количества тепла, при высокой температуре реакции будут иметь обратное направление, то есть будут происходить превращения, сопровождающиеся поглощением тепла» [*Журн. Русск. физ.-хим. об-ва*, **19**, 574 (1887)].

³¹ *Zeit. phys. Chem.*, **44**, 513 (1903).

³² *Zeit. Elektrochem.*, **11**, 373 (1905).

³³ *Zeit. Elektrochem.*, **20**, 597 (1914); **21**, 80, 128, 191, 206, 228, 241 (1915).

^{34*} См. А. Я. Кипнис, Очерк истории возникновения химической термодинамики, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, **35**, 39 (1961), о «ящике равновесия Вант-Гоффа», см. стр. 75.

³⁵ *Zeit. phys. Chem.*, **59**, 313 (1907); **65**, 371 (1909).

^{36*} См. Л. С. Полак и Ю. И. Соловьев, Из истории физической химии (О работах Гельмгольца в области физической химии), *Вопросы истории естеств. и техники*, вып. 8 (1959), стр. 48.

^{37*} *Leçons sur le carbone; La silice et les silicates*. Вторая из этих книг переведена на русский язык (Л., Научн. хим.-тех. изд., 1929). О жизни и деятельности Ле Шателье см. А. А. Байков, *Анри Ле Шателье, Металлург*, № 1, 1937, стр. 1; Г. Тамман, *Анри Луи Ле Шателье*, пер. с нем., *Успехи химии*, **6**, 1 (1937); P. Pascal, *Bull. Soc. chimique de France*, 1937, t. 4, p. 1557—1611; *Revue de métallurgie*, 1937, № 1; P. Laffitte, *Un grand chimiste français. Henry Le Chatelier. Les idées directrices de son oeuvre. Revue des questions scientifiques*, **23**, 457—480 (1962).

^{38*} Здесь имеется в виду «энергетика» Оствальда, о которой речь будет идти далее, тогда как ранее в этом разделе под энергетикой понималось учение об энергетической стороне химических реакций.

³⁹ [*La théorie physique*. Русский перевод: Физическая теория, ее цель и строение, СПб., 1910.] См. E. Picard, *Revue scientifique*, 1922, p. 465. [Философские взгляды Дюгема подверг критике Ленин в работе «Материализм и эмпириокритицизм». О Дюгеме как историке естествознания см. В. П. Зубов, Концепция Дюгема в свете новейших исследований по истории естествознания. Труды совещания по истории естествознания, 24—26 декабря 1946 г., М.—Л., Изд. АН СССР, 1948, стр. 94. Его биографию см. E. Picard, *La vie et l'oeuvre de Pierre Duhem*, Paris, 1922.]

⁴⁰ Заметки о деятельности Габера см. Coates, J. Chem. Soc., 1939, p. 1642. [E. Berl, Fritz Haber, J. Chem. Education, 14, 203 (1937).]

^{41*} См. В. И. Кузнецов, О противоречиях в оценке роли В. Оствальда в истории катализа, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 10 (1960), стр. 79.

^{42*} В лаборатории Оствальда работали видные русские химики: И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, С. Н. Реформатский, Д. Н. Турбаба, Н. Д. Зелинский.

^{43*} Grosse Männer. [Есть русский перевод, СПб., 1910.]

^{44*} Конечно, философская концепция Оствальда, его «энергетика» — это не «философский материализм», хотя бы потому, что Оствальд под понятие энергии стремился подвести понятия и материи, и духа. С точки зрения материалистов, как пишет Ленин («Материализм и эмпириокритицизм», гл. VI, § 3), Оствальд заслуживает критики за то, что он «не выдерживает последовательно материалистического взгляда на энергию», за то, что он пытается в своей энергетике «примирить материализм с идеализмом». Достаточно символично также и посвящение Оствальдом «Лекций по натурфилософии» Эрнсту Маху. Оствальда Ленин характеризует как «очень крупного химика и очень путаного философа» (там же, гл. III, § 3). Энергетика Оствальда, которая была связана с отрицанием им реальности атомов и молекул, не встретила поддержки со стороны основной массы естествоиспытателей. (См. Ю. И. Соловьев, Новые материалы о борьбе ведущих химиков и физиков с энергетическим учением Оствальда, Вопросы философии, № 6, 1963, стр. 87—96.)

⁴⁵ Annalen der Naturphilosophie [выходили с 1901 по 1921 г.].

⁴⁶ О жизни и научной деятельности Оствальда см. P. Günter, W. Ostwald, Berlin, Verlag Chemie; P. Walden, Ber., 1932, A, S. 101. Вальдену также принадлежит биография Оствальда (Leipzig, Engelmann, 1904). [В. А. Кистяковский, Вильгельм Оствальд, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 1934, № 4; G. Ostwald, Wilhelm Ostwald — mein Vater, Stuttgart, 1953. Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев, Вильгельм Оствальд, 1853—1932, изд. «Наука», М., 1969.]

^{47*} Дж. Гиббс, Термодинамические работы, пер. с англ. под ред. и со вступ. статьей В. К. Семенченко, М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. См. также П. А. Ребиндер, Джошуа Уиллард Гиббс (к 100-летию со дня рождения), Успехи физ. наук, 21, 377 (1930); В. К. Семенченко, Д. В. Гиббс и его основные работы по термодинамике и статистической механике (к 50-летию со дня смерти), Успехи химии, 22, 1278 (1953); У. И. Франкфурт и А. М. Френк, Джозайя Виллард Гиббс, М., изд. «Наука», 1964.

^{48*} Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Teile 1—6, Braunschweig, 1901—1918.

⁴⁹ См. J. Johnston, J. Chem. Education, 5, 576 (1938).

^{50*} Термический анализ явился результатом работы нескольких поколений исследователей, начиная с 1820-х годов. К концу XIX в. экспериментальная методика и теоретические основы термического анализа уже достигли высокого уровня развития благодаря трудам Чернова, Ле Шателье, Осмона, Розебома, Робертса-Остина, Гейкока с Невиллем, Гау и многих других ученых. Большой вклад в развитие термического анализа сделал Н. С. Курнаков, который опубликовал исследования посредством этого метода многих двойных металлических систем (1899—1901), разработал способы нахождения состава определенных соединений в сплавах «методом плавкости» (1900), т. е. термического анализа, и сконструировал самопишущий пирометр (1903), являющийся и в наше время наилучшим прибором для записи кривых охлаждения и нагревания. Все это было сделано до того, как Тамман опубликовал свои первые работы «Об определении состава химических соединений без помощи анализа» (1903) и «О применении термического анализа к ненормальным случаям» (1905); в этой статье Тамман впервые предложил название «термический анализ». Подробнее см. в статье: С. А. Погодин, О приоритете Н. С. Курнакова в создании и разработке основных методов и понятий физико-химического анализа, Успехи химии, 21, 1034—1044 (1952).

^{51*} Николай Семенович Курнаков (1860—1941) — профессор Горного и Политехнического институтов в Петербурге (Ленинграде), академик (с 1913 г.), основатель и первый директор Института физико-химического анализа (1918) и Института общей и неорганической химии (1934) Академии наук СССР, носящего имя Н. С. Курнакова. Воспитал целую плеяду ученых; среди его многочисленных учеников академики Г. Г. Уразов и И. В. Таланов, члены-корреспонденты АН СССР Н. В. Агеев, Г. Б. Бокий, А. В. Николаев, Н. И. Степанов, заслуженные деятели науки и техники Н. Н. Ефремов и С. А. Погодин, профессора и доктора наук В. Я. Аносов, А. Г. Бергман,

XIV. ХИМИЧЕСКОЕ СОГЛОСОВАНИЕ В НАСОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД

Н. К. Воскресенская, А. Т. Григорьев, С. Ф. Жемчужный, В. Г. Кузнецов, И. Н. Лепешков, С. З. Макаров, В. А. Немилев, Н. И. Подкопаев, Н. А. Пупин, Г. Б. Равич, М. И. Равич и многие другие видные химики, металлурги и технологи. Н. С. Курнаков основал физико-химический анализ, изучающий химические превращения посредством физических и геометрических методов. См. Н. С. Курнаков, *Избранные труды*, т. 1—3, Изд. АН СССР, М., 1960—1963; Ю. И. Соловьев, *Очерки истории физико-химического анализа*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955; Ю. И. Соловьев, О. Е. Звягинцев, Николай Семенович Курнаков. *Жизнь и деятельность*, Изд. АН СССР, М., 1960; *Материалы к библиографии ученых СССР*, серия хим. наук, вып. 30, Н. С. Курнаков, М., 1964; В. Я. Аносов и С. А. Погдин, *Основные начала физико-химического анализа*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947; *Успехи химии*, 21, вып. 9 (1952), весь выпуск посвящен Н. С. Курнакову.

⁵² См. G. Tammann, *Lehrbuch der Metallkunde. Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen*, Leipzig, Voss, 1932 [есть русский перевод: Г. Тамман, *Металловедение*, М.—Л., 1935]; W. Guertler, *Metallographie* (1910 и след.) [издание не закончено].

⁵³ См. Michele Giua e Clara Giua-Lollini, *Combinazioni chimiche fra metalli*, Milano. Hoepli, 1917; пер. на англ. язык Робинсона (London, Churchill, 1918). [М. Хансен, А. Андерко, *Структуры двойных сплавов*, пер. с англ., т. 1—2, М., 1962; А. Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем*, т. 1—2, М., 1959—1962 (издание продолжается).]

⁵⁴ См. Hume-Rothery, *The structure of metals and alloys*, London, Institute of Metals, 1936. [В. Юм-Розери, *Структура металлов и сплавов*, М.—Л., 1938; его же, *Электроны и металлы*, М., 1949.]

⁵⁵ См. M. Giua e Clara Giua-Lollini, *op. cit.* [Н. С. Курнаков, *Избранные труды*, т. 1 и 2.]

^{56*} Бертоллидами называются твердые растворы на основе так называемых «мнимых» химических соединений, т. е. таких, состав которых лежит вне пределов однородности данной твердой фазы. Эти твердые растворы могут принадлежать к типам 1) замещения, 2) внедрения (или включения, как пишет автор, следуя Кальоти) и 3) вычитания. Таким образом, понятие «соединение включения» следует считать частным по отношению к понятию «бертоллид». Комиссия по номенклатуре неорганической химии Международного союза чистой и прикладной химии сохранила термин «бертоллид» (предложенный в 1912 г. Н. С. Курнаковым) для обозначения «вестехиометрических соединений», т. е. кристаллических фаз переменного состава, который не может быть выражен простыми целочисленными отношениями (см. International Union of pure and applied chemistry, Section of Inorganic chemistry. *Definitive rules for nomenclature of inorganic chemistry*, London, 1959, p. 38—43). Подробности о бертоллидах см. Н. С. Курнаков, *Избранные труды*, т. 1, стр. 13, 25, 40, 114; т. 2, стр. 137, 391, 416, 453 и др.; В. Я. Аносов, С. А. Погдин, *Основные начала физико-химического анализа*, стр. 413 и сл., Г. Б. Бокий, *Кристаллохимия*, М., 1960.

^{57*} «Современное учение о металлических сплавах зародилось в атмосфере сталелитейных заводов Златоустовского, Обуховского и Кривошарского благодаря трудам Аносова, Чернова и Осмонда» (Н. С. Курнаков, *Избр. труды*, т. 1, стр. 29). Свое дальнейшее развитие металлография получила в работах Сорби, Робертса-Остина, Гейкока с Невиллем (Англия), Ле Шателье (Франция), Курнакова, Байкова, Витторфа (Россия), Таммана (Германия). Как это бывает всегда, новая наука — металлография возникла на почве потребностей техники и явилась плодом усилий ученых разных стран. Об участии Таммана в создании термического анализа см. примечание 50.

^{58*} См. Н. Я. Ряго. Из истории химического отделения Тартуского государственного университета, *Труды Ин-та истории естеств. и техники*, 12, 104 (1956); о Таммане, который до 1903 г. был профессором Юрьевского (с 1917 г. Тартуского) университета, см. стр. 117 и сл.

^{59*} См. Л. С. Полак и Ю. И. Соловьев, Макс Планк как физикохимик, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, 22, 13 (1959).

⁶⁰ По вопросу, рассмотренному в этом разделе, см. Brunold, *Le problème de l'affinité chimique et l'atomistique*, Paris, 1930; F. Pollitzer, *Die Berechnung chemischer Affinitäten nach der Nernst'schen Wärmetheorem*, Stuttgart, 1912; O. Sackur, *L'affinità chimica e la sua misura*, Milano, 1928.

⁶¹ *Zeit. phys. Chem.*, 4, 140 (1889).

XIV. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО В НОВЕЙШИЙ ПЕРИОД

^{62*} Полное заглавие: «Теоретическая химия с точки зрения правила Авогадро термодинамики» (Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik). С 3-го немецкого издания сделан русский перевод (СПб., 1904).

^{63*} Под заглавием «Теоретические и опытные основания нового теплового закона» эта работа появилась и в русском переводе (М.—Л., 1929). На русском языке опубликованы также «Основания высшей математики. Краткий учебник дифференциального и интегрального исчисления в приложении к области естествознания» Нернста и Шёнфлисса (М., 1907).

⁶⁴ О жизни и научной деятельности Нернста см. M. Rollier, *Scientia*, 1942, p. 81. [Ю. И. Соловьев, Из истории физической химии (Нернст и его труды), Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 35, **3** (1961).]

ФИЗИКА
ОБНОВЛЯЕТ ХИМИЮ
И
ОТНИМАЕТ
У НЕЕ АТОМ

XV

1. РАДИОАКТИВНОСТЬ И НОВЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ

Рассмотрим одно из самых важных событий в истории физико-химических наук, которое означало обновление путей и целей исследований в экспериментальной физике и математической физике (последнюю теперь называют *теоретической физикой*) еще в большей степени, чем в области химии. В 1869 г. Вильгельм Гитторф (1824—1914) открыл катодные лучи, изученные затем Круксом и Гольдштейном, в свою очередь открывшим каналовые лучи (1886).

В 1891 г. Д. Д. Стони ввел в науку термин *электрон* для обозначения единицы электрического заряда одновалентного иона, т. е. количества электричества, необходимого для того, чтобы на одном из электродов выделился из раствора атом водорода или другого одновалентного элемента. После открытия Вильгельмом Рентгеном в 1895 г. X-лучей (рентгеновских лучей), которые образуются при действии катодных лучей на антикатод, термин *электрон* стал применяться для обозначения отрицательно заряженной корпускулы электричества. Эта новая величина окончательно вошла в физику, когда в 1897 г. Дж. Дж. Томсон, директор Физического института Кавендиша при Кембриджском университете, в результате изучения прохождения электричества через газ при помощи знаменитой камеры Вильсона, созданной в том же институте по мысли Томсона, смог доказать существование такой корпускулы, определив ее массу (m), которая при нулевой скорости составляет $1/1848$ массы атома водорода, или же $0,899 \cdot 10^{-27}$ г¹. Кроме того, было замечено, что масса электрона изменяется с его скоростью. Заряд (e) электрона равен $1,591 \cdot 10^{-19}$ кулона. Томсон нашел, что отношение величины заряда к массе e/m постоянно и не зависит от природы газа, в котором происходит разряд.

Когда в том же году Зеeman открыл явление, которое было названо *эффектом Зеемана*, а именно заметил, что под влиянием магнитного поля простая спектральная линия расщепляется на две или более линий, после проведения количественных исследований был сделан вывод, что атом должен содержать отрицательно заряженные частицы, для которых величина отношения e/m та же самая, что и для катодных частиц.

В 1896 г. Анри Беккерель (1852—1908) открыл радиоактивность солей урана²; в 1898 г. Г. К. Шмидт наблюдал, что соли тория также обладают способностью к радиационному излучению. Однако открытием, которое поистине революционизировало физику и химию, было открытие радия, осуществленное в 1898 г. в Париже супругами Пьером Кюри и Марией Склодовской³, переработавшими несколько тонн остатков урановой смоляной руды в трудных условиях — при ограниченности средств и без подходящей лаборатории. Незадолго до этого супруги Кюри открыли полоний⁴. Вскоре открытия в группе радиоактивных элементов стали следовать одно за другим. В 1899 г. Дебьерн открыл актиний, в 1901 г. Гофман и Штраус — радиосвинец, в 1902 г. Гизель — эманацию (радон), в 1903 г. Марквальд — радиотеллур, в 1906 г. Болтвуд — ионий, в 1906—1907 гг. Ган — радиоактиний и мезоторий. Эти открытия привели к основанию новой науки — науки о *радиоактивности*⁵, в развитии которой, кроме упомянутых исследователей, принимали участие Мария Кюри (после трагической смерти Пьера Кюри), Дебьерн и их ученики в Париже; Крукс, Рамзай, Резерфорд, Содди в Англии, Фаянс в Австрии, Дорн, Генрих и другие в Германии⁶.

Радиоактивные вещества испускают три вида излучения: α -, β - и γ -лучи, причем α - и β -лучи обладают ярко выраженным корпускулярным



Мария Кюри в 1911 г., когда ей была присуждена Нобелевская премия по химии.

характером, а γ -лучи — волновым. α -Лучи состоят из атомов гелия, несущих по два положительных заряда; они вызывают свечение фосфоресцирующих веществ. β -Лучи представляют собою заряды отрицательного электричества — электроны, выбрасываемые с большой скоростью; они аналогичны катодным лучам. γ -Лучи — это электромагнитные колебания высокой частоты; они аналогичны лучам Рентгена. Радиационное излучение свидетельствует о происходящих в радиоактивных телах превращениях, для истолкования которых Резерфорд и Содди предложили в 1902 г. *теорию распада атомов*. Эта теория не только позволила объяснить образование короткоживущих радиоактивных элементов, но и оказала большую услугу при истолковании наиболее важных свойств радиоактивных веществ ⁷.

Открытие радиоактивности и многочисленные исследования, вызванные им, привели к необходимости дополнить атомную теорию электронной, однако не в том смысле, что электронная теория делает бесполезной атомную, как думали одно время некоторые ученые, а в том, что электронная теория требует внести изменения в некоторые понятия классической атомной теории. Эти новые исследования привели к изменению понятия атома, который нельзя уже определять как самую малую из частиц, образующих химические элементы, потому что атом элемента должен рассматриваться как система, в образовании которой принимают участие четыре корпускулы, а именно: *электрон* — элементарная единица отрицательного электрического заряда, *протон* (Резерфорд, 1911), заряженный положительно, *нейтрон* (Бёте и Беккер, 1930), масса которого почти равна

массе протона, но он лишен электрического заряда, и *позитрон* (Андерсон, 1933) — единичный заряд положительного электричества ^{7а}. К этим четырём частицам следует добавить *квант* энергии, постулированный с 1900 г. Планком, согласно которому *изменение энергии происходит не непрерывно, а атомами или «квантами» энергии*. Это фундаментальное положение теории квантов, которое в 1907 г. Эйнштейн применил к атомной энергии. *Константа Планка* (значение которой равно $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек) имеет универсальный характер и чрезвычайно важна для современных представлений о материи ⁸.

Прежде чем перейти к рассмотрению электронного строения атома, следует заметить, что не все физики считали элементарными четыре вышеупомянутые корпускулы. Так, например, согласно Л. де Бройлю ⁹, одна из них, вероятно, представляет собою сложную корпускулу. Предполагалось, что протон, отрицательный электрон и положительный электрон элементарны и что нейтрон образован из протона, придающего ему почти всю массу, и электрона, электрический заряд которого нейтрализует заряд протона. Предполагалось также, что элементарными корпускулами являются нейтрон и оба электрона: тогда протон был бы образован из нейтрона и положительного электрона и, таким образом, не имел бы характера элементарной корпускулы. Было принято, что электрон, кроме электрического заряда, обладает также «магнитным моментом» и вращательным движением (Уленбек и Гаудсмит, 1925), названным *спином* электрона.

Как видно из предыдущего, исследования ионизации газов и особенно радиоактивности выдвинули проблему «сложности» атома — проблему, рассмотренную в 1904 г. Томсоном ¹⁰, согласно которому атом одного элемента отличается от атома другого элемента числом содержащихся в нем электронов.

2. СЛОЖНОСТЬ АТОМА

В 1911 г. Резерфорд ¹¹, исходя из электронной концепции Томсона, предложил следующую модель атома: в центре его находится *ядро*, образованное одним или несколькими *протонами* и электронами; ядро окружено вращающимися вокруг него электронами. В ядре число протонов всегда больше числа электронов, потому что оно ведет себя как заряд положительного электричества, величина которого выражается разницей между числом протонов и числом электронов. Самая простая атомная модель — это модель атома водорода, имеющего в качестве ядра один протон, вокруг которого вращается один электрон.

В 1913 г. датский физик Нильс Бор ¹², основываясь на ядерной модели атома и теории квантов, расширил учение Резерфорда, чтобы объяснить распределение спектральных линий, и предложил атомную модель, которая, как полагают, в настоящее время больше всего подходит для истолкования энергетических изменений внутри атома. Затем нашли, что *атомное ядро* образуется в результате соединения протонов, число которых Z равно атомному номеру, и N нейтронов, которые вместе с протонами составляют массовое число A элемента или его атомный вес. За исключением ядра водорода, образованного одним протоном, для всех других элементов число нейтронов в ядре определяется разностью $A - Z$. В атомах тяжелых элементов число нейтронов больше числа протонов.

Согласно Бору, под влиянием электростатического притяжения электроны вращаются вокруг положительно заряженного ядра на определенных равновесных орбитах, радиусы которых таковы, что момент коли-

чества движения вращающегося электрона должен быть равен $p = n \frac{h}{2\pi}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ и h — постоянная Планка. Согласно концепции Бора, электроны движутся по круговым орбитам¹³.

В 1916 г. Зоммерфельд на основе квантовой теории рассчитал две орбиты для атома водорода, из которых одна круговая, а другая эллиптическая; это сделало проблему строения атома еще более трудной¹⁴. Выполненные исследования не только пролили новый свет на «сложную» природу атома, но и положили начало важному направлению в эпистемологии и привели к созданию атомной физики. Из исследований не только Планка и Эйнштейна, но также Бора и Зоммерфельда вытекала недостаточность принципов классической механики.

Возникла новая механика — *квантовая механика*, в разработке которой, кроме упомянутых ученых, активно участвовали в последующие годы Ферми, Дирак, Гейзенберг, Шрёдингер, де Бройль, Эддингтон и многие другие¹⁵.

При помощи классической механики, объясняющей явления макромира, невозможно истолковать явления микромира; классическая механика вошла, однако, в новую механику как частный случай последней¹⁶.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

В тот же период, когда происходило действительно неожиданное обновление физики, многочисленные исследования привели к экспериментальной проверке атомно-молекулярной теории. Известно, как исследования Больцмана, Максвелла и Ван-дер-Ваальса, опиравшиеся на молекулярно-кинетическую теорию, позволили подойти к расчету величины молекул и их числа в данном объеме.

В 1865 г. Лошмидт рассчитал число молекул, содержащихся при нормальных условиях в 1 см^3 газа; У. Томсон (1870) на основании опытов с тонкими металлическими пластинками нашел, что число молекул при нормальных условиях в 1 см^3 газа равно примерно $6 \cdot 10^{21}$.

Различные индуктивные методы позволили затем рассчитать число молекул, содержащихся при нормальных условиях в объеме, занимаемом одной грамм-молекулой (*число N или постоянная Авогадро*). Значения, полученные различными методами, согласуются друг с другом, как это видно из следующей таблицы:

Метод	Значение N
Броуновское движение	$6,3 \cdot 10^{23}$
Кинетическая теория	$6,3 \cdot 10^{23}$
Взвеси по Перрену	$6,3 \cdot 10^{23}$
» » Милликену	$6,1 \cdot 10^{23}$
» » Эренхафту	$6,2 \cdot 10^{23}$
Способ Резерфорда — Гейгера	$6,3 \cdot 10^{23}$
» Резерфорда — Болтвуда	$6,0 \cdot 10^{23}$
» Регенера	$6,0 \cdot 10^{23}$
» Тьери	$6,6 \cdot 10^{23}$
Излучение твердого тела	$6,2 \cdot 10^{23}$

«Нельзя не удивляться, видя, как согласуются между собою результаты исследований столь различных явлений, — писал Перрен¹⁷. — Если мы вспомним, что одна и та же величина получается в результате варьи-

рования условий и явлений, к которым прилагаются эти методы, мы придем к заключению, что реальность молекул имеет вероятность, весьма близкую к достоверности».

Такое же убедительное доказательство достоверности того, что составляло основу атомно-молекулярной гипотезы, было дано изучением строения кристаллов при помощи рентгеновских лучей. В 1912 г. М. Лауэ показал, что при пропускании пучка этих лучей через тонкую пластинку кристалла возникает дифракция: преломленные лучи правильно распределяются по определенным законам вокруг первичного луча. Согласно Лауэ, кристаллы представляют собой дифракционные решетки для волн, длина которых в 10 000 раз меньше длины волны обыкновенного света. Экспериментальное решение проблемы, поставленной Лауэ, было дано в том же году В. Фридрихом и П. Книппингом, сконструировавшим *спектрограф*, позволяющий получать *фотограммы* или *рентгенограммы*, по которым можно судить не только о кристаллической системе исследуемого тела, но и установить положение атомов в кристалле. В 1915 г. В. Х. и В. Л. Брэгги, отец и сын, опираясь на идею Лауэ, изучили ту же проблему весьма чувствительным и поэтому особенно подходящим для чисто кристаллических тел методом и пришли к важным открытиям относительно их строения¹⁸.

Изучение кристаллов при помощи рентгеновских лучей позволило установить различные пространственные модели, которые привели к той же самой классификации, что и классификация, разработанная классической кристаллографией, основывавшейся на систематизации форм кристаллов.

Метод порошков, предложенный в 1916 г. Дебаем и Шеррером и позднее А. В. Халлом, позволил изучать вещества в аморфном виде. Химия собрала добрые плоды с поля рентгенографических исследований. Эти исследования были распространены на различные области, от металлов и металлических сплавов до органических макромолекулярных соединений. Техника также извлекла пользу из этого метода.

Однако применение рентгеноскопического метода привело также и к другим результатам, которые обогатили химию элементов и придали рациональное содержание периодической классификации Менделеева.

Из физики известно, что в трубках Крукса антикатод под действием падающего на него пучка катодных лучей становится источником рентгеновских лучей. Наблюдая спектр, испускаемый антикатодом (*спектр высокой частоты*), удалось заметить, что он образован из основного непрерывного спектра, возникающего вследствие излучения, которым сопровождаются удары электронов по антикатоду, и из определенного числа линий, положение которых в отличие от непрерывного спектра зависит от химической природы антикатада.

4. АТОМНЫЙ НОМЕР

В 1914 г. молодой английский физик Г. Мозли¹⁹ сделал важное для химии открытие. Применяя в качестве антикатада различные элементы, он нашел, что чем больше атомный вес элемента, тем меньше длина волны рентгеновских лучей. Если расположить элементы по их длине волны, можно сопоставить им целые числа, которые обратно пропорциональны корням квадратным из длин волн. Эти числа составляют теперь основу классификации элементов и называются *атомными номерами*. Закон Мозли выражается также в следующей форме: квадратный корень из частоты

ты для каждой линии спектра рентгеновских лучей есть приблизительно линейная функция атомного номера. При распределении элементов по их возрастающим атомным номерам получается линейная классификация, отличающаяся от классификации Менделеева. Но если элементы расположить в порядке возрастания атомных номеров по клеткам периодической системы, то аномалии, возникающие при распределении элементов по их атомному весу, исчезают. Таким образом, кобальту принадлежит атомный номер 27, никелю — 28, теллуру — 52, иоду — 53.

Поскольку атомный номер определяется атомной структурой, он приобретает значение, которое не придавалось атомному весу, рассматриваемому согласно атомной теории Дальтона. Многочисленные превращения, которым подвергаются радиоактивные элементы, привели к открытию, что один элемент может обладать различными атомными весами; согласно же классической атомной теории, каждый элемент должен иметь только один определенный атомный вес.

5. ИЗОТОПИЯ

В 1914 г. Ф. Содди ²⁰ назвал *изотопами* [от *ἴσος* (*исос*) — тот же и *τόπος* (*топос*) — место] те атомы, которые, имея различный вес, занимают одно и то же место в периодической классификации. Изотопы элемента образуют *плеяду*; обладая одинаковыми важнейшими химическими и физическими свойствами, они отличаются только атомными весами. В настоящее время известны *элементы простые*, т. е. элементы, для которых известен только один изотоп; их атомные веса по кислородной шкале ($O = 16$) выражаются целыми числами; *элементы смешанные*, имеющие более одного изотопа и характеризующиеся дробными атомными весами. *Изобары* [от *ἴσος* и *βῆρος* (*барос*) — вес] имеют один и тот же атомный вес, но отличаются как по химическим, так и по физическим свойствам.

Согласно классической атомной теории, термин *простые элементы* тавтологичен, потому что, по определению, элемент обладает простой природой, а термин *смешанный элемент* представляется, согласно той же теории, вообще лишены смысла, потому что элементы не могут быть смешанными. То же самое можно сказать и о изобарных элементах. Понятие изотопии устранило эти кажущиеся противоречия в терминологии и, более того, разъяснило экспериментальные факты. Это понятие приобрело покоряющую силу особенно после исследований, выполненных в Кембриджском институте Кавендиша Астоном, который после 1920 г. при помощи *масс-спектрографа* изучил изотопы свыше пятидесяти элементов ²¹. Изотопы одного элемента обладают различным атомным весом, однако у них имеется ядро с одним и тем же зарядом Z , т. е. они характеризуются одинаковым атомным номером и именно последний, а не атомная масса определяет положение элемента в периодической системе.

Понятие изотопии позволило отнести многочисленные радиоактивные элементы к 10 группам с атомными номерами от 81 до 92. Для такого распределения по группам важное значение имел *закон сдвига* Фаянса ²² и Содди, согласно которому при радиоактивном превращении элемента с выделением α -частицы возникает новый элемент, имеющий атомный вес, на четыре единицы меньший, и заряд ядра, меньший на две единицы, и соответственно изменяется на 2 атомный номер, в результате чего положение в периодической системе смещается на две клетки влево. Если превращение происходит с испусканием только β -лучей, то возникающий эле-

мент имеет тот же атомный вес, что и элемент, из которого он произошел, но его ядерный заряд (а следовательно, и атомный номер) увеличивается на одну единицу и в периодической системе он смещается на одно место вправо.

Переход от одного конца ряда к другому совершается в общем с испусканием только одного вида лучей (α - или β -лучей; γ -излучение часто сопровождается испусканием этих частиц).

Многочисленные радиоактивные элементы, принадлежащие к трем семействам (урана, актиния и тория), сгруппированы в 10 клетках периодической системы, причем в каждой клетке помещается плеяда изотопных элементов. Это ясно видно из таблицы.

Атомный номер	Элемент	Атомный вес	Атомный номер	Элемент	Атомный вес
81	Активный С"	207	86	Активон	219
	Торий С"	208		Торон	220
	Радий С"	210		Радон	222
82	Радий D	210	88	Активный X	223
	Активный В	211		Торий X	224
	Торий В	212		Радий	226
	Радий В	214		Мезоторий I	228
83	Радий E	210	89	Активный	227
	Активный С	211		Мезоторий II	228
	Торий С	212	90	Радиоактивный	227
	Радий С	214		Радиоторий	228
84	Полоний	210		Ионий	230
	Активный С'	211	Торий	232	
	Торий С'	212	Уран X ₁	234	
	Радий С'	214	91	Протактивный	231
	Активный А	215		Уран X ₂	234
	Торий А	216	92	Уран II	234
Радий А	218	Уран III		235	
				Уран I	238

6. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Изучение радиоактивности привело также к искусственному расщеплению атомов элементов; так реализовалась мечта алхимиков, но, конечно, в ином смысле и иными методами²³. *Ядерные реакции*, как теперь называют эти превращения, происходящие в атомах элементов, осуществляются при бомбардировке атомов частицами высокой энергии, например α -лучами различного происхождения и нейтронами. Последние, как частицы, не имеющие электрического заряда, могут атаковать ядра любого атомного номера. Напомним, что для получения протонов, обладающих высокой энергией, был сконструирован *циклотрон* (Е. О. Лоуренс из Калифорнийского университета, 1939).

Способность α -частиц вызывать расщепление стала очевидной в результате исследований Рамзая и Камерона (1907), изучавших разложение воды и различных газов при действии эманации радия даже при комнатной температуре. Расщепляющее же действие α -частиц по отношению к эле-



Фредерик Жолио и Ирэн Жолио-Кюри.

ментам было открыто в 1919 г. Резерфордом, который подверг действию этих частиц различные элементы с атомными номерами от 5 до 19 и наблюдал первое искусственное расщепление атома. Такие исследования были проведены в различных странах (напомним о работах Чедвика в Кембриджском институте физики, Боте, Франца, Позе и Мейтнер в Германии, Петтерсона и Кирша в Австрии, М. де Бройля, Лепренс-Ренге, Тибо, К. и Р. Оже во Франции).

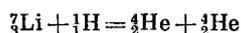
В январе 1934 г. супруги Фредерик Жолио и Ирэн Жолио-Кюри, бомбардируя алюминий, бор и магний α -частицами, испускаемыми полонием, получили искусственно три радиоактивных элемента. Почти одновременно Э. Ферми сообщил о своих исследованиях над бомбардировкой атомов медленными нейтронами. Он заметил, что захват нейтрона элементом сопровождается испусканием α -частиц, испусканием β -частиц или же выделения частиц не происходит. В этом последнем случае, поскольку при захвате нейтрона атомный вес (массовое число) возрастает на единицу, образуется изотоп исходного элемента.

Этим методом Ферми и сотрудники получили из легких и тяжелых элементов около 60 новых радиоактивных элементов. В том же году, бомбардируя уран нейтронами, Ферми, казалось, обнаружил два элемента с атомными номерами 93 и 94, которые он назвал «трансурановыми элементами». В 1937 г. Ган и Мейтнер увеличили число «трансурановых элементов», доведя его до элемента с атомным номером 96 (*экаплатина*). Эти опыты получения трансурановых элементов были поставлены под сомнение

в результате исследований И. Кюри и П. Савича, которые, облучая уран как быстрыми, так и медленными нейтронами, получили радиоактивное вещество, которое они предварительно обозначили символом $R_{3,5}$, потому что оно имело период полураспада, равный трем с половиной дням. В 1939 г. Ган и Штрассман нашли, что продукт $R_{3,5}$ представляет собой смесь элементов; в нее входят некоторые щелочноземельные металлы, которые в свою очередь превращаются, излучая β -частицы, в редкоземельные элементы. При бомбардировке ядро урана 235 разбивается на две части, давая изотопы бария (атомный номер 56). Подобным же образом ведет себя торий. Подвергнутый нейтронной бомбардировке, он дает уран 233 , который, как и уран 235 , способен к делению.

Расщепление атома урана не всегда происходит таким путем, и атомный номер фрагментов варьируется между 40 и 50 в зависимости от энергии нейтронов, применяемых для бомбардировки. Ядра, образующиеся при распаде урана, радиоактивны. Явление распада ядер называется *делением*.

Часть атомной физики, изучающая ядерные реакции, называется *ядерной физикой*. В настоящее время известно несколько сотен ядерных реакций ²⁴, о которых ради экономии места мы не будем говорить. Достаточно отметить, что в уравнениях ядерных реакций указывается атомный вес и номер элемента: они располагаются слева от символа элемента; уравнение



показывает, что изотоп лития с атомным весом 7 и атомным номером 3 под действием ионов водорода (протонов, символ ${}^1_1\text{H}$) превращается в два атома гелия.

Даже при самых интенсивных бомбардировках, которые можно осуществить с помощью самого мощного ускорителя, ядерные реакции происходят в чрезвычайно ограниченном числе. Если бы реакция, выраженная вышеприведенным уравнением, была осуществлена полностью с участием одного грамм-атома лития, то выделилось бы количество энергии, которое равно полумиллиону киловатт-дней. Выделение такого количества энергии связано с изменением массы. Для ядерных реакций не имеет силы закон сохранения массы, что представляет значительный интерес также и для теоретической химии.

Можно поэтому предвидеть, что ядерные реакции в будущем явятся источником энергии несравнимо большей, чем энергия всех известных до сих пор запасов горючих ископаемых. Как бы ни была богата фантазия, трудно представить многочисленные практические возможности, которые откроются после овладения в больших масштабах управляемыми ядерными процессами ^{24a}.

Пьер Кюри (1859—1906), физик, известный важными исследованиями пьезоэлектричества. В истории химии его имя связано с открытием полония и радия в сотрудничестве с женой Марией Склодовской. Человек скромный, твердого характера и либеральных принципов, он, будучи ограниченным в средствах, вынужден был преодолеть немало трудностей на пути к открытию радия (его лаборатория помещалась в сарае). Трагически погиб, попав под повозку вблизи Сорбонны ²⁵.

Мария Кюри-Склодовская (1867—1934). Полька по рождению, училась в Париже, где познакомилась с Пьером Кюри, за которого вышла замуж. В сотрудничестве с мужем открыла полоний и радий, дав большой толчок разработке радиоактивности; основала в Париже Институт радия — бессмертный памятник гениальным супругам Кюри. Ее исследования радиоактивности очень многочисленны. Написала «Курс радиоактивности» (2 тома, 1910), «Изотопия и элементы — изотопы» ²⁶ (1924) и другие монографии по проблемам радиоактивности. В 1903 г.

ХV. ФИЗИКА ОБНОВЛЯЕТ ХИМИЮ И ОТНИМАЕТ У НЕЕ АТОМ

супруги Кюри вместе с Беккерелем получили Нобелевскую премию по физике, а в 1911 г. Мария Кюри получила Нобелевскую премию по химии ²⁷.

Ирэн Жолио-Кюри (1897—1956), дочь Пьера и Марии Кюри, в 1926 г. вышла замуж за Фредерика Жолио. Ее исследования в области радиации имеют фундаментальное значение для ядерной физики. В сотрудничестве с мужем открыла *искусственную радиоактивность*, проложив, таким образом, путь к производству атомной энергии. В 1935 г. получила Нобелевскую премию ²⁸.

Фредерик Жолио (1900—1958). Его имя связано с открытием искусственной радиоактивности и с исследованиями, подтверждающими существование нейтрона и фотона. Занимал пост председателя (1946) Комиссии по атомной энергии во Франции, однако этот пост он вынужден был оставить вследствие своих политических взглядов ²⁹.

Герни Д. Д. Мозли (1887—1915). Молодой английский ученый, умер во время кампании в Дарданеллах. В истории химии его имя связано с открытием закона атомных номеров.

Эрнст Резерфорд (1871—1937). Уроженец Нелсона в Новой Зеландии, с 1895 до 1898 г. был учеником Дж. Дж. Томсона в Кембридже, с 1898 до 1906 г. преподавал в Монреале, в 1907 г. перешел в Манчестер, а в 1919 г. стал преемником Томсона на кафедре в Кембридже. Исследования и важнейшие открытия Резерфорда относятся к радиоактивности. Он — автор теории атомного распада, а также пионер ядерной физики. Им написаны: «Радиоактивное превращение», «Излучение радиоактивных веществ» (в сотрудничестве с Чедвиком и Эллисом) и др. ³⁰.

Прекрасную биографию этого знаменитого ученого написал А. Ив³¹.

Фредерик Содди (1877—1956). Один из самых знаменитых ученых последнего пятидесятилетия. Профессор в Глазго и Оксфорде. Наука обязана ему понятием *изотопии* и *законом сдвига* для радиоактивных элементов. В 1926 г. получил Нобелевскую премию. Написал «Химию радиоэлементов» ³² (1914) и «Историю атомной энергии» (1949).

Энрико Ферми (1901—1954). Его имя навечно связано с историей науки и техники. Помимо того что он занял выдающееся положение в истории теории относительности, Ферми первым предвидел возможность создания новых элементов тяжелее урана — «трансурановых элементов» — и участвовал в постройке первого атомного реактора, носящего его имя (1942). Реакторы позволили ввести в технику необычный источник энергии, энергии ядерной, что открыло новую эру для человечества ³³.

БИБЛИОГРАФИЯ И ПРИМЕЧАНИЯ

1* Эта общепринятая картина открытия электрона требует поправки. Впервые экспериментально открыл электрон и определил его массу Э. Вихерт в Германии. См. Г. В. Быков, К истории открытия электрона, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 15 (1963), стр. 25.

2* См. Анри Беккерель. О новом свойстве материи, называемом радиоактивностью (речь, произнесенная в Стокгольме 11 декабря 1903 г.), Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 19, 139 (1957).

³ Compt. rend., 127, 1215 (1898).

⁴ Compt. rend., 127, 175 (1898). [И. Жолио-Кюри, Лабораторные записные книжки периода открытия полония и радия, Тр. Ин-та истории естествознания и техники, 19, 115 (1957); Нобелевская речь, произнесенная Пьером Кюри в Стокгольме 6 июня 1905 г. перед Академией наук, там же, 19, 161 (1957).]

⁵* См. обстоятельную монографию: О. А. Старосельская-Никитина, История радиоактивности и возникновения ядерной физики, М., Изд. АН СССР, 1963.

⁶* См. также Л. Л. Зайцева и Н. А. Фигуровский, Исследование явлений радиоактивности в дореволюционной России, М., Изд. АН СССР, 1961.

⁷ См. М-ме P. Curie. Traité de radioactivité, 2 voll., Paris, 1910; Maurice Curie, Le radium et les radioéléments, Paris, 1925; K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, Braunschweig, 1931; F. Henrich, Chemie der radioaktiven Körper, Berlin, 1918; Rutherford, Chadwick a. Ellis, Radiations from radioactive substances, Cambridge, 1930.

^{7a}* Позитрон и электрон образуют *позитроний* — легчайший атом, по свойствам подобный водороду, способный участвовать в различных химических реакциях.

⁸ См. L. de Broglie, I quanti e la fisica moderna, Torino, Einaudi, 1938; M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, Leipzig, Hirzel, 1930. [Л. С. Полак, Квантовая физика от Планка до Н. Бора (1900—1913), сб. «Макс Планк, 1858—1958», М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 143.]

⁹ L. de Broglie, *op. cit.*, p. 283.

¹⁰ *Phil. Mag.*, 7, 137 (1904).

¹¹ *Phil. Mag.*, 21, 669 (1911).

¹² Ср. N. Bohr, *Les spectres et la structure de l'atome*, Paris, 1923; кроме того, L. Brillouin, *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*, Paris, 1922; A. Sommerfeld, *Atom-bau und Spektrallinien*, 1929.

^{13*} Н. Бор, Три статьи о спектрах и строение атома, пер. с нем., Госиздат, 1923. См. также Л. С. Полак, Возникновение квантовой теории атома; модель атома Резерфорда — Бора, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, 19, 431 (1957).

^{14*} А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, пер. с нем., Госиздат, 1926.

^{15*} Из всех вышеназванных физиков основоположниками квантовой механики считают Шрёдингера и Гейзенберга.

¹⁶ Не имея возможности привести полную библиографию по этому вопросу, настолько она пространна, мы отсылаем читателя к следующим работам: E. Fermi, *Introduzione alla fisica atomica*, Bologna, Zanichelli, 1928; E. Parisico, *Fondamenti della meccanica atomica*, Bologna, Zanichelli, 1936; A. Einstein e L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*, Torino, Einaudi, 1953. [А. Эйнштейн и Л. Инфельд, Эволюция физики, пер. с англ., М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1948; P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*, Oxford, Clarendon Press, 1958. [Л. А. Глебов, К истории создания квантовой механики, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, 28, 421 (1959).]

¹⁷ J. Perrin, *Les atomes*, Paris, Alcan, 1913, p. 289. [Ж. Перрен, Атомы, пер. с франц., М., ГИЗ, 1924, стр. 226.]

¹⁸ См. W. H. a. W. L. Bragg, *X-Rays and crystal structure*, London, 1924; H. Mark, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, Leipzig, 1926; E. Schiebold, *Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen*, 3 B-de, Leipzig, 1931—1933. [В. Бергг, В мире атомов и молекул, пер. с англ., Л., Изд. Промбюро ВСНХ, 1926.]

¹⁹ *Phil. Mag.*, 27, 703 (1914); см. также *Ibid.*, 26, 210, 1026 (1913).

²⁰ F. Soddy, *The chemistry of the radioelements*, London, 1914.

²¹ См. F. W. Aston. *Isotopes*. London, 1922 [Ф. В. Астон, Изотопы, пер. с англ., М.—Л., Госиздат, 1923; Л., Науч.-хим.-техн. изд. ВСНХ, 1924]; кроме того, M-me P. Curie, *L'isotopie et les éléments isotopes*, Paris, 1924. В 1923 г. Международная комиссия по атомным весам объявила, что для идентификации элемента достаточно атомного номера.

²² *Phys. Zeit.*, 14, 131, 136 (1913); 15, 935 (1914); 16, 456 (1915); 17, 1 (1916); 19, 437 (1919). [См. К. Фаянс, Радиоактивность и современное учение о химических элементах, М., Госиздат, 1922.]

^{23*} А. М. Бутлеров блестяще предвидел такой прогресс науки; он писал: «Весьма возможно, что многие из наших элементов окажутся со временем веществами химически сложными; но если они и сложны, то все-таки смело можно утверждать, что сложность эта другого, так сказать, высшего порядка, чем сложность веществ, известных ныне за химически сложные... Это делает предположение о сложности наших нынешних элементов далеко не невероятным, а алхимики, стремясь превращать одни металлы в другие, быть может, преследовали цели не столь химерические, как это часто думают» (Сочинения, т. 3, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 51 и 52), и далее: «...так называемые атомы некоторых элементов в сущности, быть может, способны подвергнуться химическому делению, т. е. они не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам средствами ... но могут быть разделены в новых процессах, которые будут открыты впоследствии» (там же, стр. 63).

²⁴ См. Thibaut, *Vita e trasmutazione degli atomi*, Milano, Mondadori, 1939. [Гольданский В. И., Ядерные реакции и методы их осуществления, М., 1955; Сиборг Г., Искусственные трансурановые элементы, М., Атомиздат, 1965.]

^{24a*} См. Краткая энциклопедия «Атомная энергия», М., 1958. На стр. 555—597—обширная библиография по данному вопросу (свыше 2000 названий книг).

^{25*} См. О. А. Старосельская-Никитина, Жизнь и творчество Пьера Кюри, *Тр. Ин-та истории естествознания и техники*, 19, 13 (1957). В этом же томе имеются и другие статьи и речи, посвященные П. Кюри; Луи де Бройль, По тропам науки, пер. с франц., М., ИЛ, 1962, стр. 135 (краткое изложение творчества Пьера Кюри).

^{26*} *Traité de radioactivité; L'isotopie et les éléments isotopes*. Первая книга переведена на русский язык под заглавием «Радиоактивность» (М.—Л., Гостехиздат, 1947).

XV. ФИЗИКА ОБНОВЛЯЕТ ХИМИЮ И ОТНИМАЕТ У НЕЕ АТОМ

²⁷ О жизни супругов Кюри их дочь Ева написала интересную биографию, полную дочерних чувств. Эта книга читается с живым интересом даже в переводе. E. Curie. *Madame Curie*. 154-e édition, Paris, 1938. [Е. Кюри, Жизнь Марии Кюри, М.—Л., 1944; И. Жолио-Кюри, Жизнь и творчество Марии Склодовской-Кюри, Вопросы истории естествознания и техники, вып. 3 (1957), стр. 39. М. Кюри, Пьер Кюри; Е. Кюри, Мария Кюри. ЖЗЛ, вып. 5 [271], М., 1959.]

^{28*} См. М. П. Шаскольская, Ирэн Жолио-Кюри, Успехи физ. наук, 59, 583 (1956).

^{29*} См. И. Г. Дейхман и И. И. Павловская, Фредерик Жолио-Кюри — борец за мир и передовую науку. Библиография работ Ф. Жолио-Кюри и литературы о нем, М., Всес. гос. б-ка иностр. литературы, 1954; Луи де Бройль, цит. соч., стр. 87: Жизнь и творчество Фредерика Жолио; М. Шаскольская, Фредерик Жолио-Кюри. ЖЗЛ, вып. 15 [281], М., 1959. Ф. Жолио был коммунистом.

^{30*} На русский язык переведено несколько работ Резерфорда: «Строение атома и искусственное разложение элементов» (М.—Пг., 1923). Э. Резерфорд, Избранные научные труды. Радиоактивность, изд. «Наука», М., 1971; Строение атома и искусственное превращение элементов, 1972. Во второй книге: П. Л. Капица, Научная деятельность Резерфорда. Мои воспоминания о Резерфорде.

³¹ Напечатана в Кембридже в 1939 г. (Univ. Press).

³² *The chemistry of the radioelements*. [Есть русский перевод с английского издания 1911 г., СПб., 1913.]

³³ См. F. Giordani, *La chimica e l'industria*, 37, 93 (1955). [Б. Понтекорво, Энрико Ферми, Успехи физ. наук, 57, № 3 (1955). На русском языке издано несколько монографий Ферми по ядерной физике. В СССР крупнейшие работы по ядерной физике и ядерной химии принадлежат акад. И. В. Курчатову и его школе.]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Andree R., Die Metalle bei den Naturvölkern, Leipzig, Veit u. C., 1884.
 Anschütz R., August Kekulé, Bd. 1—2, Berlin, Verlag Chemie, 1929.
 Armitage F. P., A history of Chemistry, London, 1906, 4 ed., 1928.
 Associazione italiana di chimica, Stanislao Cannizzaro, scritti vari e lettere inedite. Roma, 1926; R. Piria, lavori scientifici, scritti vari, Roma, 1932.
 Auwers K., Die Entwicklung der Stereochemie, Heidelberg, 1890.
 Avogadro A., Opere scelte, a cura di I. Guareschi, Torino, Utet, 1911.
 Baccioni G. D., Dall'alchimia alla chimica, Torino, Bocca, 1906.
 Beck L., Die Geschichte des Eisens, Abt. 1—5, Braunschweig, Vieweg, 1884—1899.
 Beiträge aus der Geschichte der Chemie dem Gedächtnis von G. W. A. Kahlbaum gewidmet. hrg. von P. Diergart, Leipzig und Wien, 1909.
 Benedicenti A., Malati, medici e farmacisti, 2 voll., Milano, Hoepli, 1924.
 Bergman T., De primordits Chemiae, Upsaliae, 1779; Historia Chemiae medium seu obscurum aevum, a medio seculi VII ad medium seculi XVII, Upsaliae, 1782.
 Имеется немецкий перевод обоих сочинений: Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der ältesten und mittlern Zeiten. Aus dem Lateinischen übersetzt, mit Anmerkungen und Zusätzen von J. C. Wiegleb, Berlin und Stettin, 1792.
 Bergman T., Physical and chemical Essays, vol. 1—3, Edinburgh, 1788—1791*.
 Berry A. J., Modern Chemistry, Some Sketches of its historical Development, Cambridge, 1946.
 Berthelot M., Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du Moyen-âge, Paris, 1889.
 Berthelot M., Les origines de l'alchimie, Paris, 1885. [Перепечатка: Paris, 1938.]
 Berthelot M., Collection des anciens alchimistes grecs, vol. 1—3, Paris, 1887—1888.
 Berthelot M., La révolution chimique, Lavoisier, Paris, 1890. [2 ed., Paris, 1902.]
 Berthelot M., La chimie au Moyen-âge, vol. 1—3, Paris, 1893—1895.
 Berthelot M., Archéologie et histoire des sciences, Paris, 1906.
 Berzelius J., Reiseerinnerungen aus Deutschland, 1948**.
 Birch Th., Works of the honourable Robert Boyle, with life, 5 voll., London, 1744.
 Böhm W., Geistesgeschichte der Chemie, Wien, Herder, 1961.
 Boerhaave H., A new Method of Chemistry, 2 ed., parts 1—2, London, 1741.
 [Дополнительный перевод книги: Boerhaave H., Elementa chemiae, t. 1—2, Lugduni Batavorum, 1732.]
 Bolton H. C., Select Bibliography of Chemistry, Washington, 1893; 1^o Suppl., 1899; Sect. viii, Academic Dissertations, 1901; 2^o Suppl., 1904.
 Boos (Horn V. D.), Bibliographie des chimistes hollandais dans la période de Lavoisier, Haarlem, 1899, 1901.
 Boutaric A., M. Berthelot, Paris, 1927.
 Brand K., Aus Briefen Liebig's, Giessen, 1907.
 Brande W. T., A manual of Chemistry, 6 ed., 1848.

* Это неполный перевод с латинского издания: Bergman T., Opuscula physica et chemica, vol. 1—3, Upsaliae, 1779—1783; имеется французский (также неполный) перевод: Bergmann T., Opuscules chimiques et physiques, vol. 1—2, Dijon, 1780—1785. Есть посмертное дополненное издание: Opuscula physica et chymica, editio nova..., vol. 1—6, Lipsiae, 1788—1790.

** Перевод части воспоминаний Берцелиуса о его поездке во Францию, Швейцарию и Германию (Berzelius J., Reseantecningar, Stockholm, 1903).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Brown A. C., A History of Chemistry from the earliest times, London, 1913; 2 ed. London, 1920.
- Brunns, A. von Humboldt, eine wissenschaftliche Biographie, Bd. 1—3, Leipzig, 1872.
- Brune Ch., Pasteur, son oeuvre, Besançon, 1923.
- Bugge G., Das Buch der grossen Chemiker, Bd. 1—2, Berlin, Verlag Chemie, 1929—1930. [Есть перепечатка: Weinheim, 1955.]
- Bugge G., Der Alchimist, die Geschichte Leonhard Thurneysers, des Goldmachers von Berlin, Berlin, Limpert, 1939.
- Caillaud J. M., Mémoire sur J. B. von Helmont et ses écrits, Bordeaux, 1819.
- Cannizzaro S., Scritti intorno alla teoria molecolare e atomica, Palermo, 1896.
- Cannizzaro S., Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita, Roma, Ass. ital. di chimica, 1926.
- Cannizzaro S., Sulla vita e sulle opere di R. Piria, Torino, Loescher, 1883.
- Carobus R., Angelo Sala, Berlin, Verlag Chemie, 1933.
- Carbonelli G., Sulle fonti storiche della chimica e dell'alchimia in Italia, Roma, Ist. Naz. Medico-Farm. Sero, 1925.
- Catalogue des manuscrits alchimiques grecs, vol. 1—8, Bruxelles, 1924—1932.
- Catalogue of Scientific Papers, compiled and published by the Royal Society of London, vol. 1—49, London, 1867,— Cambridge, 1925.
- Chemical Society (London), Memorial Lectures, vol. 1—4, 1901, 1914, 1933, 1951.
- Classiques de la science, Librairie A. Colin, t. 1—4, Paris, 1913—1914.
- Cochrane J., A. Lavoisier, London, Constable, 1930.
- Cohen E., J. H. van't Hoff, sein Leben und Wirken, Leipzig, 1912.
- Cohen E., Das Lachgas. Eine chemisch-kulturhistorische Studie, Leipzig, 1907.
- Crosland M. P., Historical studies in the language of chemistry, London, 1962.
- Darmstaedter E., Die Alchemie des Geber, Berlin, Springer, 1922.
- Darmstaedter E., G. Agricola, München, 1926.
- Darmstaedter E., Berg-, Probier- und Kunstbüchlein, München, 1926.
- Daubeny C., An Introduction to the atomic Theory, 2 ed., Oxford, 1850.
- Davy J., Memoirs of the life of Sir H. Davy, vol. 1—2, London, 1836.
- Daumas M., Les instruments scientifiques aux XVII et XVIII siècles, Paris, 1953.
- Daumas M., Lavoisier, Paris, 1941.
- Daumas M., Lavoisier théoricien et expérimentateur, Paris, 1955.
- Debus H., Über einige Fundamentalsätze der Chemie, Cassel, 1894.
- Debus H., Erinnerungen an Robert Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen, Cassel, 1901.
- Delacre M., Histoire de la chimie, Paris, Gauthier-Villars, 1920.
- Derry T. K., Williams T. J., A short history of technology, Oxford, Clarendon Press, 1960.
- Dumas J. B. A., Leçons sur la philosophie chimique, Paris, 1837. [Перепечатка: 1878, 1937.]
- Duveen D. J., Bibliotheca alchemica et chemica, London, 1949.
- Duveen D. J., Klickstein H. S., A Bibliography of the Work of A. L. Lavoisier, London, 1954.
- Eder J. M., Geschichte der Photographie, Bd. 1—2, 4. Aufl., Halle am Saale, 1931.
- Eve A., Rutherford, Cambridge, The Univ. Press, 1939.
- Färber E., Die geschichtliche Entwicklung der Chemie, Berlin, Springer, 1921.
- Farber E., The Evolution of Chemistry, New York, 1952.
- Farber E., Great Chemists. New York — London, 1961.
- Feldhaus F. M., Die Technik der Vorzeit, Leipzig und Berlin, 1914.
- Ferguson J., Bibliotheca Chemica, 2 voll., Glasgow, 1906. [Перепечатка: London, 1954.]
- Fester G., Die Entwicklung der chemischen Technik, Berlin, 1922. [Русский перевод: Фестер Г., История химической техники, Харьков, 1938.]
- Fierz-David H. E., Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, 2 Aufl., Basel, 1952.
- Figurier L., L'alchimie et les alchimistes, 3 éd., 1860.
- Findlay A., A Hundred Years of Chemistry, 1948.
- Forbes R. J., Metallurgy in Antiquity, Leiden, 1950.
- Fournier d'Albe E. E., The Life of Sir W. Crookes, London, 1923.
- Freund Ida, The Study of the chemical Composition, Cambridge, 1904.
- Fulton J. F., A Bibliography of the honourable Robert Boyle, Oxford, 1961.
- Ganzenmüller W., Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie, Weinheim, 1956.
- Gerding Th., Geschichte der Chemie, Leipzig, 1869.
- Giua M., Valenza e atomismo, Torino, Utet, 1925.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Giua M., Storia delle scienze ed epistemologia, Torino, Chiantore, 1945.
- Giua M., Giua-Lollini C., Dizionario di chimica generale e industriale, 2 voll., Torino, Utet, 1933—1935, ed. 2, 1948—1950 in 3 voll.
- Gmelin J. F., Geschichte der Chemie, 3 B-de., Göttingen, 1797—1799.
- Graebe C., Geschichte der organischen Chemie, Bd. 1, Springer, Berlin, 1920; Bd. 2 von P. Walden, Berlin, 1941.
- Greenaway, Thorpe, Robinson, The life and work of W. H. Perkin, London, Chemical Society, 1932.
- Grimaux E., Lavoisier, Paris, 1888; 2 éd., 1896; 3 éd., 1899.
- Grimaux E., Gerhardt Ch., fils., Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance, Paris, Masson, 1900.
- Guareschi I., A. Avogadro e la teoria molecolare, Torino, Utet, 1901.
- Guareschi I., R. Bacone, il metodo sperimentale e Galilei, Mem. Acc. Scienze Torino, 1915.
- Guareschi I., La teoria atomistica e Sebastiano Basso, Mem. Accad Lincei, II, 289 (1916).
- Guareschi I., M. Berthelot, Mem. Accad. Scienze, Torino, 1908.
- Guareschi I., Cl. L. Berthollet, Suppl. Ann. Encicl. Chimica, 1910, p. 325.
- Guareschi I., J. J. Berzelius e la sua opera scientifica, Suppl. Ann., 1915, p. 305.
- Guareschi I., Notizie storiche su Luigi Chiozza, Mem. Acc. Scienze Torino, 1907.
- Guareschi I., F. Fontana, Nuova Encicl. Chimica, V. p. 793, Torino, Utet.
- Guareschi I., Domenico Guglielmini, Atti Soc. ital. progr. scienze, 1912.
- Guareschi I., D. Guglielmini e la sua opera scientifica, Suppl. Ann., 1914.
- Guareschi I., Lavoisier, sua vita e sue opere, Suppl. Ann., 1903.
- Guareschi I., F. Malaguti e le sue opere, Suppl. Ann., 1902.
- Guareschi I., L. E. Marsigli e la sua opera scientifica, Mem. Acc. Scienze, Torino, 1914—1915.
- Guareschi I., F. Selmi e la sua opera scientifica, Mem. Acc. Scienze, Torino, 1911.
- Guareschi I., Discorso storico-critico preliminare alle Memorie di A. Sobrero, Torino, Utet, 1914.
- Guareschi I., A. Volta e la legge della dilatazione dei gas, Suppl. Ann., 1914.
- Guareschi I., La chimica in Italia dal 1750 al 1800, Suppl. Ann., 25, 413 e segg., 1909.
- Guareschi I., I colori degli antichi, Suppl. Ann., 21, 285 (1905); 23, 329 (1907).
- Gunther P., W. Ostwald, Berlin, Verlag Chemie, 1932.
- Guttman O., Monumenta Pulveris Pyrii, London, 1906.
- Hammer-Jensen I., Die älteste Alchymie, Copenhagen, 1921.
- Hanschmann A. B., B. Palissy, der Künstler, Naturforscher und Schriftsteller als Vater der induktiven wissenschaftlichen Methode des Baco von Verulam, Leipzig, 1903.
- Hartmann R. J., Grundriss der Lehren des Theophrastus Paracelsus, Leipzig, 1898.
- Helm G., Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung, Leipzig, 1898.
- Henrich F., Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Braunschweig, 1912; trad. française, Presses, Paris, 1925.
- Hilditch T. P., A concise History of Chemistry, 1911; 2 ed., 1922.
- [Histoire générale des sciences, t. 1—3, Paris, 1957—1964.]
- Hjelt E., Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart, Braunschweig, Vieweg, 1916. [Русский перевод: Гъ е л ь т Э., История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, 1937.]
- Hoefler F., Histoire de la chimie, 2 voll., Paris, 1842—1843; 2 éd., Paris, 1866—1869.
- Hoff H. (Van't), Dix années dans l'histoire d'un théorie, 1887.
- Hofmann A. W., Chemische Erinnerungen aus Berliner Vergangenheit, Berlin, 1882.
- Hoffmann A. W., Zur Erinnerung an vorangegangenen Freunde, Bd. 1—3, Braunschweig, 1888.
- Hofmann K. B., Das Blei bei den Völkern des Altertums, Berlin, 1885.
- Holmyard E. J., Chemistry of the time of Dalton, London, 1925.
- Holmyard E. J., The great Chemists, London, 1928.
- Holmyard E. J., Makers of Chemistry, Oxford, 1931.
- Holt A., A life of J. Priestley, London, Milford, 1931.
- Hosche K., Emil Fischer, sein Leben und sein Werk, Berlin, Verlag Chemie, 1921.
- Hopkins A. P., Alchemy. Child of Greek Philosophy, New York, 1934.
- Index Catalogue of the Surgeon General's Office, Washington (U.S.A.), 16 voll., 1880—1895; 2 serie 21 voll., 1896—1916.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- J a c o b i G. H., Der Mineralog G. Agricola und seine Verhältniss zur Wissenschaft seiner Zeit, Leipzig, 1889.
- J a e g e r F. M., Historische Studien, Groningen, 1919.
- J a f f é B., La conquista della materia. Dall'alchimia alla radioattività artificiale, trad. S. Fachini, Milano, Mondadori, 1937.
- J a g n a u x R., Histoire de la chimie, 2 voll., Paris, 1891.
- J ö c h e r C. G., Allgemeines Gelehrten-Lexicon, Bd. 1—4, Leipzig, 1750—1754. [Продолжение: A d e l u n g J. C., Fortsetzung und Ergänzungen zu... Jöchers Gelehrten-Lexico... Bd. 1—2, Leipzig, 1784—1787; H. B. Rotermond, Bd. 3—7, Delmenhorst — Bremen — Leipzig, 1810—1819.]
- J o n e s B e n c e H., Life and Letters of M. Faraday, 2 voll., London, 1870.
- J o h n s o n O. S., A study of chinese alchemy. Shanghai, 1928.
- J o n e s H. C., A new era in Chemistry, London, McMillan, 1913.
- J ö r g e n s e n S. M., Die Entdeckung des Sauerstoffs, Stuttgart, Enke, 1909.
- K a h l b a u m G. W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie, Bd. 1—8, Leipzig, 1897—1904.
- K a u f m a n n H., Die Valenzlehre, Stuttgart, Enke, 1911.
- K o l b e H., Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie, Leipzig, 1881.
- K o p p H., Geschichte der Chemie, Bd. 1—4, 1843—1847. [Перепечатка в 1 томе: Lorentz, Leipzig, 1931.]
- K o p p H., Beiträge zur Geschichte der Chemie, Stücke 1—3, Braunschweig, 1869—1875.
- K o p p H., Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit., München, 1873.
- K o p p H., Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit, Teile 1—2, Heidelberg, 1886.
- K ö r n e r G., L'opera classica di G. Körner, Milano, 1910.
- L a d e n b u r g A., Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren, Braunschweig, 1869 [4 Aufl., 1907]; English translation, Edinburgh, 1900; 2 ed., 1906; trad. française par A. Corvisy, Paris, Hermann, 1909; 2 éd. augmentée d'un supplément par A. Colson, Paris, 1911. [Русский перевод: Л а д е н б у р г А., Лекции по истории развития химии от Лауазье до нашего времени. С приложением: В а л ь д е н П. И., Очерк истории химии в России, Одесса, 1917.]
- L a m o n t A., Pasteur, sa vie, son oeuvre, ses continuateurs, 2 éd., Paris, 1926.
- L a s s w i t z K., Geschichte der Atomistik vom Mittelalter bis Newton. Bd. 1—2, Hamburg und Leipzig, 1890 (перепечатка, 1926).
- L e b e a u P., La vie et les travaux de H. Moissan, Paris, 1932.
- L e i c e s t e r H. M., Chymia: Annual Studies in the History of Chemistry, voll. 1—12. University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1948—1967.
- L e i c e s t e r H. M., The historical Background of Chemistry, New York, 1956.
- L e i c e s t e r H. M., K l i c k s t e i n H. S., A source Book in Chemistry, 1400—1900, New York, McGraw-Hill, 1952.
- L e n g l e t d u F r e s n o y N., Histoire de la philosophie hermétique, 3 voll., Paris, 1744.
- L e s s i n g A. B., Paracelsus, sein Leben und Denken, Berlin, 1839.
- L i p p m a n n E. O., von, Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften, 2 Bände, Leipzig, 1906—1913.
- L i p p m a n n E. O., von, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Bd. 1—3, Berlin, 1919—1931, Weinheim, 1954.
- L i p p m a n n E. O., von, Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, 2 Bände, Berlin, Springer, 1923, Weinheim, 1953.
- L i p p m a n n E. O., von, Geschichte des Zuckers, 2 Aufl., Leipzig, 1929.
- L i p p m a n n E. O., von, Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie, Berlin, 1921.
- L o c k e m a n n G., E. Beckmann, Sein Leben u. Werken, Berlin, Verlag Chemie, 1927.
- L o e w e n f e l d K., Contributions to the history of science, Memoirs of the Manchester Liter. and Phil. Soc., 1913.
- L ö w i g C., J. B. Richter, der Entdecker der chemischen Proportionen, Breslau, 1874.
- L o w r y T. M., Historical Introduction to Chemistry, London, 1915, 3 ed., 1936.
- M a s s a i n R., Chimie et chimistes, 3 éd., Paris, 1961.
- M a s s o n H., Essai sur la vie et les ouvrages de van Helmont, Bruxelles, 1857.
- M a s s o n I., Three Centuries of Chemistry, London, 1925.
- M e l s e n A. G., van, From Atomos to Atom. The History of the Concept Atom, New York, 1960.
- M e r c e r J. E., Alchemy, its science and romance, 1921,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Metzger H é l è n e, Les doctrines chimiques en France du début du XVII à la fin du XVIII siècle, Tome 1, Paris, 1923.
- Metzger H é l è n e, Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique, Paris, 1930.
- Meyer E. von, Geschichte der Chemie, Leipzig, 1888; 2 Aufl., 1895; 3 Aufl., 1905; 4 Aufl., 1914. [Русский перевод: Мейер Э., фон, История химии от древнейших времен до нашего времени. Перевод со 2-го немецкого издания с предисловием Д. И. Менделеева, СПб., 1899.]
- Meyer E. von, Storia della chimica, trad. di M. Giua e C. Giua-Lollini, Milano, Hoepli, 1915.
- Meyer L o t h a r, Die Modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik., Breslau, 1864; 5 Aufl., 1884. [Русский перевод: Мейер Л., Основания современной химии, СПб., 1894 (сделан с сокращенного издания L. Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie, Leipzig, 2 Aufl., 1893).]
- Meyer R., Viktor Meyer, Leben und Werken, Leipzig, 1917.
- Meyer R., Vorlesungen über die Geschichte der Chemie, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1922.
- Miail S., History of the British Chemical Industry, London, 1931.
- Mieli A., Lavoisier, Roma, Formiggini, 1926.
- Mieli A., Pagine di storia della chimica, Roma, Casa Editr. Leonardo da Vinci, 1922.
- Mittasch A., Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie, Berlin, Springer, 1939.
- Mittasch A., Geschichte der Ammoniaksynthese, 1951.
- Mittasch A., Theis E., Von Davy und Döbereiner bis Deacon, Berlin, Verlag Chemie, 1932. [Русский перевод: Митташ и Тейс, От Дэви и Дёберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа. Перевод В. М. Родионова, Харьков, 1934.]
- Molinari E., Quartieri F., Notizie sugli esplodenti in Italia, Milano, Hoepli, 1913.
- Mook Fr., Th. Paracelsus, Würzburg, 1876.
- Moore F. J., A History of Chemistry, 3 ed., New York, 1939. [Русский перевод изд. 1918 г.: Мур Ф. Дж., История химии, М.—Л., 1925.]
- Muir M. M. P., Heroes of Science; Chemists, London, 1883.
- Muir M. M. P., The alchemical Essence and the chemical Element, London, 1894.
- Muir M. M. P., The Story of the chemical Elements, London, 1897.
- Muir M. M. P., The Story of Alchemy and the Beginnings of Chemistry, London, 1902.
- Muir M. M. P., History of chemical Theories and Laws, New York, 1907.
- Nordenskiöld A. E., Carl Wilhelm Schele nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, Stockholm, 1892.
- Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften [выходят с 1889 г., Leipzig].
- Ostwald G., Wilhelm Ostwald, mein Vater, Stuttgart, 1953.
- Ostwald W., Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896; trad. française, Paris, Flammarion, 1909.
- Ostwald W., Grosse Männer, Leipzig, 1909; trad. française, Paris, Flammarion, 1912. [Русский перевод: Оствальд, Великие люди, СПб., 1910.]
- Ostwald W., Die Energie und ihre Umwandlungen, Leipzig, 1906; trad. française, Paris, Alcan, 1909.
- Ostwald W., Lebenslinien, Teile 1—3, Berlin — Leipzig, 1926—1927.
- Paracelsus Th., Sämtliche Werke, 14 voll., Oldenburg und Barth, München [und Berlin, 1922—1933].
- Partington J. R., Origins and Development of Applied Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1935.
- Partington J. R., A History of Chemistry, vol. 2, London, McMillan, 1961; vol. 3, 1962; vol. 4, 1964; vol. 1, part 1, 1970.
- Partington J. R., A short History of Chemistry, London, 1937; 3 ed., 1957.
- Picton H. W., The Story of Chemistry, London, 1889.
- Piria R., Lavori scientifici e scritti vari, a cura di D. Marotta, Roma, 1932.
- Poggendorff J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Naturwissenschaften, Leipzig und Berlin. Многотомное издание выходит с 1863 г.
- Prandtl W., Die Geschichte des chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, 1952.
- Preyer W., Das genetische System der chemischen Elemente, 1892.
- Provenzal G., Profili di chimici italiani, Roma, Ist. Naz. Medico-Farm. Serono, 1938.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Provenzal G., C. Bertagnini, vita e carteggio inedito, Roma, Ist. Naz. Farm. Serono, 1928.
- Ramsay W., Introduction to the Study of Physical Chemistry, 1904.
- Ramsay W., Essays Biographical and Chemical, 1908; trad. ital. di C. Guida-Lollini, col titolo Chimica e chimici, Palermo, Sandron, 1913. [Русский перевод: Рамсей — Оствальд, Из истории химии, СПб., 1909; Популярно-научные очерки, СПб., 1910.]
- Ray P. Ch., History of Hindu Chemistry, Calcutta, 1903.
- Ray P. Ch., History of Chemistry in Ancient and Mediaeval India, Calcutta, 1956.
- Read J., Prelude to Chemistry, London, 1936. [Перепечатка, 1939.]
- Read J., The Alchemist in Life, Literature and Art, 1947.
- Read J., Humour and Humanism in Chemistry, London, 1947.
- Read J., Through Alchemy to Chemistry, London, 1957.
- Redgrove H. S., Alchemy Ancient and Modern, 1911; 2 ed., 1922.
- Riesenfeld E. H., S. Arrhenius, Leipzig, Akad. Verlagsgesell., 1931.
- Rizzati F., Dalla pietra filosofale al radio, Torino, Bocca, 1905.
- Rodwell G. F., The Birth of Chemistry, 1874.
- Romocki S. J., Geschichte der Explosivstoffe, Bd. 1—2, Berlin, 1895—1896.
- Roscoe E., Harden A., A new view of the origin of Dalton's atomic theory, London, McMillan, 1896.
- Rossing A., Geschichte der Metalle, Berlin, 1901.
- Ruska J., Turba philosophorum, ein Beitrag zur Geschichte der Alchemie, Berlin, Springer, 1931.
- Saint-Hilaire B., La vie et les travaux de A. M. Ampère, Lyon, 1886.
- Schaedler C., Biographisch-Literarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker, Berlin, 1891.
- Schelenz H., Geschichte der Pharmazie, Berlin, 1904.
- Schiff U., Il teologo e filosofo G. Priestley e la pneumatologia, Firenze, 1890.
- Schmieder K. Chr., Geschichte der Alchemie, Halle, 1832. [Перепечатка, 1927.]
- Schorlemmer C., The Rise and Development of Organic Chemistry, Manchester, 1879; 2 ed., London, 1894. [Русский перевод: Шорлеммер К., Возникновение и развитие органической химии, М., 1937.]
- Seiferl A., W. A. Lampadius, ein Vorgänger Liebig's, Berlin, Verlag Chemie, 1933.
- Selmi F., Compendio storico della chimica, vol. XI, p. 503 dell. Enc. di chimica, Torino, Pomba, 1878.
- Smith C. W., A history of metallography, Chicago, 1960.
- Smith R. A., Memoir of Dalton and history of atomic theory, London, 1856.
- Smith S. W., Roberts Austen, a record of his work, London, Griffin, 1914.
- Stange A., Die Zeitalter der Chemie in Wort und Bild, Leipzig, 1908.
- Stillman J. M., The story of Early Chemistry, New York, 1924. [Перепечатка под заголовком: Stillman J. M., The Story of Alchemy and early Chemistry, New York, 1960.]
- Strunz F., Th. Paracelsus, sein Leben und seine Persönlichkeit, Leipzig, 1903.
- Strunz F., Naturbetrachtung und Naturerkenntnis in Altertum, 1904.
- Strunz F., Ueber die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie, Leipzig und Wien, 1906.
- Strunz F., J. B. van Helmont, ein Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften, Leipzig und Wien, 1907.
- Strunz F., Die Vergangenheit der Naturforschung, Jena, 1913.
- Strunz F., A. Magnus, Leipzig, 1926.
- Strunz F., Astrologie, Alchemie, und Mystik, München, 1928.
- Studien zur Geschichte der Chemie. Festgabe E. O. v. Lippmann... hrg. von J. Ruska, Berlin, 1927.
- Sudhof K., Paracelsus-Forschungen, Frankfurt, 1887—1889.
- Taylor F. S., The Alchemists, London, 1951.
- Taylor F. S., A History of Industrial Chemistry, London, Heinemann, 1957.
- Testi G., Storia della chimica, Roma, Mediterranea, 1941.
- Testi G., Dizionario di alchimia et di chimica antiquaria, Roma, 1950.
- Tilden W., Sir. W. Ramsay, memorials of his life and work, London, 1918.
- Tilden W., Famous Chemists, The Men and their Work, London, 1921.
- Thompson S. P., Michael Faraday, his life and work, London, 1878.
- Thomson Th., A System of chemistry, 3 ed., 5 voll., Edinburgh, 1807.
- Thomson Th., History of chemistry, 2 voll., 1830—1831.
- Thorndike L., A History of Magic and Experimental Science, vols. 1—8, London, New York, 1923—1958.
- Thorppe E., Essays in historical Chemistry, 1894; 2 ed., 1902.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Thorppe E., History of Chemistry, 2 voll., 1910—1914; trad. ital. di R. Pitoni, Torino, Sten, 1913.
- Thorppe E., Sir H. E. Roscoe, a biographical sketch, London, 1916.
- Volhard J., Justus von Liebig., Bd. 1—2, Leipzig, 1909.
- Volhard J., Fischer E., A. W. Hofmann, ein Lebensbild, Ber. chem. Gesell., 1902, Bd. 35, S. 1240.
- Waite A. E., Lives of alchemistical Philosophers, London, 1888.
- Weeks M. E., Discovery of the Elements, 6 ed. Easton, Pennsylvania, 1956.
- Wiesbach H., Das Gold in alter Aegypten, Dresden, 1901.
- Wiegleb J. C., Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit, Bd. 1—2, Berlin und Stettin, 1790—1791.
- Willstätter R., Aus meinem Leben. Von Arbeit, Muße und Freunden, Verlag Chemie, 1949.
- Wilson G., Life of H. Cavendish, London, 1852.
- Wolf A., A History of Science, Technology and Philosophy in the 16th and 17th Centuries, London, 1936, 2 ed., 1950; *ibid.* in the 18th Century, 1938, 2 ed., 1952.
- Wurtz A., Leçons de philosophie chimique, Paris, 1864. [Русский перевод: Вюрц А., Лекции по некоторым вопросам теоретической химии, СПб., 1865.]
- Wurtz A., La théorie atomique, Paris, 1870, 2 éd., 1879. [Русский перевод со 2-го франц. издания: Вюрц А., Атомическая теория, Киев, 1882.]
- Wurtz A., Dictionnaire de chimie pure et appliquée, vol. I, Paris, 1868. [Речь идет о написанном Вюрцем историческом введении к «Словарю чистой прикладной химии». См. ниже.]
- Wurtz A., Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours, Paris, 1869. [Русский перевод: Вюрц А., История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени. Перевод М. Негрескула, под ред. и с примечаниями А. М. Бутлерова, СПб., 1869.]
- Zeitlinger H., Sothoran H. C., Bibliotheca Chémico-mathematica, Vols. 1—2, London, 1921; First Supplement, 1932; Second Supplement, 1937.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- А г р и к о л а Г., О горном деле и металлургии в 12 книгах, ред. С. В. Шухардина перевод и примечания В. А. Гальминаса и А. И. Дробинского, Изд. АН СССР, 1962.
- А р б у з о в А. Е., Краткий очерк развития органической химии в России, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
- А р р е н и у с С., Теории химии, перев. с немецкого Д. Д. Гарднера, СПб., 1907.
- Б а т а л и н А. Х., Аналитическая химия и пути ее развития, Труды Оренбургского сельскохозяйственного ин-та, т. 12, Оренбург, 1961.
- Б е з б о р о д о в М. А., Дмитрий Иванович Виноградов — создатель русского фарфора, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
- Б е з б о р о д о в М. А., М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
- Б е к е т о в Н. Н., Речи химика, СПб., 1908.
- Б е р г м а н А. Г., Успехи неорганической и общей химии в СССР, Л., 1928.
- Б е р т л о М., 1827—1927, Сборник, Изд. АН СССР, Л., 1927.
- Биографический словарь деятелей естествознания и техники, Отв. ред. А. А. Зворыкин, т. 1, А — Л, М., 1958; т. 2, М — Я, М., 1959.
- Б л о х М. А., Биографический справочник. Выдающиеся химики и ученые XIX и XX столетий, работавшие в смежных с химией областях науки, т. 1, Л., 1929; т. 2, вып. 1., Л., 1931.
- Б л о х М. А., Жизнь и творчество Вант-Гоффа, Пг., 1923.
- Б л о х М. А., Развитие и значение химической промышленности, ч. 1, Пг., 1920.
- Б л о х М. А., Хронология важнейших событий в области химии и смежных дисциплин и библиография по истории химии, Л.—М., 1940.
- Б у т л е р о в А. М., 1828—1928, Сборник статей, Изд. АН СССР, Л., 1929.
- Б у т л е р о в А. М., Избранные работы по органической химии, редакция, статьи и примечания Б. А. Казанского, А. Д. Петрова и Г. В. Быкова, Изд. АН СССР, 1951.
- Б у т л е р о в А. М., Исторический очерк развития химии в последние 40 лет, СПб., литогр., 1880; Сочинения, т. 3, стр. 167—280.
- Б у т л е р о в А. М., Научная и педагогическая деятельность, Сборник документов, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Б у т л е р о в А. М., Сочинения, т. 1—3, Изд. АН СССР, М., 1953—1958.
- Б ы к о в Г. В., Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности, изд. «Наука», М., 1964.
- Б ы к о в Г. В., Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Б ы к о в Г. В., История классической теории химического строения, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Б ы к о в Г. В., История электронных теорий органической химии, Изд. АН СССР, М., 1963.
- В память 60-летия ученой деятельности Николая Николаевича Бекетова, Сборник статей, Харьков, 1904.
- В а л ь д е н П. И., Из истории химических открытий, Л., 1925.
- В а л ь д е н П. И., Наука и жизнь, ч. 1, Пг., 1918, 2-е изд., 1922; ч. 2, Пг., 1919; ч. 3, Пг., 1921.
- В а л ь д е н П. И., Очерк истории химии в России, см. Ладенбург А.
- В а л ь д е н П. И., Прошлое и настоящее стереохимии, перев. с немецкого, под ред. М. А. Блоха, Л., 1926.
- В а л ь д е н П. И., Теории растворов в их исторической последовательности, перев. с немецкого Н. П. Страхова, под ред. М. А. Блоха, Пг., 1921.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- Вант-Гофф Я. Г., Очерки по химической динамике, перев. с французского, под ред. акад. Н. Н. Семенова, Хим. теорет., Л., 1936.
- Васецкий Г. С., Мировоззрение М. В. Ломоносова, Изд. МГУ, 1961.
- Вопросы истории естествознания и техники, вып. 1—15, Изд. АН СССР, М., 1956—1963; вып. 17—48, изд. «Наука», М., 1964—1974.
- Вурц А., История химических доктрин от Лавуазье и до нашего времени, перев. М. Негрескула, под ред. и с примечаниями А. М. Бутлерова, СПб., 1869.
- Вурц А., Атомическая теория, перев. со 2-го французского издания, Киев, 1882.
- Гаухман Р. П., Материалы к библиографии по истории русской науки, вып. 2, Химия, под ред. и с предисл. Н. А. Фигуровского, Изд. МГУ, 1951.
- Герасимов Я. И., ред. Адам Владиславович Раковский, Сборник статей, посвященных научной деятельности, М., 1949.
- Герц В., Очерк истории развития основных воззрений химии, перев. с немецкого Н. А. Бах, под ред. и с доп. М. А. Блоха, Л., 1924.
- Гесс Г. И., Термохимические исследования, ред. и статья А. Ф. Капустинского, Изд. АН СССР, 1958.
- Гофман А. В., Химик Жан Батист Андре Дюма, СПб., 1885.
- Гьельт Э., История органической химии с древнейших времен до настоящего времени, перев. с немецкого под ред. А. Е. Луцкого, Харьков — Киев, 1937.
- Елисеев А. А., Литвинецкий И. Б., М. В. Ломоносов — первый русский физик, М., 1961.
- Дальтон Дж., Сборник избранных работ по атомистике, 1802—1810, перев. с английского А. Л. Либермана, ред. и примеч. Б. М. Кедрова, Л., 1940.
- Дианин С. А., Бородин. Жизнеописание, материалы и документы, М., 1955; 2-е изд., М., 1960.
- Дильс Г., Античная техника, перев. с немецкого под ред. С. И. Ковалева, М.—Л., 1954.
- Дорфман Я. Г., Лавуазье, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948; изд. 2-е, М., 1962.
- Дэви Г., О некоторых химических действиях электричества, перевод, биографический очерк и примечания А. Н. Фрумкина, М.—Л., 1933.
- Зайцева Л. Л., Фигуровский Н. А., Исследование явлений радиоактивности в дореволюционной России, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Забродский Г. А., Мировоззрение Д. И. Менделеева, М., 1957.
- Значко-Яворский И. Л., Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX в., Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
- Зубов В. П., Историкография естественных наук в России XVIII в.—первая половина XIX в., Изд. АН СССР, М., 1956.
- Из истории отечественной химии. Роль ученых Харьковского университета в развитии химической науки, Харьков, 1952.
- Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР, Обзор работ и деятельности института, Успехи химии, т. 5, вып. 7—8 (1936).
- История Академии наук СССР, т. 1 (1724—1803), Изд. АН СССР, М.—Л., 1958; т. 2 (1803—1917), изд. «Наука», М.—Л., 1964.
- История естествознания. Литература, опубликованная в СССР (1917—1947). Библиография составлена О. А. Старосельской-Никитиной и др., Изд. АН СССР, М.—Л., 1949. То же (1948—1950), М., 1955. То же (1951—1956). Библиография составлена Л. В. Каминер и др., М., 1963.
- История естествознания в России, т. 1, ч. 1—2; т. 2; Изд. АН СССР, М., 1957—1960. [История химии] VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 17. Секция истории химии и химической технологии, Изд. АН СССР, М., 1958.
- Капустинский А. Ф., Очерки по истории неорганической и физической химии в России от Ломоносова до Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
- Каримов У. И., Неизвестное сочинение Ар-Рази «Книга тайны тайн», Ташкент, 1957.
- Кедров Б. М., Атомистика Дальтона, М.—Л., 1949.
- Кедров Б. М., Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней, М., 1946.
- Кедров Б. М., Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе, Изд. АН СССР, М., 1959.
- Кедров Б. М., Эволюция понятия элемента в химии, М., 1956.
- Кедров Б. М., Ченцова Т. Н., Браунер — сподвижник Менделеева, К 100-летию со дня рождения Богуслава Браунера, Изд. АН СССР, М., 1955.
- Кипнис А. Я., Развитие химической термодинамики в России, изд. «Наука», М.—Л., 1964.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- К л а у с К. К., Избранные труды по химии платиновых металлов, редакция, статья и примечания О. Е. Звягинцева, Изд. АН СССР, М., 1954.
- К о з л о в В. В., Очерки истории химических обществ СССР, под ред. С. И. Вольфковича, Изд. АН СССР, М., 1958.
- К о н д р а т о в и ч Р. А., Д. И. Менделеев. Опыт библиографии, Л., 1934.
- К о р о в и н Г. М., Библиотека Ломоносова, Изд. АН СССР, М.—Л., 1961.
- К у з н е ц о в Б. Г., Ломоносов, Лобачевский, Менделеев, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
- К у з н е ц о в Б. Г., Творческий путь Ломоносова, Изд. АН СССР, М., 1961.
- К у з н е ц о в В. И., Возникновение химии алициклических соединений, Изд. АН СССР, М., 1961.
- К у з н е ц о в В. И., Развитие исследований полимеризации непредельных соединений в СССР, Изд. АН СССР, М., 1959.
- К у з н е ц о в В. И., Развитие каталитического органического синтеза, М., изд. «Наука», 1964.
- К у з н е ц о в В. И., Развитие учения о катализе, изд. «Наука», М., 1964.
- К у з н е ц о в В. И., Развитие химии металлоорганических соединений в СССР, М., Изд. АН СССР, 1956.
- К у л я б к о Е. С., М. В. Ломоносов и учебная деятельность Петербургской Академии наук, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962.
- К у р и н о й В. И., Очерк развития химической атомистики в XIX в., Изд. АН СССР, М., 1960.
- К у р н а к о в Н. С., Избранные труды, Изд. АН СССР, т. 1, М., 1960; т. 2, М., 1961; т. 3, М., 1963.
- [Н. С. Курнаков], Успехи химии, 1952, т. 21, вып. 9. [Выпуск состоит из докладов, посвященных 10-летию со дня смерти Н. С. Курнакова.]
- Л а в у а з ь е А. Л., Мемуары, Избр. места в перев. Е. и Н. Троповских, под ред. М. А. Блоха, 1929; изд. 2-е, Л., 1931.
- Л а д е н б у р г А., Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. Перев. [с немецкого] под ред. Е. С. Ельчанинова. С присоединением «Очерка истории химии в России» акад. П. И. Вальдена, Одесса, 1917.
- Л и б и х Ю., Письма о химии, перев. [с немецкого] под ред. П. П. Алексеева, т. 1—2, СПб., 1861.
- Л о в и ц Т. Е., Избранные труды по химии и химической технологии, под ред. Н. А. Фигуровского, Изд. АН СССР, М., 1955.
- Л о м о н о с о в М. В., Избранные труды по химии и физике, под ред. А. В. Топчиева, статья Н. А. Фигуровского, примечания Г. А. Андреевой, О. А. Лежневой и Н. А. Фигуровского, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Л о м о н о с о в М. В., Полное собрание сочинений, т. 1—10, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950—1959.
- Л о м о н о с о в М. В., Сборник статей и материалов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940; то же, т. 2, 1946; т. 3, 1951; т. 4, 1960; т. 5, 1961; т. 6, 1965.
- Ломоносовский сборник, Материалы для истории развития химии в России, М., 1901.
- Ломоносовский сборник, 1711—1911, Издание Академии наук, СПб., 1911.
- Л у к а с А., Материалы и ремесленные производства Древнего Египта, перев. с английского Б. Н. Савченко, общая редакция и вступ. статья В. И. Авдиева, М., 1958.
- Л у к ь я н о в П. М., История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX в., под ред. С. И. Вольфковича, Изд. АН СССР, т. 1, М.—Л., 1948; т. 2, М.—Л., 1949; т. 3, М., 1951; т. 4, М., 1955; т. 5, М., 1961; т. 6, М., 1965.
- Л у к ь я н о в П. М., Краткая история химической промышленности СССР, Изд. АН СССР, М., 1959.
- М а р к о в н и к о в В. В., Избранные труды, редакция, статья и примечания А. Ф. Платэ и Г. В. Быкова, Изд. АН СССР, М., 1955.
- [М а р к о в н и к о в В. В.] Памяти Владимира Васильевича Марковникова, Сборник статей, М., 1905.
- Материалы по истории отечественной химии, Сборник докладов на Первом всесоюзном совещании по истории отечественной химии 12—15 мая 1948 г., Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
- Материалы по истории отечественной химии, Сборник докладов на Втором всесоюзном совещании по истории химии 21—26 апреля 1951 г., Изд. АН СССР, М., 1953.
- Материалы по истории отечественной химии, Доклады, заслушанные на заседаниях Ленинградского филиала Комиссии по истории химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- Мейер Л., Новейшие теории химии и их значение для химической статистики, СПб., 1866.
- Мейер Э., История химии от древнейших времен до настоящих дней, перев. со 2-го немецкого издания М. А. Розенталя с предисловием Д. И. Менделеева, СПб., 1899.
- Д. И. Менделеев — великий русский химик, Сборник статей под ред. А. Ф. Капустинского, М., 1949.
- Менделеев Дмитрий Иванович. Жизнь и труды, Сборник, Изд. АН СССР, 1957.
- Менделеев Д. И., Литературное наследство, т. 1, ред. Э. Х. Фрицман, Л., 1938.
- Менделеев Д. И., Научный архив, т. 1, Периодический закон, Изд. АН СССР, М., 1953.
- [Менделеев Д. И.] Архив Д. И. Менделеева, т. 1, Автобиографические материалы, Сборник документов, Л., 1951.
- [Менделеев Д. И.] Музей Д. И. Менделеева, Путеводитель, Изд. ЛГУ, 1957.
- Менделеев Д. И., Новые материалы по истории открытия периодического закона, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
- Менделеев Д. И., Периодический закон, редакция, примечания и статья Б. М. Кедрова, Изд. АН СССР, М., 1958.
- Менделеев Д. И., Периодический закон. Дополнительные материалы, ред. и комментарии Б. М. Кедрова, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Менделеев Д. И., Растворы, Сборник работ, редакция и статья К. П. Мищенко, Изд. АН СССР, 1952.
- Менделеев Д. И., Сочинения, т. 1—25, Л.—М., 1937—1954.
- Менделеева А. И., Менделеев в жизни, М., 1928.
- Меншуткин Б. Н., Жизнь и деятельность Николая Александровича Меншуткина, СПб., 1908.
- Меншуткин Б. Н., Михайло Васильевич Ломоносов, Жизнеописание, СПб., 1911; то же, изд. 2-е, Изд. АН СССР, М.—Л., 1937; то же, изд. 3-е доп., под ред. С. И. Вавилова и Л. Б. Модзалевского, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
- Меншуткин Б. Н., М. В. Ломоносов как физико-химик, К истории химии в России, СПб., 1904.
- Меншуткин Б. Н., Труды М. В. Ломоносова по физике и химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936.
- Меншуткин Б. Н., Химия и пути ее развития, Изд. АН СССР, М.—Л., 1937.
- Меншуткин Б. Н., Частица и атом в химии, М., 1929.
- Меншуткин Н. А., Очерк развития химических воззрений, СПб., 1888.
- Митташ А., Тейс Э., От Дэви и Деберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа, перев. с немецкого проф. В. М. Родионова, Харьков, 1934.
- Младенцев М. Н., Тищенко В. Е., Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность, т. 1, Изд. АН СССР, 1938.
- Модзалевский Л. Б., Рукописи Ломоносова в Академии наук СССР, Труды Архива, вып. 3, Изд. АН СССР, Л.—М., 1937.
- Морозов А. А., Михаил Васильевич Ломоносов, М., 1950; изд. 2-е, Л., 1952; изд. 5-е, М., 1965.
- Морозов А. А., М. В. Ломоносов. Путь к зрелости, 1711 — 1741, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962.
- Морозов Н. А., В поисках философского камня, СПб., 1909.
- Мур Ф. Дж., История химии, перев. с английского под ред. А. И. Рабиновича, М.—Л., 1925.
- Мусабеков Ю. С., В. И. Ленин и развитие химии, Верхне-Волжск. изд., Ярославль, 1964.
- Мусабеков Ю. С., Юстус Либих, Изд. АН СССР, М., 1962.
- Мусабеков Ю. С., Марселен Бергто, 1827—1907, изд. «Наука», М., 1965.
- Мусабеков Ю. С., Шарль Адольф Вюрц, Изд. АН СССР, М., 1963.
- Мусабеков Ю. С., История органического синтеза в России, Изд. АН СССР, М., 1958.
- Научное наследство, Естественнаучная серия, Изд. АН СССР, т. 1, М.—Л., 1948; т. 2, М., 1951; т. 4, Письма русских химиков к А. М. Бутлерову, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Никитин Н. И., На пути научного работника-химика, Очерки из прошлого, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
- Озаровская О. Э., Д. И. Менделеев по воспоминаниям О. Э. Озаровской, М., 1929.
- Оствальд В., Великие люди, перев. с немецкого Г. Кваша, СПб., 1910.
- Оствальд В., История электрохимии, перев. Г. А. Котляра, СПб., 1911.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- О с т в а л ь д В.**, Путеводные нити в химии, перев. под ред. Н. Н. Худякова, М., 1908.
- О с т в а л ь д В.**, Эволюция основных проблем химии, перев. М. И. Прозина и др. под ред. Е. И. Шнитальского, М., 1909.
- Очерки по истории химии**, Сб. статей, Изд. АН СССР, М., 1963.
- П а в л о в а О. И.**, История техники электроосаждения металлов, Изд. АН СССР, М., 1963.
- Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение**, Сборник статей, М., 1947.
- [П е т р о в В. В.] Академик В. В. Петров, 1761—1834. К истории физики и химии в России**, Сборник статей и материалов под ред. С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, 1940.
- Письма русских химиков к А. М. Бутлерову**, см. Научное наследство..., т. 4.
- П л а т о в А. Ф., Б ы к о в Г. В., Э в е н т о в а М. С.**, Владимир Васильевич Марковников, Очерки жизни и деятельности, Изд. АН СССР, М., 1962.
- Почетный академик Иван Алексеевич Каблуков, 1857—1942**, Сборник статей, М., 1947.
- Р а д о в с к и й М. И.**, М. В. Ломоносов и Петербургская Академия наук, Изд. АН СССР, М.—Л., 1961.
- Р а м с е й У.**, **О с т в а л ь д В.**, Из истории химии, перев. с немецкого Г. А. Котляра, СПб., 1909; изд. 2-е, Пг., 1920.
- Р а с к и н Н. М.**, Василий Иванович Клементьев — ученик и лаборант М. В. Ломоносова, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
- Р а с к и н Н. М.**, Рукописные материалы химиков второй половины XIX в. в Архиве Академии наук СССР, Труды Архива, вып. 15, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
- Р а с к и н Н. М.**, Химическая лаборатория Ломоносова. Химия в Петербургской Академии наук во 2-й половине XVIII в., Изд. АН СССР, М.—Л., 1962.
- Русские химики**, Аннотированный указатель. Вводная статья и биографич. очерки С. Р. Сергиенко, под ред. С. И. Вольфовича, М., 1954.
- С а в ч е н к о в Ф. Н.**, История химии, СПб., 1870.
- Сводный каталог русской книги гражданской печати XVIII в., 1725—1800**, т. 1, А—И, М., 1962; т. 2, К—П, М., 1964.
- С е м и ш и н В. И.**, Периодический закон Д. И. Менделеева в работах русских ученых, Библиография... с 1869 по 1957 г., М., 1959.
- 75 лет периодического закона Д. И. Менделеева и Русского химического общества**, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
- С е р г и е н к о С. Р.**, Синтетический каучук, под ред. Б. А. Казанского, М., 1940.
- Советская химия за двадцать пять лет**, Сборник статей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1944.
- С о л о в ь е в Ю. И.**, Герман Иванович Гесс, Изд. АН СССР, М., 1962.
- С о л о в ь е в Ю. И.**, История учения о растворах, Изд. АН СССР, М., 1959.
- С о л о в ь е в Ю. И.**, Очерки истории физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М., 1955.
- С о л о в ь е в Ю. И.**, Очерки по истории физической химии, изд. «Наука», М., 1964.
- С о л о в ь е в Ю. И., З в я г и н ц е в О. Е.**, Николай Семенович Курнаков. Жизнь и деятельность, Изд. АН СССР, М., 1960.
- С о л о в ь е в Ю. И., К а б л у к о в а М. И., К о л е с н и к о в Е. В.**, Иван Алексеевич Каблуков, Изд. АН СССР, М., 1957.
- С о л о в ь е в Ю. И., К и п н и с А. Я.**, Дмитрий Петрович Коновалов, 1856—1929, изд. «Наука», М., 1964.
- С о л о в ь е в Ю. И., К у р и н н о й В. И.**, Якоб Берцелиус, Изд. АН СССР, М., 1961.
- С о л о в ь е в Ю. И., С т а р о с е л ь с к и й П. И.**, Владимир Федорович Лугинин, Изд. АН СССР, М., 1962.
- С о л о в ь е в Ю. И., У ш а к о в а Н. Н.**, Отражение естественнонаучных трудов М. В. Ломоносова в русской литературе XVIII и XIX вв., Изд. АН СССР, М., 1961.
- С о л о в ь е в Ю. И., Ф и г у р о в с к и й Н. А.**, Сванте Аррениус, 1859—1959, Изд. АН СССР, М., 1959.
- С.-Петербургский политехнический институт**, Металлургическое отделение, СПб., 1914.
- С т а р о с е л ь с к а я-Н и к и т и н а О. А.**, История радиоактивности и возникновения ядерной физики, Изд. АН СССР, М., 1963.
- С т а р о с е л ь с к а я-Н и к и т и н а О. А.**, Очерки по истории науки и техники периода Французской буржуазной революции 1789—1794, под ред. С. И. Вавилова и В. П. Волгина, Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- Столетие теории химического строения, Сборник статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова, под ред. Б. А. Казанского и Г. В. Быкова, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Топчиев А. В., Фигуровский Н. А., Ченакал В. Л., ред. Летопись жизни и творчества М. В. Ломоносова, Изд. АН СССР, М.—Л., 1961.
- Тригорова-Менделеева О. Д., Д. Менделеев и его семья, Изд. АН СССР, М., 1947.
- Трифонов Д. Н., Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, Изд. АН СССР, История химических наук и химической технологии, т. 2, М., 1954; т. 6, М., 1955; т. 12, М., 1956; История химических наук, т. 18, М., 1958; т. 30, М., 1960; т. 35, М., 1961; т. 39, М., 1962.
- Труды юбилейного Менделеевского съезда, Ленинград, 1934, т. 1—2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936—1937.
- Турченко Я. И., Николай Николаевич Бекетов, Изд. АН СССР, М., 1954.
- Турченко Я. И., Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине до 1917 г., Киев, 1955.
- Турченко Я. И., Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине (XIX ст. и первая половина XX ст.), Изд. Киевск. ун-та, 1957.
- Усанович М. И., Творцы химии, Л., 1930.
- Фаерштейн М. Г., История учения о молекуле в химии (до 1860 г.), Изд. АН СССР, М., 1961.
- Фестер Г., История химической техники, перев. с немецкого, под ред. М. А. Блоха и с ввводной статьей А. Е. Луцкого, Харьков, 1938.
- Фигуровский Н. А., Дмитрий Иванович Менделеев, 1834—1907, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Фигуровский Н. А., Быков Г. В., Комарова Т. А., Химия в Московском университете за 200 лет (1755—1955), Краткий исторический очерк, Изд. МГУ, 1955.
- Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И., Александр Порфирьевич Бородин, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
- Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И., Николай Николаевич Зинин, Изд. АН СССР, М., 1957.
- Фридель Ш., Химик Шарль Адольф Вюрц, Киев, 1887.
- Химия в изданиях Академии наук СССР, Вып. 1, 1728—1930, сост. В. П. Алексеева и др., Изд. АН СССР, М.—Л., 1947; вып. 2, 1931—1935. Сост. О. П. Каменоградская и В. П. Алексеева, М.—Л., 1951.
- [Химия в Московском университете] Документы и материалы по истории Московского университета XVIII в. Подготовила к печати Н. А. Пенчко, Изд. МГУ, т. 1 (1756—1764), 1960; т. 2 (1765—1766), 1962; т. 3 (1767—1786), 1963.
- Хлопин В. Г., Баландин А. А., Погодин С. А., Очерки по истории Академии наук, Химические науки, под ред. С. И. Вольфовича, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
- Центнершвер М. Г., Очерки по истории химии, Одесса, 1912, изд. 2-е, доп., Л., 1927.
- Центнершвер М. Г., Химическое сродство и его значение для техники, Пг., 1915.
- Чугаев Л. А., Избранные труды, т. 1—3, Изд. АН СССР, М., 1945—1955—1962.
- Чугаев Л. А., Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира, Пг., 1919; Избр. труды, т. 3, стр. 350—394.
- Чугаев Л. А., Периодическая система химических элементов, СПб., 1913; Избр. труды, т. 3, стр. 54—208.
- Чугаев Л. А., Сборник речей и докладов, посвященных его памяти, Л., 1924.
- Чугаев Л. А., Химические процессы, в сб. «Итоги науки», М., 1911, стр. 277—602.
- Шорлемер К., Возникновение и развитие органической химии, перев. с английского под ред. А. А. Максимова, М., 1937.
- Шостаковский М. Ф., Алексей Евграфович Фаворский, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
- Шухардин С. В., Георгий Агрикола, Изд. АН СССР, М., 1955.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ,
ВЫШЕДШЕЙ В СВЕТ В 1965—1974 гг.

- Арбузов А. Е., Казанская школа химиков. Татиздат, Казань, 1971.
- Быков Г. В., Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности. Изд. «Наука», М., 1970.
- Быков Г. В., История стереохимии органических соединений. Изд. «Наука», М., 1966.
- Быков Г. В., Крицман В. А., Станислао Канниццаро. Очерк жизни и деятельности. Изд. «Наука», М., 1972.
- Волков В. А., Солодкин Л. С., Григорий Семенович Петров. 1886—1957. Изд. «Наука», М., 1971.
- Есафов В. И., Михаил Григорьевич Кучеров. 1850—1911. Изд. «Наука», М., 1972.
- Звягинцев О. Е., Соловьев Ю. И., Старосельский П. И., Лев Александрович Чугаев. Изд. «Наука», М., 1965.
- Кедров Б. М., Микрoанатомия великого открытия. К 100-летию закона Менделеева. Изд. «Наука», М., 1970.
- Кедров Б. М., Три аспекта атомистики. Кн. I. Парадокс Гиббса. Логический аспект; Кн. II. Учение Дальтона. Исторический аспект; Кн. III. Закон Менделеева. Логико-исторический аспект. Изд. «Наука», М., 1969.
- Кедров Б. М., Энгельс о химии. Изд. «Наука», М., 1971.
- Кедров Б. М., Трифонов Д. Н., Закон периодичности и химические элементы. Открытия и хронология. Изд. «Наука», М., 1969.
- Ключевич А. С., Карл Карлович Клаус. Изд. Казанск. ун-та, 1972.
- Козлов В. В., Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева. 1868—1968. Изд. «Наука», М., 1971.
- Кошкин Л. В., Мусабеков Ю. С., Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах. Изд. «Наука», М., 1967.
- Кривобокова С. С., Биологическое окисление. Исторический очерк. Изд. «Наука», М., 1971.
- Крицман В. А., Развитие кинетики органических реакций. Изд. «Наука», М., 1970.
- Крицман В. А., Структурно-кинетические закономерности. Исторический очерк. Изд. «Наука», М., 1974.
- Кузнецов В. И., Диалектика развития химии. От истории к теории развития химии. Изд. «Наука», 1973.
- Кузнецов В. И., Эволюция представлений об основных законах химии. Изд. «Наука», М., 1967.
- Кюри Е., Мария Кюри. Перев. с франц. Атомиздат, М., 1967.
- Лукьянов П. М., Соловьева А. С., История химической промышленности СССР. Пособие для учителей. Изд. «Просвещение», М., 1966.
- Макареня А. А., Д. И. Менделеев о радиоактивности и сложности элементов, 2-е изд., Атомиздат, М., 1965.
- Макареня А. А., Д. И. Менделеев и физико-химические науки. Опыт научной биографии Д. И. Менделеева. Атомиздат, М., 1972.
- Макареня А. А., Лев Александрович Чугаев. Изд. Ленингр. ун-та, 1968.
- Макареня А. А., Филимонова И. Н., Д. И. Менделеев и Петербургский университет. Изд. Ленингр. ун-та, 1969.
- Макареня А. А., Поздышева В. А., Александр Александрович Байков. Изд. Ленингр. ун-та, 1971.
- Максименко А. М., Мусабеков Ю. С., Борис Васильевич Бызов. 1880—1934. Изд. «Наука», М., 1972.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 1965—1974 ГГ.

- М а л и н а И. К., Развитие исследований в области синтеза аммиака. В аспекте учения о катализе. Изд. «Наука», М., 1973.
- Материалы к библиографии ученых СССР. Серия химических наук. Изд. «Наука», М., 1965—1974. (Лица, которым посвящены выпуски и год издания: И. П. Алимарин — 1973, П. П. Будников — 1967, А. П. Виноградов — 1965, С. И. Вольфович — 1966, С. Н. Данилов — 1971, М. И. Кабачник — 1967, Б. А. Казанский — 1973, Н. М. Караваев — 1972, А. Н. Несмеянов — 1974, П. А. Ребиндер — 1971, О. А. Реутов — 1970, Н. Н. Семенов — 1966, Я. К. Сыркин — 1971, А. Н. Теренин — 1971, Н. А. Торопов — 1968, С. Н. Ушаков — 1966, А. Н. Фрумкин — 1970, К. В. Чмутов — 1967).
- Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников. (Составители А. А. Макареня и И. Н. Филимонова, Атомиздат, М., 1969; 2-е изд., Атомиздат, М., 1973.)
- М у с а б е к о в Ю. С., Ч е р н я к А. Я., Выдающиеся химики мира. Изд. «Книга», М., 1971.
- М у с а б е к о в Ю. С., Марселен Бертло. 1827—1907. Изд. «Наука», М., 1965.
- М у с а б е к о в Ю. С., На заре советской химии. Верхне-Волжск. изд., Ярославль, 1969.
- М у с а б е к о в Ю. С., Юлия Всеволодовна Лермонтова. 1846—1919. Изд. «Наука», М., 1967.
- Научное наследие Д. И. Менделеева и современная химия. Материалы 2-го Совещания, посвященного изучению научного наследия Д. И. Менделеева. Изд. Ленингр. ун-та, 1972.
- П л о т к и н С. Я., Петр Григорьевич Соболевский. Жизнь и деятельность выдающегося ученого XIX в. Изд. «Наука», М., 1966.
- П о г о д и н С. А., Л и б м а н Э. П., Как добыли советский радий. Атомиздат, М., 1971.
- Развитие общей, неорганической и аналитической химии в СССР. Серия «Советская наука и техника за 50 лет. 1917—1967». Изд. «Наука», М., 1967.
- Развитие органической химии в СССР. Серия «Советская наука и техника за 50 лет. 1917—1967». Изд. «Наука», М., 1967.
- Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности (сб. статей). Изд. «Наука», М., 1966.
- Развитие физической химии в СССР. Серия «Советская наука и техника за 50 лет. 1917—1967». Изд. «Наука», М., 1967.
- Р о д н ы й Н. И., С о л о в ь е в Ю. И., Вильгельм Оствальд. 1853—1932. Изд. «Наука», М., 1969.
- Р а с к и н Н. М., Ш а ф ь р а н о в с к и й И. И., Эрик Густавович Лаксман. Выдающийся путешественник и натуралист XVIII века. Изд. «Наука», Л., 1971.
- С е н ч е н к о в а Е. М., Михаил Семенович Цвет. 1872—1919. Изд. «Наука», М., 1973.
- С о л о в ь е в Ю. И., Эволюция основных теоретических проблем химии. Изд. «Наука», М., 1971.
- С о л о в ь е в Ю. И., П е т р о в Л. П., Вильям Рамзай. 1852—1916. Изд. «Наука», М., 1971.
- С т а р о с е л ь с к а я - Н и к и т и н а О. А., Эрнест Резерфорд. 1871—1937. Изд. «Наука», М., 1967.
- С т а р о с е л ь с к и й П. И., С о л о в ь е в Ю. И., Альфред Вернер и развитие координационной химии. Изд. «Наука», М., 1974.
- С т а р о с е л ь с к и й П. И., С о л о в ь е в Ю. И., Николай Александрович Меншуткин. 1842—1907. Изд. «Наука», М., 1969.
- С т р а д ы н ь Я. П., Теодор Гротгус. 1785—1822. Изд. «Наука», М., 1966.
- Т и щ е н к о В. В., Вячеслав Евгеньевич Тищенко. Изд-во Ленингр. ун-та, 1968.
- Т р и ф о н о в Д. Н., О количественной интерпретации периодичности. Изд. «Наука», М., 1971.
- Т р и ф о н о в Д. Н., Структура и границы периодической системы. Атомиздат, М., 1969.
- Т р и ф о н о в Д. Н., К р и в о м а з о в А. Н., Л и с н е в с к и й Ю. И., Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий. Атомиздат, М., 1974.
- У ш а к о в а Н. Н., Карл Карлович Клаус. 1796—1864. Изд. «Наука», М., 1972.
- У ш а к о в а Н. Н., Николай Александрович Шилов. Изд. «Наука», М., 1966.
- Ф а в о р с к а я Т. А., Алексей Евграфович Фаворский. Изд-во Ленингр. ун-та, 1968.
- Ф а е р ш т е й н М. Г., Шарль Жерар. 1816—1856. Изд. «Наука», М., 1968.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 1965—1974 ГГ.

- Фигуровский Н. А.**, Открытие химических элементов и происхождение их названий. Изд. «Наука», М., 1970.
- Фигуровский Н. А.**, Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. Изд. «Наука», М., 1969.
- Фигуровский Н. А., Романьков Ю. И.**, Владимир Александрович Кистяковский. 1865—1952. Изд. «Наука», М., 1967.
- Шамин А. Н.**, Биокатализ и биокатализаторы. (Исторический очерк). Изд. «Наука», М., 1971.
- Шамин А. Н.**, Развитие химии белка. Изд. «Наука», М., 1966.
- Шамин А. Н.**, Химический синтез белка. (Исторический очерк). Изд. «Наука», М., 1969.
- Шамин А. Н., Джабрилова Н. А.**, Развитие химии аминокислот. Изд. «Наука», М., 1974.
- Шептунова З. И.**, Химическое соединение и химический индивид. (Очерк развития представлений). Изд. «Наука», М., 1972.
- Шмулевич Л. А., Мусабеков Ю. С., Федор Федорович Бейльштейн. 1838—1906.** Изд. «Наука», М., 1971.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абдергальден Э. (Abderhalden E.) 375
 Абегг Р. (Abegg R.) 321, 322, 326
 Аблов А. В. 226
 Абрахам 388
 Абу-ар-Рази 37, 54, 250
 Абуказес (Abukases) 37
 Абу Мансур (Миваффах) 38, 48
 Августин (Augustinus) 40, 44
 Авензоар (Avenzoar) 37
 Аверани Дж. (Averani G.) 137
 Авербух А. Я. 394
 Аверроес (Averroës) 37
 Авиценна (Ибн-Сина) 37, 54, 57
 Авогадро А. (Avogadro A.) 13, 15, 28, 163, 178, 180, 181—188, 191—194, 200, 202, 210—214, 216, 217, 221, 222, 223, 225, 248, 263, 398, 412, 418
 Агафархид (Agatharchides) 17
 Агеев Н. В. 411
 Агийон Ф. (Aguillon F.) 95
 Агрикола Г. (Agricola G.) 12, 62, 65, 72, 75, 76—78, 83
 Аде П. О. (Adet P. A.) 145
 Адор Э. (Ador E.) 352
 Айнгорн А. (Einhorn A.) 370
 Алексеев П. П. 220, 223, 226, 227, 393
 Алессіо Пьемонтский (Alexius Pedemontanus) 66
 Алимария И. П. 224
 Альберт Великий (Albertus Magnus) 41, 42, 43, 44, 48, 51, 99
 Альгаротто В. (Algarotto V.) 52
 Альдер К. (Alder K.) 384
 Аль-Кинди 54
 Ампер А. М. (Ampère A. M.) 185—188, 193, 194, 199, 200, 212, 213, 216, 222, 223, 230
 Анаксагор (Anaxagoras) 21, 24, 25, 29, 94
 Анаксимандр (Anaximander) 22
 Анаксимен (Anaximenes) 21, 22
 Андерсаг Г. (Andersag H.) 388
 Андерко А. (Anderko A.) 412
 Андерсон К. Д. (Anderson C. D.) 417
 Андерсон Т. (Anderson T.) 376, 383
 Анжели А. (Angeli A.) 306
 Андреоччи А. (Andreocci A.) 218
 Аносов В. Я. 411, 412
 Аносов П. П. 412
 Анри Л. (Henry L.) 322
 Аншютц Р. (Anschütz R.) 216, 255, 258, 266, 301, 308
 Араго Д. Ф. (Arago D. F.) 177
 Арбузов А. Е. 393, 394
 Ардуино Дж. (Arduino G.) 128, 133
 Аристотель (Aristoteles) 11, 18, 21, 22, 25, 28, 29, 37, 45, 67, 94, 95, 129
 Армстронг Г. Э. (Armstrong H. E.) 290, 291, 292, 303
 Арнальдо да Вилланова (Arnaldus Villanovacensis) 41, 43, 45, 56
 Арнодон Ж. (Arnaudon G.) 393
 Аррениус С. А. (Arrhenius S. A.) 13, 16, 152, 283, 301, 398—401, 402, 405, 409
 Арфедсон Ю. А. (Arfvedson J. A.) 197
 Архимед 17
 Ассенфрац Ж. А. (Hassenfratz J. H.) 135, 145
 Астон Ф. У. (Aston F. W.) 420, 425
 Ауверс К. (Auwers K.) 255, 305, 321
 Аугер (Auger) 366, 367
 Ауэр фон Вельсбах К. (Auer von Welsbach C.) 275, 276
 Ах (Ach) 360
 Ахард Ф. К. (Achard F. C.) 111, 160
 Ахмапов А. С. 28, 29
 Аюи Р. Ж. (Haüy R. G.) 135

Б

- Базаров А. И. 392
 Байен П. (Bayen P.) 145
 Байер А. (Baeyer A.) 255, 258, 290—293—295, 296, 299, 300, 308, 315, 333, 343, 351, 355, 359, 368, 370, 371, 383, 388
 Байков А. А. 410, 412
 Балар А. Ж. (Balard A. J.) 236, 238, 262
 Бальбьяно Л. (Balbiano L.) 371, 374
 Бальсамо Дж. (Balsamo G.) 41, 55
 Бамбергер Е. (Bamberger E.) 296, 315, 364
 Барбье (Barbier) 340
 Барджеллини Дж. (Bargellini G.) 218, 335, 375
 Барон Т. (Baron T.) 96, 103
 Барт Л. (Barth L.) 80, 288
 Бартоли А. (Bartoli A.) 399
 Барц К. (Bartz Q.) 388
 Бассо С. (Basso S.) 82, 94, 95
 Баталин А. Х. 221
 Батыр Д. Т. 226
 Бауман Э. (Baumann E.) 353, 358
 Баух (Bauch) 120

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Бауэр (Bauer) 335
 Бах А. Н. 369, 393
 Бахман (Bachman) 388
 Бегателло (Begatello) 91
 Беддос (Beddoes) 203
 Безбородов М. А. 82, 133
 Бейер К. (Beyer C.) 377
 Бейер Ф. (Beyer F.) 67
 Бейкер (Baker) 402
 Бейльштейн Ф. (Beilstein F.) 297, 309
 Беккари Я. Б. (Beccari J. B.) 126, 128, 129
 Беккариа Д. Б. (Beccaria G. B.) 126, 128
 Беккер И. Ф. (Becker J. F.) 416
 Беккерель Антуан Анри (Becquerel Antoine Henri) 415, 424
 Бекман Э. (Beckmann E.) 255, 305, 404
 Беллуччи И. (Bellucci I.) 218
 Беляев А. И. 409
 Бенге Ф. (Bente F.) 335
 Бергель (Bergel) 388
 Бергман М. (Bergman M.) 345
 Бергман Торберн Улаф (Bergman T. O.) 93, 111, 118, 119—122, 130, 131, 144, 148, 153, 155, 229, 250, 397
 Беренд Р. (Behrend R.) 361, 362
 Беригар Клод Жиллерме де (Bérigard Claude Gillermet de) 94, 95, 102
 Бернард Тревизан (Bernardus Trevisanus) 41, 57
 Бернтсен А. (Bernthsen A.) 356, 392
 Бернулли Д. (Bernoulli D.) 142, 145, 158
 Бертагнини Ч. (Bertagnini C.) 333, 334, 350, 352, 392
 Бертгейм А. (Berthelm A.) 366
 Бертло Д. (Berthelot D.) 333
 Бертло М. (Berthelot M.) 11, 15, 33, 37, 39, 53, 57, 160, 258, 286, 329—331—333, 346, 347, 351, 369, 389, 390, 397, 402
 Бертолле К. Л. (Berthollet C. L.) 135, 145, 146, 148, 149, 152, 159, 164—166, 169, 170, 171, 176, 177, 179, 184, 185, 224, 397
 Берцелиус И. Я. (Berzelius J. J.) 122, 145, 172, 177, 185, 187—196—201, 205—210, 212, 213, 215, 216, 219, 223—225, 229, 230, 233, 239, 242, 243, 245, 246, 250—252, 275, 282, 286, 298, 300, 321, 329, 335
 Берч Т. (Birch T.) 102
 Бессон (Besson) 364
 Бестужев-Рюмин А. П. 161
 Бёте Г. А. (Bethe H. A.) 416
 Бёттгер В. (Böttger W.) 405
 Бёттгер И. Ф. (Böttger J. F.) 73
 Бетти М. (Betti M.) 333, 390
 Бёттингер К. (Böttinger C.) 376
 Бехер И. И. (Becher J. J.) 14, 96, 97, 103, 107, 108, 129
 Бешап (Béchamp) 354
 Бийльман (Billmann) 303
 Билли (Billy) 366, 367
 Биндони А. (Bindoni A.) 73
 Бианц К. 161
 Био Ж. Б. (Biot J. B.) 238, 301
 Бирингуччо В. (Biringuccio V.) 12, 72, 74, 75, 82
 Бишоф К. А. (Bischoff C. A.) 255, 311
 Бломстранд К. В. (Blomstrand K. W.) 229, 266
 Блондо (Blondeau) 160
 Блох М. А. 131, 310
 Благден Ч. (Blagden C.) 140, 141, 158, 404
 Блэз (Blaise) 348, 351
 Блэк Дж. (Black J.) 14, 85, 109, 111—113, 130, 144, 147, 148
 Бо П. (Baud P.) 340
 Бове Д. (Bovet D.) 389
 Боденштейн М. (Bodenstein M.) 402, 403, 405, 410
 Бодлендер Г. (Bodländer G.) 321, 326
 Бодру (Bodrroux) 348
 Бойль Р. (Boyle R.) 12, 14, 75, 85—87—96, 101, 102, 107, 109, 111, 124, 144, 153, 197, 221
 Боккий Г. Б. 411, 412
 Болос из Менде (Bolos de Mendes) 39, 55
 Болтвуд Б. (Boltwood B.) 415, 418
 Болтон Г. К. (Bolton H. C.) 131
 Больцман Л. (Boltzmann L.) 418
 Боме А. (Boumé A.) 122, 123, 147, 156
 Бонавентура (Fra Bonaventura) 41, 44, 49, 95
 Бонвичино К. (Bonvicino C.) 128
 Бонд (Bond) 338
 Бондт Н. (Bondt N.) 180
 Бонино Дж. Б. (Bonino G. B.) 222, 402
 Бор Н. (Bohr N.) 417, 418, 424, 425
 Бордам (Bordam) 303
 Борелли Дж. А. (Borelli G. A.) 95
 Бородин А. П. 308
 Боте В. (Bothe W.) 422
 Бош К. (Bosch C.) 404
 Бошкович Р. И. (Boscovich R. I.) 142, 145, 159
 Браконно Анри (Braconnot Henri) 150
 Бранд Х. (Brand H.) 91
 Брандт Г. (Brandt G.) 153
 Браун О. У. (Brown O. W.) 352, 354
 Браунер Б. (Brauner B.) 278, 279, 283
 Браччоллини П. (Bracciolini P.) 24
 Бредиг Г. (Bredig G.) 401, 402, 405
 Бредт Ю. (Bredt J.) 371, 373, 394
 Брей (Bray) 323
 Бриссон М. Ж. (Brisson M. J.) 155
 Бройль Л. де (De Broglie L.) 417, 418, 422, 425
 Броше (Brochet) 354
 Брукнер (Bruckner) 333
 Бруни Дж. (Bruni G.) 406
 Бруно Дж. (Bruno G.) 79
 Бруньятели Л. В. (Brugnatelli L. V.) 147, 151, 152, 160
 Брэгг У. Г. и У. Л. (Bragg W. H. and W. L.) 13, 419, 425
 Брэнч (Branch) 323
 Брюль Ю. В. (Brühl J. W.) 297, 315
 Буво Л. (Bouveault L.) 347
 Будрейко Е. А. 226
 Буллей П. (Boullay P.) 230, 231, 243
 Бульдюк Ж. Ф. (Boulduc G. F.) 80

- Бунзен Р. В. (Bunsen R. W.) 243, 244, 246, 255, 283, 293, 296, 329, 366
 Бунте (Bunte) 358
 Бургаве Г. (Boerhaave H.) 124, 125, 132
 Бурделен (Bourdelin) 127
 Буржуа (Bourgeois) 353
 Буркело Э. (Bourquelot E.) 388
 Буссенго Ж. Б. (Boussingault J. B.) 231, 368, 370
 Бутенандт А. (Butenandt A.) 388
 Бутлеров А. М. 28, 156, 160, 224, 229, 251, 255, 266, 285, 307—310, 341, 368, 369, 393, 394, 425
 Буфф Г. Л. (Buff H. L.) 241, 258
 Бушарда Г. (Bouchardat G.) 371, 373, 374
 Быков Г. В. 222, 224, 227, 250, 266, 308, 309, 311, 326, 327, 424
 Бэкон Р. (Bacon R.) 41, 44, 45, 56
 Бэкон Ф. (Bacon F.) 76, 87
 Бюке Ж. Б. (Bucquet J. B.) 130, 149
- В**
- Вааге П. (Waage P.) 332, 397, 402, 409
 Вавилов С. И. 29, 132
 Вагнер Е. Е. 371, 394
 Вайбке (Weibke) 406
 Ваксман С. А. (Wachsman S. A.) 388
 Валенте (Valente L.) 219
 Валлах О. (Wallach O.) 224, 371, 374
 Валлериус Ю. Г. (Валерий И. Г., Wallerius J. G.) 82, 250
 Вальден П. (Walden P.) 302, 303, 309, 310, 405, 411
 Ван Гельмонт см. Гельмонт ван
 Ван-дер-Ваальс Я. Д. (van der Waals J. D.) 406, 418
 Вант-Гофф Я. Г. (van't Hoff J. H.) 124, 255, 292, 301, 302, 304, 305, 310, 398—401, 403, 406, 409, 410
 Вардер (Warder) 398
 Василий Валентин (Basilus Valentinus) 41, 45, 56, 250
 Ватулян К. С. 395
 Вебстер (Webster) 369
 Вегшнайдер (Wegschneider) 402
 Ведекинд Э. (Wedekind E.) 255
 Вейгерт К. (Weigert K.) 385
 Вейт В. (Weith W.) 355, 358
 Вёлер Ф. (Wöhler F.) 155, 160, 196—198, 224, 229, 230, 233, 236, 241—243, 245, 246, 252, 286, 290, 329, 330, 337, 341, 355, 357—359, 362, 392
 Венсан де Бова (Vincentius Bellovacensis) 41
 Венцель К. Ф. (Wenzel C. F.) 164, 212, 219
 Вериго А. А. 393
 Вернадский В. И. 131
 Вернер А. (Werner A.) 303, 305, 306, 313, 316—320, 323, 326
 Вестфаль (Westphal) 388
 Виглеб И. Х. (Wiegleb J. C.) 111, 130
 Вие 308
 Виженер Б. де (Vigenère B. de) 66
 Вико (Vico G. B.) 11
- Виланд Г. (Wieland H.) 392
 Вили (Veley) 402
 Виллавецкья В. (Villavecchia V.) 219
 Виллигер В. (Villiger V.) 293, 339
 Вилль Г. (Will H.) 198, 241, 289
 Вильгельми Л. Ф. (Wilhelmy L. F.) 348
 Вильштеттер Р. (Willstätter R.) 293, 369, 370, 371, 380, 381, 394
 Винг (Wing) 355
 Виндельбанд В. (Windelband W.) 23, 28
 Вияклер К. (Winkler C.) 174, 282
 Виноградов Д. И. 82
 Вислиценус В. (Wislicenus W.) 255, 311
 Вислиценус И. (Wislicenus J.) 255, 304, 305, 310, 311, 335, 337, 370, 385
 Витторф Н. М. 412
 Вихерт Э. (Wiechert E.) 424
 Вишин (Wischin) 358
 Воклен Л. Н. (Vauquelin L. N.) 127, 145, 149, 150, 152, 153, 160, 178, 246
 Вол А. Е. 412
 Вольта А. (Volta A.) 85, 114, 131, 177, 203
 Вольф Ф. Б. (Wolff F. B.) 152
 Вороненков В. В. 394
 Воскресенский А. А. 251, 286, 307
 Воскресенская Н. К. 412
 Врей (Wray) 132
 Вуд Ч. (Wood Ch.) 160
 Вульф П. (Woulfe P.) 286
 Вундерлих Э. (Wunderlich E.) 315
 Вышнеградский А. Н. 395
 Вюрц А. (Wurtz A.) 135, 156, 200, 213, 214, 217, 224, 229, 230, 239, 241, 255—258, 261, 262, 263, 267, 331, 333, 337, 346, 349, 352, 353, 355, 357, 358
- Г**
- Гаарман К. (Haarman C.) 351
 Габер Ф. (Haber F.) 403, 404, 411
 Габриель С. (Gabriel S.) 355, 379
 Гадамер И. (Gadamer J.) 303
 Гадолин Ю. (Gadolin J.) 152, 275
 Газельгоф (Haselhoff) 340
 Газьоровский (Gasiorowski) 355
 Гален (Galenos) 27, 38, 39, 61, 66, 95
 Галилей (Galilei) 12, 59, 87, 88, 107
 Галлер А. (Haller A.) 338, 391
 Гальвани (Galvani) 128
 Ган О. (Hahn O.) 403, 415, 422, 423
 Ган Ю. (Gahn J. G.) 119—122, 131, 153, 154
 Ганч А. Р. (Hantzsch A. R.) 255, 300, 305—307, 311, 365, 377, 402
 Гапелиус Николай (Hapelius Nicolas) 129
 Гарриес К. Д. (Harries C. D.) 348, 350, 371, 385, 392
 Гассенди П. (Gassendi P.) 94, 102
 Гаттерман Л. (Gattermann L.) 349, 351, 352, 355, 356, 364, 392
 Гау 411
 Гаудсмит (Goudsmit) 417
 Гебер (Geber) 36, 37, 39, 41, 45, 48—50, 53, 54
 Гейзенберг В. (Heisenberg W.) 418, 425

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Гейкок Ч. Т. (Heuscock C. T.) 411, 412
 Гей-Люссак Ж. Л. (Gay-Lussac J. L.) 85, 140, 163, 170, 171, 177—185, 187—189, 192, 193, 204, 205, 208, 210, 221, 229—231, 234, 241, 242, 329, 338
 Гейман К. (Heumann K.) 338
 Гейнц В. Г. (Heintz W. H.) 342
 Гейтер А. (Geuther A.) 246, 337, 391
 Гейтлер (Heitler) 325, 351
 Гельмгольц Г. (Helmholtz H.) 399, 403, 410
 Гельмонт И. Б. ван (Helmont J. B. van) 63, 64, 66, 67, 75, 81, 85, 86, 107, 250
 Генкель И. Ф. (Hensckel J. F.) 130
 Генри У. (Henry W.) 168, 170, 220
 Генрих Ф. (Henrich F.) 266, 326, 415
 Гераклит (Heraclitos) 21, 23, 24, 28
 Гербе М. (Guerbet M.) 354
 Гермбштедт С. Ф. (Hermbstädt S. F.) 122, 147
 Гермес Трисмегист (Hermes Trismegistos) 12, 14, 26, 43
 Геродот 24, 29
 Гесс Г. И. 141, 163, 209, 210, 219, 226, 398
 Гесс К. (Hess K.) 382
 Гёте В. (Goethe W.) 55, 209
 Гефер Ф. (Hoefer F.) 17, 43, 81, 154
 Гибберт (Hibbert) 366
 Гиббс Дж. У. (Gibbs J. W.) 13, 405, 406, 407, 411
 Гизеке (Gieseke) 379
 Гизель Ф. О. (Giesel F.) 415
 Гийе Л. (Guillet L.) 406
 Гиллебранд У. Ф. (Hillebrand W. F.) 277
 Гильдебрандт Г. Ф. (Hildebrandt G. F.) 337
 Гинриксен Ф. В. (Hinrichsen F. W.) 255, 315
 Гинсберг О. (Hinsberg O.) 323
 Гиртаннер Х. (Girtanner C.) 147, 159
 Гирш (Hirsch) 376
 Гиршфогель А. (Hirschvogel A.) 73
 Гитон де Морво Л. Б. (Guyton de Morveau L. B.) 120, 135, 141, 145—147, 148, 159, 206, 230
 Гитторф В. И. (Hittorf W. J.) 399, 415
 Глазер К. (Glaser C.) 103, 156, 250
 Глазивец Г. Г. (Hlasiwetz H. H.) 288
 Глаубер И. Р. (Glauber J. R.) 12, 56, 65, 75, 76, 83, 93, 351
 Глебко А. А. 326
 Глебов Л. А. 425
 Глэдстон Дж. Х. (Gladstone J. H.) 270
 Глэнвилль (Glanvil) 88
 Гмелин Л. (Gmelin L.) 197, 198, 195, 245, 251, 368
 Гмелин Х. Г. (Gmelin C. G.) 198, 200, 216, 224
 Гоббс Т. (Hobbes Th.) 88
 Гобе Н. (Gobet N.) 78
 Годен М. А. (Gaudin M. A.) 186, 188, 189, 200, 212
 Годешон (Gaudechon) 369
 Годфри А. (Godfrey A.) 96
 Голлеман (Hollemann) 124
 Гольбах П. (Holbach P.) 82
 Гольданский В. И. 425
 Гольдшмидт Г. (Goldschmidt G.) 322, 354, 355, 415
 Гольдштейн (Goldstein) 415
 Гомберг В. (Homberg W.) 96, 160
 Гомберг М. (Homberg M.) 154, 322
 Гомперц Т. (Gomperz Th.) 28
 Гонсьоровский (Gasiorowski) 364
 Горбачевский А. (Horbaczewski A.) 359, 360
 Горль Д. ван (Goorle D.) 95, 103
 Горстман А. Ф. (Horstmann A. F.) 315, 398
 Готлиб (Gottlieb) 388
 Готье А. (Gautier A.) 158, 349, 354, 355
 Гофман А. В. (Hofmann A. W.) 230, 241, 246, 278, 291, 343, 347, 348, 349, 350, 352—354, 357, 359, 364—367
 Гофман К. А. (Hoffman K. A.) 415
 Гофман Ф. (Hoffmann F.) 124, 129, 239, 286
 Грасси-Кристалди (Grassi-Cristaldi) 219
 Гребе К. (Graebe C.) 186, 216, 222, 256, 293, 295, 296, 297, 309, 358, 388, 398
 Грегор В. (Gregor W.) 153
 Грен Ф. А. К. (Gren F. A. C.) 111, 130, 152
 Григорьев А. Т. 412
 Гримальди Дж. (Grimaldi G.) 38
 Гримо Э. (Grimaux E.) 135, 136, 157, 238, 251, 359, 360
 Гринберг А. А. 326
 Гриньяр В. (Grignard V.) 339, 340, 352, 366, 391
 Грисс П. (Griess P.) 364, 365
 Гротгус Т. (Grotthus Th.) 399, 409
 Гроув У. Р. (Grove W. R.) 398
 Грубе Г. (Grube G.) 406
 Грахем Т. (Graham Th.) 208
 Гуарески И. (Guareschi I.) 82, 102, 123, 128, 131, 135, 136, 145, 159, 184, 221, 224, 347, 373, 377, 383, 395
 Губен И. (Houben I.) 337
 Гувер Г. К. (Hoover H. C.) 83
 Гук Р. (Hooke R.) 96
 Гульдберг К. М. (Guldberg C. M.) 332, 397, 402, 409
 Гульельмини Д. (Guglielmini D.) 95
 Гуляр Т. (Goulard Th.) 156, 161
 Гумбольдт А. (Humboldt A.) 39, 140, 171, 177, 231, 241
 Гусснер (Gussner) 388
 Густавсон Г. Г. 391
 Гутенберг И. (Gutenberg J.) 69
 Гутцейт Г. В. (Gutzeit H. W.) 360
 Гуччи П. (Gucci P.) 213
 Гюбнер Г. (Hübner H.) 246
 Гюйгенс Х. (Huygens Ch.) 12
 Гюртлер В. (Guertler W.) 406

Д

- Даггар Б. (Duggar B.) 388
 Даламбер Ж. (D'Alembert J.) 121
 Дальтон Дж. (Dalton J.) 13, 15, 83, 93, 145, 163, 166—178, 180, 181, 184, 186,

- 191—193, 197, 198, 205, 212, 219, 220, 420
 Даммер (Dammer) 408
 Дандоло В. (Dandolo V.) 152, 160
 Даниель Дж. Ф. (Daniell G. F.) 208, 226, 333
 Данте А. (Dante A.) 41, 55, 56
 Дарсе Ж. П. Ж. (Darcey J. P. J.) 151
 Дармштедтер Э. (Darmstaedter E.) 54, 69, 83
 Датт Д. 28
 Дебай П. И. В. (Debye P. J. W.) 402, 419
 Дёберейнер И. В. (Döbereiner J. W.) 269, 281, 337, 348, 390
 Дёбнер О. (Döbner O.) 378, 379, 383
 Дебус Г. (Debus H.) 186
 Дебьерн А. (Debierne A.) 415
 Девилль см. Сент-Клер Девилль
 Дейман И. П. (Deiman J. P.) 117, 147, 180
 Дейхман И. Г. 426
 Де Карли (De Karli) 406
 Декруазиль Ф. А. (Descroizilles F. A.) 221
 Делякр М. (Delacre M.) 66, 81
 Демарсэ Э. А. (Demarçay E. A.) 176
 Демокрит (Democritus) 21—23, 24, 28, 29, 39, 40, 55, 94, 95
 Денкин (Denkin) 73
 Депре С. М. (Despretz C. M.) 404
 Дессень В. (Dessaignes V.) 335
 Деш К. (Desch C.) 406
 Джабраилова Н. А. 393
 Джадаон (Judzon) 402
 Джевовский (Dziewoński) 386
 Джексон (Jackson) 369
 Желлет Дж. Г. (Jellet J. H.) 409
 Джефферсон Т. (Jefferson Th.) 115
 Джилберт Д. (Gilbert D.) 203
 Джоаннетти В. А. (Gioannetti V. A.) 129, 133
 Жиоберт Дж. А. (Giobert G. A.) 147, 152, 160
 Джолиитти Ф. (Giolitti F.) 406
 Джонс Г. К. (Jones H. C.) 13, 323, 400, 401, 402, 405, 409
 Джонсон (Johnson) 382
 Джуа М. (Giua M.) 335, 386
 Джуа-Лоллини К. (Giua-Lollini C.) 283
 Дигби К. (Digby K.) 95, 103
 Дикон (Deacon) 281, 390, 403
 Дильс Г. (Diels H.) 25
 Дильс О. (Diels O.) 384, 395
 Диодор Сицилийский (Diodoros Siculus) 17
 Диоскорид (Dioscorides) 18, 27, 38
 Дирак П. А. М. (Dirac P. A. M.) 418
 Дитерле (Dieterlé) 335
 Дорант (Dorant) 387
 Дорн (Dorn) 415
 Дорфман Я. Г. 29, 157
 Дреусен (Drewsen) 295
 Друккер К. (Drucker C.) 405
 Дьюар Дж. (Dewar J.) 290, 297, 308, 376
 Дьяконов И. А. 393
 Дэви Г. (Davy H.) 117, 141, 145, 170, 176, 178, 179, 184, 202, 203—209, 220, 221, 224, 229, 230, 245, 266, 281, 321, 337, 390, 401
 Дэви Дж. (Davy J.) 175, 203, 266, 384
 Дюамель де Монсо А. Л. (Duhamel de Monceau A. L.) 126, 127
 Дюгем П. (Duhem P.) 403, 410
 Дюлонг П. Л. (Dulong P. L.) 163, 190, 191, 193—195, 208, 210, 223, 408
 Дюма А. (Dumas A.) 55
 Дюма Ж. Б. А. (Dumas J. B. A.) 122, 141, 157, 180, 185—189, 198, 199, 210, 212, 216, 223, 224, 229, 230, 231—239, 243, 248, 250, 251, 258, 262, 329, 351, 355, 358, 368
 Дюпон (Dupont) 340
- Е**
- Евгеева П. М. 392
 Елагина К. Ц. 308, 392
 Елсеев А. А. 159
 Енеке (Jänecke) 406
 Эррера (Errera) 283
 Есафов В. И. 391, 392, 395
 Ефремов Н. Н. 411
- Ж**
- Жакен Н. Ж. (Jacquin N. J.) 139
 Жанжамбр Ф. (Gengembre Ph.) 139
 Жанссен П. Ж. С. (Janssen P. J. C.) 277
 Жемчужный С. Ф. 412
 Жерар Ш. Ф. (Gerhardt Ch. F.) 28, 189, 197, 200—202, 210—217, 229—231, 233, 234—239, 241, 249, 251, 252, 256—258, 262, 266, 285, 286, 329, 333
 Жолио Ф. (Joliot F.) 422, 424, 426
 Жолио-Кюри И. (Joliot-Curie I.) 422—424, 425
 Жоффруа К. Ж. (Geoffroy C. J.) 80, 125, 160
 Жоффруа Э. Ф. (Geoffroy E. F.) 93, 119, 124—126, 132, 156
- З**
- За (Sah) 388
 Забаринский П. П. 25
 Зайцева Л. Л. 353, 424
 Закс Л. (Sachs L.) 339
 Закс Фр. (Sachs Fr.) 338, 339
 Заксе (Sachse H.) 311
 Зандмейер Т. (Sandmeyer T.) 364, 365, 375
 Захаров Я. Д. 159
 Звягинцев О. Е. 326, 411
 Зекамп (Seekamp) 386
 Зеeman (Zeemann) 415
 Зейберт К. (Seubert K.) 271
 Зелинский Н. Д. 304, 326, 419
 Зеннерт Д. (Sennert D.) 14, 65, 94, 95, 102, 107

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Зильбер П. (Silber P.) 385, 388
 Зинин Н. Н. 156, 251, 286, 307, 349, 355, 364, 394
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 418, 425
 Зосима Панополитанский (Zosimos Panopolitanus) 28, 39, 55
 Зубов В. П. 83, 102, 410

И

Ив А. (Eve A.) 424
 Иергенсен С. М. (Jørgensen S. M.) 198, 224
 Иерне У. (Hierne U.) 75, 82, 250
 Ильенков П. А. 251
 Ильинский М. А. 326
 Ингенхоус Я. (Ingen-Housz J.) 368
 Инфельд Л. (Infeld L.) 425
 Иоанн (евангелист) 33
 Ипатъев В. Н. 371, 374, 394
 Исаак Голландец (Isaac Hollandus) 41, 45
 Исидор Севильский (Isidorus Hispalensis) 40

К

Кабачник М. И. 327
 Каблукнов И. А. 411
 Каванту Ж. Б. (Caventou J. B.) 150
 Кавендиш Г. (Cavendish H.) 14, 85, 109, 111, 113—115, 131, 139—141, 144, 276, 415, 420
 Кадворс Р. (Cudworth R.) 94
 Каде де Гассикур Л. К. (Cadet de Gassicourt L. C.) 154, 243, 366
 Кальоти (Caglioti) 406, 412
 Камерон (Cameron) 421
 Каминер Л. В. 307
 Каннери Дж. (Canneri G.) 406
 Канниццаро С. (Cannizzaro S.) 15, 163, 176, 181, 187—189, 191, 193, 198, 200, 202, 210, 212—218—220, 226, 227, 243, 263—265, 269, 271, 281, 289, 333, 350, 357, 358, 375, 388, 392
 Кансон (Canson) 73
 Капелло Б. Дж. (Capello B. G.) 156
 Капица П. Л. 426
 Капустинская К. А. 409
 Капустинский А. Ф. 219, 226
 Карбури М. (Carburi M.) 128
 Кардано Дж. (Cardano G.) 41
 Каримов У. И. 54, 250
 Карлайл А. (Carlisle A.) 141
 Карнелутти (Carnelutti) 218
 Карпенгер (Carpenter) 406
 Карпов В. Н. 28
 Каррер П. (Karrer P.) 224, 388
 Каррьер И. (Carrière J.) 342
 Каст (Kast) 353
 Кастнер (Castner) 338
 Кастнер К. Г. Г. (Castner C. H. H.) 241
 Каур А. А. Т. (Cahours A. A. T.) 210, 235, 243, 252, 350, 353, 358, 365, 366
 Кашороло В. (Casciorolo V.) 91
 Кедров Б. М. 157, 219, 220, 281—283, 327
 Кей (Kay) 257

Кейн Р. Дж. (Kane R. L.) 230, 333
 Кекуле А. (Kekulé A.) 28, 215, 227, 229, 241, 255, 258, 260—262, 265—266, 285—289, 291—293, 295, 297, 299, 301, 308, 351—353, 356, 373
 Кенигс В. (Königs W.) 377, 383
 Кеньон (Kenyon) 339
 Керп (Kerp) 345
 Кёрнер В. (Körner W.) 255, 289, 297, 308
 Киндлер К. (Kindler K.) 354
 Кипнис А. Я. 409, 410
 Киппинг Ф. С. (Kipping F. S.) 303
 Кирван Р. (Kirwan R.) 86, 147
 Кирхгоф Г. Р. (Kirchhoff G. R.) 243
 Кирш (Kirsch) 422
 Кистяковский В. А. 411
 Клапрот М. Г. (Klaproth M. H.) 111, 147, 150, 151—153, 160, 190, 197
 Класон (Klason) 353
 Клаузиус Р. Ю. (Clausius R. J.) 145, 181, 212, 399
 Клаус А. (Claus A.) 255, 290, 292, 305, 308
 Клеве П. Т. (Cleve P. T.) 276, 277, 282, 283, 399
 Клеман Н. (Clément N.) 205, 221
 Клингер Г. (Klinger H.) 385
 Клоэз Ф. С. (Cloëz F. S.) 210, 218, 357, 358
 Кляйзен Л. (Claisen L.) 255, 300, 309, 334, 335, 373, 390
 Кневенагель Э. (Knoevenagel E.) 315, 335, 390
 Книппинг П. (Knipping P.) 419
 Книтч Т. И. Р. (Knietzsch T. J. R.) 402
 Кноблаух (Knoblauch) 402
 Кноп И. Л. В. (Кноп J. L. W.) 246
 Кнорр Л. (Knorr L.) 255, 297, 300
 Кнуянц И. Л. 327
 Коген Э. (Cohen E.) 18, 124
 Колли Н. (Collie N.) 294
 Кольбе А. В. Г. (Kolbe A. W. H.) 28, 156, 246—249, 252, 253, 255, 256, 266, 285, 290, 329—331, 352
 Кольман Э. 159
 Кольрауш Ф. В. (Kohlrausch F. W.) 408
 Комменос (Kommenos) 352
 Комппа Г. (Komppa G.) 373
 Кондаков И. Л. 394
 Кондорсе Ж. А. Н. (Condorcet J. A. N.) 118
 Кондратьев В. Н. 327, 409
 Конрад (Conrad) 335, 360
 Конт О. (Comte A.) 332
 Контрулис И. (Controulis J.) 388
 Копп Г. (Copp H.) 28, 45, 55, 56, 93, 103, 108, 158, 217, 226, 239
 Коппе Л. де (de Coppet L.) 404
 Корвизи А. (Corvisy A.) 308
 Кордемуа (Cordemoy) 94
 Коровин Г. М. 250
 Коссель В. (Kossel W.) 325
 Косслер (Kossler) 323
 Кост А. Н. 395
 Костанецкий С. (Kostanecki S.) 334, 335, 390
 Коулсон Ч. (Coulson Ch.) 327
 Кох Р. (Koch R.) 108
 Кочрейн Дж. А. (Cochrane J. A.) 135

- Кошелев 385
 Кошкин Л. В. 327
 Красинов С. Е. 326
 Красовицкая Т. И. 220
 Краут К. (Kraut K.) 198
 Крафт И. Д. (Kraft J. D.) 91
 Крафтс Дж. М. (Krafts J. M.) 338
 Крейль Л. Ф. Ф. (Crell L. F. F.) 111, 130, 152
 Креман Р. (Kremann R.) 406
 Кремерс П. (Kremers P.) 270
 Крёниг А. (Krönig A.) 212
 Кренцлейн Г. (Kränzlein G.) 391
 Крепье (Crépeux) 382
 Крестовников Г. А. 395
 Крицман В. А. 227, 410
 Кричевский И. Р. 130
 Кроль О. (Croll O.) 64, 66
 Кронстедт А. Ф. (Cronstedt A. F.) 153
 Круйкшанк У. (Cruikshank W.) 141, 158
 Крукс У. (Crookes W.) 278, 283, 388, 415, 419
 Крум Браун А. (Crum Brown A.) 290
 Крюгер П. (Krüger P.) 351, 353
 Ксенофан (Xenophanes) 22
 Кузанский Ж. (Cusano N.) 79
 Кузнецов В. И. 390, 391, 394, 395, 411
 Кузнецов В. Г. 412
 Кук Дж. П. (Cooke J. P.) 270
 Кульман (Culmann) 364
 Кун Р. (Kuhn R.) 388
 Кункель И. (Kunkel J.) 82, 96, 103
 Кунц-Краузе (Kunz-Krause) 383
 Купер А. С. (Couper A. S.) 131, 229, 259, 260, 265, 266
 Куринной В. И. 219, 220, 224
 Курнаков Н. С. 406, 411, 412
 Куртуа Б. (Courtois B.) 179, 221
 Курциус Т. (Curtius Th.) 247, 293, 342, 344, 355, 365, 391
 Курчатов И. В. 426
 Кучеров М. Г. 348, 351, 392
 Кьоца Л. (Chiozza L.) 238, 333, 378, 390
 Кэлвин М. (Calvin M.) 366, 370
 Кэмпс (Camps) 378
 Кювье Ж. (Cuvier G.) 226
 Кюри-Склодовская М. (Curie M.) 13, 278, 415, 416, 423, 424, 426
 Кюри П. (Curie P.) 13, 278, 415, 423, 424, 425, 426
 Кюри И. см. Жолио-Кюри И.
 Кюри Е. (Curie E.) 426
 Кюстер В. (Küster W.) 369, 370
- Л**
- Лаар К. (Laar C.) 255, 299, 300, 309
 Лавуазье А. Л. (Lavoisier A. L.) 13, 14, 59, 67, 80, 82, 85, 86, 88, 101, 107, 111—113, 115, 117—119, 121, 122, 127, 128, 132, 135, 137—139, 141—159, 168, 171, 172, 179, 185, 193, 207, 208, 210, 212, 220, 229—231, 267, 269, 308, 332, 362, 390
 Лагерхельм П. (Lagerhjelm P.) 197
 Ладенбург А. (Ladenburg A.) 175, 220, 246, 255, 290, 291, 308, 376, 380
 Лактанций (Lactantius) 40
 Ланге Ф. А. (Lange F. A.) 93, 94
 Ландольт Г. Г. (Landolt H. H.) 367, 368, 408
 Ланжевен Л. (Langevin L.) 133
 Ланчилотти (Lancilotti C.) 96
 Лаплас П. С. (Laplace P. S.) 135, 139—141, 210
 Лассвиц К. (Lasswitz K.) 40, 79, 102
 Лауверенбург А. (Lauwerenburgh A.) 180
 Лауэ М. (Laue M.) 419
 Леа (Lea) 354
 Леб Дж. (Loeb J.) 369
 Лебедев С. В. 394
 Лебединский В. В. 326
 Ле Бель Ж. А. (Le Bel J. A.) 255, 292, 301, 303, 310
 Ле Блан М. (Le Blanc M.) 394, 405
 Лебо П. (Lebeau P.) 391
 Леви-Мальвано (Levi-Malvano M.) 406
 Лёв О. (Loew O.) 368
 Лёвенталь Г. (Löventhal H.) 398
 Лёвих К. Я. (Löwig C. J.) 367, 368
 Левкипп (Leukippos) 22, 23, 29
 Лей Г. (Ley H.) 286
 Лейкарт (Leuckart) 353
 Лельман Э. К. (Lellmann E. K.) 336
 Лекок де Буабодран П. Э. (Lecoq de Boisbaudran P. E.) 274, 283
 Лемери Н. (Lemery N.) 96, 98, 100, 101, 103, 128, 160, 229, 250
 Лемуан Ж. (Lemoine G.) 385
 Лемэ 82
 Ленгмюр И. (Langmuir I.) 255, 323
 Ленин В. И. 410, 411
 Ленсен Э. (Lennsen E.) 270, 398
 Леонардо да Винчи (Leonardo da Vinci) 47
 Лепешков И. Н. 412
 Лепренс-Ренге (Leprince-Ringuet) 422
 Летс (Letts) 356
 Лефевр Н. (Lefèvre N.) 103, 250
 Ле Шателье А. Л. (Le Chatelier H. L.) 158, 282, 403, 405, 410—412
 Ли (Ley) 402
 Либавий Андрей (Lebavius A.) 52, 54, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 351
 Либен (Lieben A.) 283
 Либерман К. (Liebermann C.) 293, 296, 385, 386, 388
 Либих Ю. (Liebig J.) 69, 179, 180, 191, 196, 209, 222, 224, 229, 230, 232, 233, 235, 236, 239, 240—246, 248, 249, 251, 252, 255, 258, 262, 270, 341, 348, 349, 351, 355, 356, 358, 359, 362, 368, 373, 383
 Лимприхт Г. (Limpricht H.) 362, 393
 Линдемман (Lindemann) 408
 Линнеман Э. (Linnemann E.) 347
 Липман Э. О. (Lippmann E. O.) 27, 54, 57
 Литинский И. Б. 159
 Ловиц Т. Е. (Lowitz T.) 160
 Локен (Locquin) 340

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Локк Дж. (Locke J.) 88
 Локкеман Г. (Lockeman G.) 131
 Локьер Дж. Н. (Lockyer J. N.) 277
 Ломоносов М. В. 81, 82, 126, 128, 130, 132, 133, 133, 158, 159, 219, 250
 Лондон Ф. (London F.) 325
 Лоран О. (Laurent A.) 197, 200—202, 210, 212, 229—233, 234, 236—239, 251, 262, 286, 329, 341
 Лорнья А. М. (Lorgna A. M.) 129, 133
 Лоссен В. К. (Lossen W. C.) 342, 356
 Лоуренс Е. О. (Lawrence E. O.) 421
 Лосмидт И. (Loschmidt J.) 180, 186, 308, 418
 Лугинин В. Ф. 390
 Лука С. де (De Лука S.) 226
 Лукас А. (Lucas A.) 25—27
 Лукреций Тит Кар (Lucretius Titus Cae-
 rus) 24, 28, 29, 94
 Лукьянов П. М. 132, 394, 409
 Луллий Р. (Lullius R.) 41, 43, 45, 55, 56
 Луфбурроу (Loofbourrow) 388
 Льюис Г. Н. (Lewis G. N.) 255, 323
 Люк Ж. А. де (de Luc J. A.) 141
 Лютер Р. (Luther R.) 385
 Лясковский Н. Э. 251
- М
- Мабильо Л. (Mabilleau L.) 22, 79
 Магнус Г. Г. (Magnus H. G.) 197, 246
 Мазинг Г. (Masing G.) 406
 Майкел (Michael A.) 255, 305, 315, 336, 359, 360, 384
 Маймонид (Maimonides) 40
 Макареня А. А. 282, 283
 Макаров В. К. 133
 Макаров С. З. 412
 Макбрайд Д. (Macbride D.) 130
 Макен Л. (Maquenne L.) 303
 Макер П. Ж. (Macquer P. J.) 66, 73, 114, 122, 123, 132, 139, 140, 148, 149, 154
 Мак-Кензи (Mac-Kenzie) 304
 Маковельский А. О. 28, 29
 Максвелл Дж. К. (Maxwell J. C.) 418
 Максименко А. М. 394
 Малликен Р. С. (Mulliken R. S.) 325
 Мамели Э. (Mameli E.) 321
 Мамоли Л. (Mamoli L.) 388
 Манске (Manske) 382
 Маньян (Magan) 94, 95
 Маргграф А. С. (Marggraf A. S.) 110, 111, 130, 154
 Маривьяк Ж. Ш. Галиссар де (Marignac J. Ch. Galissard de) 199—200, 225, 283
 Мариотт Э. (Mariotte E.) 85, 88
 Марквальд В. (Marckwald W.) 297
 Марковников В. В. 247, 252, 266, 307, 395, 410, 415
 Маркс К. (Marx K.) 29
 Маротта Д. (Marotta D.) 389
 Марум М. ван (van Marum M.) 147, 151
 Маршан Р. Ф. (Marchand R. F.) 198, 199
 Марэн (Marin) 353
 Маскани П. (Mascagni P.) 129
- Маскарелли Л. (Mascarelli L.) 386, 388
 Мативьон К. (Matignon C.) 333
 Маттеуччи К. (Matteucci C.) 211
 Маттиоли П. (Mattioli P. A.) 27
 Мах Э. (Mach E.) 411
 Мейер В. (Meyer V.) 187, 255, 297, 298, 305, 307, 309, 342, 351, 352, 354, 362, 365, 375
 Мейер Г. (Meyer G.) 358
 Мейер И. (Meyer J.) 112
 Мейер К. Г. (Meyer K. H.) 300
 Мейер Л. (Meyer L.) 215, 216, 269—271, 272, 281, 282, 308
 Мейер Р. И. (Meyer R. J.) 198, 297
 Мейер Ф. (Meyer Fr.) 352
 Мейер Э. (Meyer E.) 26, 53, 55, 57, 87, 102, 103, 130, 135, 170, 187, 220, 223, 247, 248, 253, 256, 265, 266, 281
 Мейзенгеймер И. (Meisenheimer J.) 303
 Мейль (Mailhe) 346
 Мейов Дж. (Mayow G.) 86, 96, 101, 107
 Мейтнер Л. (Meitner L.) 422
 Мель А. (Mailhe A.) 348
 Мён (Mène) 364
 Менгини В. (Menghini V.) 129
 Менделеев Д. И. 6, 156, 160, 215, 227, 269, 272—274—276, 278, 279, 281—283, 326, 419, 420
 Мендиус О. (Mendius O.) 354, 355
 Меншуткин Б. Н. 54, 132, 133, 158, 160, 251
 Меншуткин Н. А. 128, 402, 410
 Менье Ж. Б. (Meusnier J. B.) 140, 158
 Меринг (Mering) 360
 Мерретт К. (Merrett C.) 82
 Мерц В. (Merz V.) 355, 358
 Метри де ла Ж. К. (de La Métherie J. C.) 122, 147, 159, 222
 Миели А. (Mieli A.) 82, 135
 Микстер (Mixer) 357
 Миллер В. Г. (Miller W. H.) 378
 Мильо (Milhaud) 23, 24
 Мильх (Milch) 353
 Миндерер Р. (Minderer R.) 65
 Минзихт Г. ван (Mynsicht van) 64, 65
 Минунни Г. (Minunni G.) 305
 Миолати А. (Miolati A.) 219, 392
 Мирям (Miryam) 33
 Митташ А. (Mittasch A.) 281, 390
 Митчерлих Э. (Mitscherlich E.) 163, 189, 190, 195, 197, 223, 246, 286, 319, 364, 368
 Михаэлис А. (Michaelis A.) 365, 366, 368
 Михлер В. (Michler W.) 357, 362
 Младенцев М. Н. 282
 Могилевский М. 225
 Модзалевский Л. Б. 132
 Мозли Г. (Moseley H.) 419, 424
 Монсо Д. де (Monceau D. de) 126, 127
 Монж Г. (Monge G.) 135, 141
 Морган Дж. Т. (Morgan G. T.) 393
 Морени (Moreni) 79
 Морикини Д. Л. (Morichini D. L.) 129, 133, 203
 Морозов А. А. 133
 Мороццо К. Л. (Morozzo C. L.) 129, 133

Моруа А. (Maurois A.) 395
 Мосандер К. Г. (Mosander C. G.) 196, 197, 275, 283
 Муассан А. (Moissan Henri) 346, 347, 358, 389, 391
 Мур Ф. Дж. (Moore F.) 131, 369
 Мусабегов Ю. С. 54, 160, 251, 252, 267, 307, 327, 389, 390, 392—395
 Мушкало Л. К. 392
 Мэрфи (Murphy) 406
 Мюллер Г. (Müller H.) 258, 266
 Мюллер фон Рейхенштейн Ф. И. (Müller von Reichenstein F. J.) 153

Н

Назини Р. (Nasini R.) 219, 265, 297, 309
 Наке А. (Naquet A.) 255, 261, 263
 Наполеон 135, 149, 157, 164
 Натансон Я. (Natanson J.) 357, 358, 392
 Натта Дж. (Natta G.) 338, 339, 391
 Невилль Ф. Г. (Neville F. H.) 406, 411, 412
 Нейман К. (Neumann C.) 109, 129
 Нейрот (Neyroth) 388
 Некрасов Б. В. 282
 Нельсон (Nelson) 255, 323
 Нери А. (Neri A.) 72, 73, 103
 Немилев В. А. 412
 Нернст В. (Nernst W.) 13, 16, 186, 191, 222, 322, 402, 405, 407, 408, 409, 412, 413
 Несмеянов А. Н. 391
 Неф Дж. У. (Nef J. U.) 303
 Николаев А. В. 411
 Николай Кузанский (Nicolaus Krebs Cusanus) 79
 Николосо ди Франческо (Nicoloso di Francesco) 73
 Николсон У. (Nicholson W.) 141
 Нилсон Л. Ф. (Nilson L. F.) 274
 Нитти-Бове Ф. (Nitti-Bovet F.) 389
 Нобель А. (Hobel A.) 373
 Нойес А. А. (Noyes A. A.) 402
 Норденшельд (Hordenskiöld) 122
 Ньюлендс Дж. А. Р. (Newlands J. A. R.) 271
 Ньютон И. (Newton I.) 12, 93, 107, 174

О

Оддо Б. (Oddo B.) 340, 391
 Оддо Дж. (Oddo G.) 255, 290, 291, 296, 320, 321, 339, 340, 364, 369, 371
 Одлинг У. (Odling W.) 229, 255, 260, 266, 270
 Оже К. 422
 Оже Р. 422
 Оливери-Мандаля Э. (Oliveri-Mandalá E.) 385
 Оливье Т. (Olivier Th.) 231
 Олимпиодор (Olympiodoros) 33
 Ольялоро А. (Ogliadoro A.) 334
 Опарин А. И. 393
 Орфила М. Ж. Б. (Orfila M. J. B.) 150
 Осмон Ф. (Osmond F.) 411, 412

Оствальд В. (Ostwald W.) 13, 102, 130, 225, 243, 248, 251, 253, 283, 301, 398, 399, 401, 402, 405, 408, 410, 411
 Остин У. (Austin W.) 171, 220
 Остромысленский И. И. 385
 Отто (Otto) 353
 Офеле (Oefele) 353

П

Пааль К. (Paal C.) 375, 376, 383, 385
 Павловская И. И. 426
 Пайен А. (Payen A.) 150, 367
 Палисси Б. (Palissy B.) 12, 72, 73, 75, 76, 78, 83
 Пальмиери (Palmieri) 277
 Парацельс Ф. А. (Paracelsus F. A.) 12, 14, 54, 57, 59, 64, 65, 66—68, 76, 79—81, 95, 250
 Пармантье А. О. (Parmentier A. O.) 147
 Парменид (Parmenides) 22, 23, 25
 Парравано (Parravano N.) 406
 Партель (Partheil) 366
 Паскаль Б. (Pascal B.) 82
 Пастер Л. (Pasteur L.) 245, 255, 301, 310, 368
 Патерно Э. (Paternò E.) 219, 301, 334, 386—388, 389, 395
 Паули Г. (Pauli H.) 323
 Пеан де Сен-Жиль Л. (Péan de Saint-Gilles L.) 332, 402
 Пebaль Л. (Pebal L.) 217, 227
 Пелабон (Pélabon) 406
 Пелиго Э. М. (Péligot E. M.) 231, 243
 Пеллицари Г. (Pellizzari G.) 357, 358, 362, 393
 Пелуз Т. Ж. (Pelouze T. J.) 236, 238, 373
 Пельтье П. Ж. (Pelletier P. J.) 150
 Перкин В. (Perkin W.) 304, 333, 334, 352
 Перкин В. мл. (Perkin W., Jr.) 334, 371
 Перрен Ж. (Perrin J.) 418, 425
 Петерс К. (Peters C.) 17
 Петерс Ф. (Peters F.) 198
 Петров А. Д. 342
 Петров Б. Д. 54
 Петров Л. П. 283
 Петровский Ф. А. 28, 29
 Петрушевский В. Ф. 394
 Петтенкофер М. (Pettenkofer M.) 270
 Петтерсон О. (Pettersson O.) 422
 Пехман Г. (Pechmann H.) 293, 365
 Пеше (Péchet) 231
 Пешекерова М. С. 392
 Пигулевский Г. В. 326
 Пиккольпассо Ч. (Piccolpasso C.), 72
 Пикте М. О. (Pictet M. A.) 231, 379, 380, 382
 Пилоти О. (Piloty O.) 376
 Пиннер А. (Pinner A.) 356
 Пиотровский К. Б. 391
 Пир (Pier) 408
 Пирра Р. (Piria R.) 210—212, 218, 333, 343, 350, 392
 Пирсон (Pearson) 131
 Пифагор (Pythagoras) 22, 55
 Пичи (Peachey) 303

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Пиччини А. (Piccini A.) 275, 282
 Плани-Кампи Д. (Planis-Campy D.) 38
 Планк М. (Planck M.) 13, 249, 407, 408, 412, 417, 418, 424
 Планта А. (Planta A.) 258
 Плантамур П. (Plantamour P.) 197, 224
 Платон (Plato) 11, 22, 25, 28, 29, 403
 Платэ А. Ф. 307
 Плейфер Л. (Playfair L.) 246, 290
 Плиний (Plinius) 11, 18, 19, 26, 27, 35, 75, 78
 Плотин (Plotinos) 32, 53
 Плоткин С. Я. 220
 Поггендорф И. К. (Poggendorff J. C.) 242, 246, 248
 Погодин С. А. 132, 133, 156, 157, 411, 412
 Подкопаев Н. И. 412
 Позе (Pose) 422
 Полак Л. С. 410, 412, 424, 425
 Полинг Л. (Pauling L.) 222, 255, 325, 327
 Поллитцер (Pollitzer) 408
 Поль (Pohl) 403
 Польз М. А. П. (Paulze M. A. P.) 135
 Померанц (Pomeranz) 379
 Понтекорво Б. М. 426
 Понцио Дж. (Ponzio G.) 306
 Попов А. Н. 322, 327
 Поповичи (Porovici) 379
 Поррет Д. (Porret D.) 179
 Порри Л. 391
 Порта Дж. Б. делла (Porta G. B. della) 72, 74—76
 Портеван (Portevin) 406
 Потт И. Г. (Pott J. H.) 110
 Поуп У. Дж. (Pope W. J.) 303, 304
 Починок Б. Я. 392
 Праут У. (Prout W.) 127, 197—199, 224, 278, 357, 360
 Прево Ж. Л. (Prévost J. L.) 231
 Пристли Дж. (Priestley J.) 14, 85, 86, 109, 111, 114, 115—119, 121, 131, 174, 341, 368, 369
 Проскуряков В. 80
 Пруст Ж. Л. (Proust J. L.) 127, 149, 163, 164—166, 193, 219, 397
 Прянишников Д. Н. 252
 Пти А. Т. (Petit A. T.) 163, 190, 191, 193—195, 210, 408
 Пукседду Э. (Puxeddu E.) 321
 Пушин Н. А. 412
 Пфейфер П. (Pfeiffer P.) 303, 326, 367
 Пфитцингер (Pfitzinger) 379
 Пшевицын Н. К. 326
- Р**
- Равенна К. (Ravenna C.) 379, 388
 Равич Г. Б. 412
 Равич М. И. 412
 Радовский М. И. 226
 Райдил Э. К. (Rideal E. K.) 390
 Райков Т. И. 158
 Раймер К. Л. (Reimer K. L.) 349, 351
 Раймунд Луллий (Raymundus Lullius) 41, 43, 56
 Райстрик (Reistrick) 388
 Райхер (Reicher) 398
 Райхштейн (Reichstein) 388
 Рамзай У. (Ramsay W.) 102, 131, 225, 276—278, 283, 376, 397, 415, 421
 Рампазетто Ф. (Rampazetto F.) 73
 Раскин Н. М. 133, 219
 Рауль Ф. М. (Raoult F. M.) 357, 388, 399, 404
 Рацкий (Ratscky) 382
 Ребиндер П. А. 411
 Ребсток (Rebstock M.) 388
 Резе А. (Reese A.) 366
 Резерфорд Д. (Rutherford D.) 85, 86, 277
 Резерфорд Е. (Rutherford E.) 415—417, 418, 422, 424, 426
 Рей Ж. (Rey J.) 67, 82, 107, 137
 Рейнольдс (Reynolds) 358
 Рёмер (Römer) 384
 Реми Г. (Remy H.) 282
 Ренан (Renan E.) 332
 Рентген (Röntgen W.) 415, 416
 Реньо А. В. (Regnault H. V.) 191, 198, 199, 210, 215, 223, 243, 247, 352, 357, 388
 Реомюр Р. А. (Réaumur R. A.) 73, 155
 Ретциус А. Ю. (Retzius A. J.) 119, 120, 122
 Реутов О. А. 327
 Реформатский С. Н. 348, 392, 411
 Рив Ш. Г. де ла (Rive C. G. de la) 231
 Рипли Дж. (Ripley J.) 41
 Рихтер И. В. (Richter J. B.) 163, 164, 176, 179, 191, 193, 212, 219
 Ричардс Т. У. (Richards T. W.) 200
 Риш А. (Riche A.) 366
 Роббья Л. делла (della Robbia L.) 73
 Робер Л. Н. (Robert L. N.) 73
 Роберт-Остин У. Ч. (Roberts-Austin W. Ch.) 411, 412
 Робеспьер М. 159
 Робике П. Ж. (Robiquet P. J.) 150
 Робинсон Р. (Robinson R.) 380
 Робинсон У. (Robinson W.) 217
 Родионов В. М. 390
 Родный Н. И. 410, 411
 Рожанский И. Д. 29
 Розе В. (Rose V.) 151, 246
 Розе Генрих (Rose Heinrich) 197
 Розе Густав (Rose Gustav) 197
 Розебом Г. В. Б. (Roozeboom H. W. B.) 124, 406, 411
 Розенбергер Ф. 157
 Розен О. (Roosen O.) 361, 362
 Розенмунд (Rosenmund) 348
 Розенхайн (Rosenhain) 406
 Розер (Roser W.) 340
 Ролоф (Roloff) 385
 Роммелер (Rommelaere) 66
 Россетти Дж. В. (Rossetti G. V.) 71—73
 Роте Ф. (Rothe F.) 358
 Ротхофф И. (Rothoff I.) 197
 Рудольфи (Rudolphi) 401
 Ружичка Л. (Ružička L.) 388
 Руеман С. (Ruhemann S.) 386
 Румфорд (Rumford) 135, 157, 203
 Рунге Ф. Ф. (Runge F. F.) 286, 349, 376, 391

- Руска Ю. (Ruska J.) 54
 Руссан Ф. (Roussin F. Z.) 354, 355
 Руэль Г. Ф. (Rouelle G. F.) 126, 135, 156, 164
 Руэль И. М. (Rouelle H. M.) 127
 Рэлей Дж. У. (Rayleigh J. W.) 276
 Рюдорф (Rudorf G.) 404
 Рюкгаймер Л. (Rückgiemer L.) 383
 Рюккер (Rücker) 386
 Ряго Н. Я. 394, 412
- е**
- Сабатье П. (Sabatier P.) 330, 346—348, 354, 355, 390, 391
 Савариан (Savarian) 349
 Савич П. (Savitch P.) 423
 Саж Б. Ж. (Sage B. G.) 122, 147
 Сала А. (Sala A.) 64, 65, 67, 94
 Салуццо А. (Saluzzo A.) 123, 124
 Сандеран Ж. Б. (Senderens J. B.) 346, 347, 354
 Сапожникова Н. В. 410
 Сартон Ж. (Sarton G.) 54
 Свиды (Suidas) 11, 25
 Свифт Дж. (Swift J.) 55
 Севергин В. М. 26
 Сёдербаум Г. Г. (Söderbaum H. G.) 224
 Селми Ф. (Selmi F.) 355
 Семенов Н. Н. 409
 Семенченко В. К. 411
 Семипин В. И. 282
 Сент-Клер Девилль А. Э. (Sainte-Claire Deville H. E.) 213, 216, 398, 409
 Сенченкова Е. М. 393, 395
 Сеньет П. (Seignette P.) 80
 Сеньет Э. (Seignette E.) 65
 Сересол (Ceresole) 351
 Сергеенко М. Е. 25
 Сефстрём Н. Г. (Sefström N. G.) 197
 Сиборг Г. 425
 Сильвий Ф. (Sylvius F.) 64, 65, 67, 75
 Симонсен (Siemonsen) 359
 Сирена Ф. (Sirena F.) 27
 Сканапи-Григорьева М. С. 326
 Скальярини (Scagliarini) 387
 Скобаи (Scobai) 402
 Скот Эриугена (Scotus Eriugena) 40
 Скрауп З. Г. (Skraup Z. H.) 377, 383
 Слейтер (Slater) 325
 Смит Л. (Smith L.) 388
 Смит Э. Ф. (Smith E. F.) 96
 Смитс А. (Smits A.) 124
 Соберо А. (Sobrero A.) 241, 371—373, 374, 394
 Содди Ф. (Soddy F.) 277, 415, 416, 420, 424, 425
 Соколов Н. Д. 327
 Соловьев Ю. И. 159, 224, 283, 308, 326, 390, 408—413
 Соломон В. (Solomon W.) 388
 Сорби Г. К. (Sorby H. C.) 412
 Соссюр Т. де (Saussure Th. de) 368
 Спенсер 332
 Старосельская-Никитина О. А. 159, 424, 425
 Старосельский П. И. 326, 408
 Стас Ж. С. (Stas J. S.) 180, 198—200, 225, 250
 Степанов Н. И. 411
 Степанова О. С. 393
 Стони Дж. (Stoney G. J.) 415
 Страбон (Strabon) 26
 Страдан Я. (Stradan J.) 31, 53
 Страдынь П. И. 82
 Страдынь Я. П. 82, 225, 310, 409
 Суберан Э. (Soubeiran E.) 231, 241
 Суида (Suida) 294
 Схрейнемакерс Ф. А. Г. (Schreinemakers F. A. H.) 406
- т**
- Тамбор (Tambor) 335
 Тамман Г. (Tammann G.) 400, 406, 407, 410—412
 Танахаев И. В. 411
 Тан А. К. (Than A. C.) 217, 227
 Танре Ш. Ж. (Tanret Ch. J.) 304
 Тарджони (Targioni) 137
 Таруджи (Tarugi) 353
 Тассинари П. (Tassinari P.) 350
 Тафель И. (Tafel J.) 344, 354, 359, 360, 369
 Тачений О. (Tachenius O.) 65, 67, 68, 75, 81
 Тейлор (Taylor) 390
 Теис Э. (Theis E.) 281, 380
 Телезий Б. (Telesio B.) 95
 Тёльде И. (Thölde J.) 45, 56
 Тенар Л. Ж. (Thenard L. J.) 145, 150, 179, 180, 204—206, 208, 231, 238, 256, 338, 365
 Теофил (Theophilus) 53, 57
 Теофраст (Theophrastos) 11, 18, 25, 69, 63, 66
 Теренин А. Н. 327
 Тетро (Tetrault P. A.) 388
 Тибо (Thibaud) 422
 Тиверли А. У. (Titherley A. W.) 338
 Тикле Т. (Tickle Th.) 294
 Тиле И. (Thiele J.) 255, 290, 291, 293, 296, 313—315, 320, 321, 325
 Тилле М. (Tillet M.) 123
 Тило А. 392
 Тильден У. О. (Tilden W. A.) 371, 373
 Тиман Ф. (Tiemann F.) 349, 350, 351, 371, 392
 Тимирязев К. А. 390
 Тищенко В. Е. 282
 Тодд А. (Todd A.) 366
 Токко Ф. (Tocco F.) 79
 Толленс Б. Х. Г. (Tollens B. C. G.) 335, 337, 347, 391
 Томмазо (Tommaso) 55, 56
 Томсен Ю. (Thomsen J.) 397, 408
 Томсон Дж. Дж. (Thomson J. J.) 13, 255, 322, 323, 327, 415, 417, 424
 Томсон Т. (Thomson T.) 169, 170, 175, 176, 198, 220
 Томсон У. (Thomson W.) 418
 Торп Дж. Ф. (Thorpe J. F.) 377

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Торп Т. Э. (Thorpe T. E.) 135, 377
 Торричелли Э. (Torricelli E.) 81, 88
 Траубе В. (Traube W.) 336, 337, 348, 361, 362
 Трейверс М. У. (Travers M. W.) 277
 Трир Г. (Trier G.) 380
 Трифионов Д. Н. 160, 282
 Троствейк П. ван (Troostwijck P. van) 117, 147, 180
 Тупути Р. (Tuputi R.) 129
 Турбаба Д. Н. 411
 Тейх М. (Teich M.) 393
 Турке де Майерн Т. (Turquet de Mayerne Th.) 64, 68

У

Уанклин Дж. А. (Wanklyn J. A.) 217, 227, 352, 402
 Уасон (Wason) 402
 Уатт Дж. (Watt J.) 115, 141, 157, 203
 Уиллис Т. (Willis T.) 69
 Ульоа (Ulloa A. de) 160
 Уильямс Г. (Williams G.) 388
 Уильямсон А. У. (Williamson A. W.) 213, 229, 230, 239, 241, 249, 253, 256, 260, 266, 371, 399
 Уленбек (Ulenbeck) 417
 Унгер (Unger) 345
 Унфердорбен О. (Unverdorben O.) 286, 349
 Уокер Дж. (Walker J.) 398, 400, 402
 Уолластон У. Г. (Wollaston W. H.) 175—177, 193, 198, 212, 220
 Уолтайр Дж. (Wartire J.) 114, 131
 Уотсон У. (Watson W.) 160
 Уразов Г. Г. 411
 Урбэн Ж. (Urbain G.) 144
 Ушакова Н. Н. 159, 224
 Ушер (Usher) 369
 Уэдждуд Дж. (Wedgewood J.) 115

Ф

Фаброни Дж. (Fabroni G.) 147, 152, 160
 Фаворский А. Е. 394
 Фадеев А. А. 251
 Фаерштейн М. Г. 219, 225, 251
 Фази Р. де (Fazi R. de) 340
 Фалес (Thales) 21
 Фальк (Falk) 255, 323
 Фалькенштейн (Falkenstein) 403
 Фарадей М. (Faraday M.) 145, 163, 207, 209, 210, 226, 286, 397, 399
 Фаянс К. (Fajans K.) 415, 420, 425
 Фей (Fay) 386
 Фелинг Г. (Fehling H.) 241
 Ферми Э. (Fermi E.) 236, 418, 422, 424, 426
 Ферокид (Pherecydes) 21, 28
 Фигуровский Н. А. 26, 132, 160, 220, 227, 282, 308, 409, 424
 Физер Л. Ф. (Fieser L. F.) 388

Филети (Fileti M.) 218
 Филопон (Philoponos) 23
 Финхольт (Finholt) 338
 Фиттиг Р. (Fittig R.) 246, 255, 278, 297, 333, 337, 373, 391
 Фишер Г. Э. (Fischer G. E.) 164
 Фишер О. (Fischer O.) 293, 343
 Фишер Э. (Fischer E.) 293, 295, 302, 303, 329, 342, 343—345, 350, 360, 361, 364, 369, 370, 375, 384, 391, 408
 Фламель Н. (Flamel N.) 41
 Флеминг А. (Fleming A.) 388, 389, 395
 Флори П. Дж. (Flory P. J.) 388
 Флюршайм (Flürschheim) 315
 Фогель Р. (Vogel R.) 406
 Фогт (Vogt) 352
 Фожа де Сен-Фон Б. (Faujas de Saint-Fond B.) 78
 Фольгард Я. (Volhard J.) 135, 156, 241, 252, 359, 362
 Фома Аквинский (Thomas Aquinas) 41, 43, 44, 51, 57
 Фонтана Дж. Ф. (Fontana G. F.) 14, 86, 123, 124, 152
 Форлендер Д. (Forländer D.) 315, 334
 Фрай Г. Ш. (Fry H. S.) 323
 Фракасторо Дж. (Fracastoro G.) 95, 102
 Фраккароли (Fraccaroli) 29
 Франк Л. (Frank L.) 409, 411
 Франкланд Э. (Frankland E.) 122, 243, 229, 241, 247—249, 255—257, 264—266, 277, 291, 330, 331, 346, 352
 Франклин В. (Franklin B.) 115
 Франкфурт У. Г. 411
 Франс А. 78
 Франц (Franz) 422
 Франческони Л. (Francesconi L.) 218, 371, 375
 Фрезениус К. Р. (Fresenius C. R.) 241, 270
 Фрейнд А. (Freund A.) 351
 Фрейдлих Г. (Freundlich H.) 405
 Фреми Э. (Frémy E.) 236
 Фриде Г. (Friede H.) 80
 Фридель Ш. (Friedel C.) 246, 338, 391
 Фридлендер П. (Friedländer P.) 378, 383
 Фридман Э. Х. 326
 Фридрих В. (Friedrich W.) 406, 419
 Фридхейм (Friedheim) 198
 Фрицше Ю. Ф. 349, 392
 Фробениус (Frobenius) 155
 Фролов Б. А. 53
 Фром (Fromm) 353
 Фрумкин А. Н. 225
 Фуркруа А. Ф. (Fourcroy A. F.) 127, 135, 145, 146, 148, 149, 150, 152, 159, 348

Х

Хаарен ван (Haaren van) 366
 Хаген К. Г. (Hagen K. G.) 156
 Халл А. В. (Hull A. W.) 419
 Хансен М. (Hansen M.) 412
 Хант Т. С. (Hunt Th. Sterry) 239
 Хейкок (Haycock) 406
 Хейлз С. (Hales S.) 86, 114, 137

Хепворс (Hepworth) 339
 Хиггинс Б. (Higgins B.) 158
 Хиггинс М. Л. 391
 Хиггинс У. (Higgins W.) 142, 145, 147, 158, 196
 Хизингер В. (Hisinger W.) 196, 197, 275
 Хиншельвуд С. (Hinshelwood C.) 222
 Хобсон (Hobson) 353
 Хольмберг А. (Holmberg A.) 224
 Хоруженков С. И. 326
 Хузер (Huser) 80
 Хунд Ф. (Hund F.) 325
 Хэнк (Hanke) 323
 Хюккель Э. (Hückel E.) 255, 402

Ц

Цаникелли (Zanichelli) 388
 Целлер Э. (Zeller E.) 23, 27, 28
 Цехмейстер Л. (Zechmeister L.) 370
 Цейзе (Zeise) 352, 353
 Церевитинов Ф. В. 326
 Циглер К. (Ziegler K.) 338

Ч

Чамичан Дж. (Ciamician G.) 218, 306, 379, 385—388
 Чедвик Дж. (Chadwick J.) 422, 424
 Чезальпино (Cesalpino A.) 75, 78
 Чейн Е. Б. (Chain E. B.) 388, 389
 Челинцев В. В. 391
 Ченцова Т. Н. 283
 Чернов Д. К. 411, 412
 Черняев И. И. 326
 Четтерджи С. 28
 Чикасигэ М. (Chicashige M.) 406
 Чирнхаус В. (Tschirnhaus W.) 73
 Чичибабин А. Е. 348, 392
 Чугаев Л. А. 6, 101, 282, 326

Ш

Шамин А. Н. 393, 394
 Шанкуртуа А. Э. Бегие де (Chancourtois A. E. Béguier de) 270
 Шансель Г. (Chancel G.) 249, 386
 Шапошников В. Г. 393
 Шарвин В. В. 390
 Шаскольская М. 426
 Шваб Г. М. (Schwab G. M.) 390
 Шеврёль М. Э. (Chevreul M. E.) 150, 155, 218, 239, 251, 359, 362
 Шееле К. В. (Scheele C. W.) 66, 85, 86, 109, 119, 120—122, 130, 131, 148, 153—156, 179, 205, 360
 Шеллинг Ф. В. 241
 Шенбайн Х. Р. (Schönbein C. F.) 151
 Шенберг П. (Schönberg P.) 197
 Шенк Г. (Schenk H.) 406
 Шёнорлисс 413
 Шерер А. И. 224
 Шеррер П. (Scherrer P.) 419
 Шиль Я. Г. (Schiel J. H.) 239

Шифф Г. (Schiff H.) 341, 362, 388, 391
 Шифф Р. (Schiff R.) 365
 Шиффнер К. (Schiffner K.) 83
 Шишков Л. Н. 251
 Шлезингер (Schlesinger) 326, 337
 Шленк В. (Schlenk W.) 322
 Шлипер (Schlieper) 360
 Шмидт Г. К. (Schmidt G. C.) 415
 Шмитт Р. (Schmitt R.) 247, 352
 Шмулевич Л. А. 309
 Шодер Ф. (Schoder F.) 369
 Шорлеммер К. (Schorlemmer C.) 322
 Шоу П. (Schaw P.) 111
 Шпетер М. (Speter M.) 128, 132, 135
 Шрам Г. (Schramm G.) 385
 Шрёдингер Э. (Schrödinger E.) 425
 Шталь Г. Э. (Stahl G. E.) 14, 59, 103, 107—111, 124, 129, 137—139, 263, 250
 Штанге (Stange) 345
 Штарк И. (Stark J.) 253, 322, 323
 Штөделер Г. А. (Städeler G. A.) 246
 Штоббе Г. (Stobbe H.) 386
 Штоль А. (Stoll A.) 370, 394
 Штоман Ф. К. (Stohmann F. C.) 292
 Шторх К. (Storch K.) 364
 Штрасман Ф. (Strassmann F.) 423
 Штраус Э. (Strauss E.) 415
 Штреккер А. (Strecker A.) 191, 241, 270, 356, 359
 Штрөмейер Ф. (Stromeyer F.) 246
 Штрунц Ф. (Strunz F.) 11, 80
 Шульц (Schultz) 300
 Шульце (Schultze) 385
 Шутте (Schutte) 366
 Шухардин С. В. 83

Э

Эвентова М. С. 307
 Эдвардс (Edwards) 406
 Эддингтон А. С. (Eddington A. S.) 418
 Эдлунг (Edlung) 401
 Эйкен А. (Eucken A.) 408
 Эйлер (Euler) 132, 402
 Эйнштейн А. (Einstein A.) 417, 418, 425
 Экеберг (Ekeberg) 196
 Экономидес (Oekonomides) 299
 Эллер И. Т. (Eller J. T.) 110, 129
 Эллис (Ellis) 424
 Эльбс К. (Elbs K.) 364
 Эльсгольд И. С. (Elsholtz J. S.) 91
 Эльснер (Elsner) 337
 Эмануэль Н. М. 410
 Эмпедокл (Empedocles) 21, 25, 28, 29, 33
 Энгельгардт А. Н. 156
 Энгельс Ф. (Engels F.) 29
 Энглер К. (Engler C.) 387
 Эпикур (Epicuros) 21, 23, 24, 28, 29, 94
 Эрдман О. Л. (Erdmann O. L.) 198—200, 234
 Эрлангер (Erlanger) 258
 Эрленмейер Э. (Erlenmeyer E.) 229, 255, 261, 285, 295, 307, 314, 348, 359

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Эрленмейер Э. мл. (Erlenmeyer E.) 307,
315

Эрлих П. (Ehrlich P.) 366, 368, 393

Эррера Дж. (Errera G.) 371, 374

Эрстед Х. К. (Oersted H. C.) 409

Эрхард (Ehrhardt) 364

Этар А. Л. (Etard A. L.) 349, 351

Я

Явейн Л. Ю. 392

Якоби Б. С. 409

Якобсон П. (Jacobson P.) 297, 300, 355

Якубанис Г. И. 29

Яшунский В. Г. 395

Яффе Б. 103

Ю

Юм-Розери В. (Hume-Rothery W.) 406, 412

Юнгиус И. (Jungius J.) 95

Юнгфлейш Э. К. (Jungfleisch E. C.) 333,
389

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Агрохимия 16, 122, 244, 370, 383
 Аденин 337, 343
 Азиды 342
 кислот 342
 Азидометилен 365
 Азобензол 364
 Азокрасители 352, 355, 364
 Азоксибензол 364
 Азоксисоединения 306
 Азосоединения 364
 Азот 85, 86, 116, 261, 303
 атомный вес 169, 171, 198
 закись 117
 кислородные соединения 191
 окись 86, 116
 содержание в органических веще-
 ствах 231
 хлористый 351
 частицы 174
 Акроза 369
 Активность оптическая 302, 368
 Актиний 415, 421
 Аланин 248
 Ализарин 388
 синтез 296
 Алкагест 14
 Алкалиметрия 180
 Алкалоиды 349, 356, 379, 380, 383
 природные, синтез 291
 хины 383
 Алканы 346
 Алкарсин 154, 366
 Алкилгалогениды 347, 350, 353
 Алкилизоцианаты 350
 Алкоголят натрия 337
 Аллен, производные 304
 Аллоизомерия 305
 Аллотропия 332
 Алмаз, действие огня 137
 Алхимия 12, 41, 61, 85, 87
 арабская 37
 греко-египетская 32, 37
 западная 40, 41, 45
 определение по Р. Бэкону 45
 — по Луллию 41
 происхождение 12
 Альбумин 371, 380
 Альдегид
 гликолевый 369
 глицериновый 344, 369
 коричный 333
 этиловый (уксусный) 243
 Альдегидаммиак 341, 362
 конденсация 365
 Альдегидимины 341
 Альдегиды 241, 246, 333, 348, 368
 ароматические 334, 349
 конденсация 258, 375
 распознавание 347
 Альдогексозы 343
 Альдоксимы 342
 Альдоли 262
 Альдононоза 370
 Альдопентозы 369
 Алюминий 246, 398
 соединения 242
 хлористый 337, 338
 Алюминийалкилы 338
 Алюмогидрид лития 338
 Амальгама 18, 51
 золота 35
 олова 69
 Амид натрия 338
 Амидины 356
 Амидооксимы 351, 356
 Амиды 238, 335, 347, 355, 373, 398, 402
 приготовление 238
 Амилен 262
 Аминоазосоединения 364
 Аминоальдегиды 380
 Аминогуанидин 395, 341, 345
 Аминокетоны 354, 383
 Аминокислоты 342, 344, 350, 356, 362,
 380
 Амины 262, 353
 вторичные 354
 первичные 347, 348, 354
 третичные 354
 Аммиак 86, 167, 182, 261, 341
 конденсация с альдегидами 365
 образование 191
 окисление каталитическое 405
 синтез 337, 404
 состав 149
 Аммиакаты 337
 Аммоний 222
 замещенный 303
 соли 48, 65, 67, 69, 76, 261
 Анализ качественный 119, 120, 150, 153,
 197, 353
 количественный 119, 150, 152, 153,
 197

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Анализ**
мокрым путем 119, 150, 153
спектральный 243
сухим путем 119
термический 406
химический 67
- Аналогия химическая** 213
- Ангидрид**
сернистый 86, 129
серный 129
— синтез 337, 350
угольный 66, 111, 119, 124, 295
— диссоциация 408
— разложение 152
— частицы 175
фталевый 233
- Ангидриды кислот** 355
— органических 238
- Анилин** 286, 350
- Анилиновый желтый** 364
- Антибиотики** 388
- Антоцианы** 370
- Антрацен** 223, 296, 385
производные 296, 314
формула 296
- Аргон** 276
- Арилгидроксиламины** 296
- Арилсульфонокислоты** 355
- Арсены** 365, 366
- Архей** 63, 65
- Асимметрия**
атома углерода 303
других атомов 303
кристаллическая 301
молекулярная 301, 304
- Аспарагин** 150, 341, 383
- Атмосфера** 116
- Атом** 21, 79, 187, 188
Жерара 202
искусственное расщепление 421
кубический 323
окисление 323
отличие от молекул 187, 193
понятие 189, 193, 416
сложность 417
строение 281
— электронное 417
углерода 291
— асимметрия 303
— валентность 291
— тетраэдрический 298
— трехвалентный 315
— четырехвалентность 258, 291, 292, 301
- Атомизм естественноисторический** 94
метафизический 94
физический 95
- Атомистика** 22, 91, 145, 176
арабская 39, 40
Бассо 94
Бруво 79
греческая 20—23, 39
постулаты 188
современная 22
средневековья 40
химическая 145, 218
- Эпикура 24, 94
эпохи Возрождения 79
XVII в. 95
XVIII в. 142
- Атомность** 258
элементов 261
- Атомный вес см. Вес атомный и Веса атомные**
- Атомы** 23, 40, 79, 94, 201
величина 23
весомость 23
движение 21, 24, 79
относительные веса 188
принцип аналогии 272
различие с молекулами 185, 186, 201, 210
расположение в пространстве 285
сложные 194
форма 23
центральные 317
- Аценафтен, формула** 296
- Ацетали** 241
- Ацетальдегид** 241
- Ацетилен** 315
конденсация 331
синтез 331
- Ацетон** 386, 387
конденсация 356
- Ацетонаммиак** 342
- Ацилазиды** 355
- Б**
- Баня**
водяная 53
песчаная 53
- Барий** 179, 204
- Белки** 344, 375, 383
- Бензальдегид** 243, 387
тример 386
- Бензанилид** 238
- Бензилбромид** 385
- Бензин, получение** 330
- Бензол** 243
- Бензол** 257, 287, 386
гидрирование 392
гомологи 349
изучение 190
открытие 238
производные 289
синтез из ацетиленов 331
строение 286, 293
формула 290, 314
— диагональная 290
— Кекуле 186, 289
— структурная 292
- Бензил** 385
- Бензофенон** 386, 387
- Бензохинон** 385
- Бертоллиды** 406, 412
- Биохимия** 16, 389
- Бисульфиды (органические)** 353
- Бисульфиты** 333
- Бор** 246
открытие 179

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Борнеол 338, 387
 Брожение 20, 67, 69, 245
 продукты 53
 спиртовое 155
 уксусное 155
 химия 301
 Бром, атомный вес 198
 открытие 238
 Бронза 17, 18
 Бумага 73
 Буна 372
 Бура 38, 127
 Бутадиен 374
 полимеризация 371
 синтез 371
 Бutilкаучук 372
- В**
- Валентность 255, 258, 264, 316
 водорода 320
 вторичная 316, 317, 319
 делимость 321
 дополнительная 316
 единица 255
 изображение 259
 максимальная 261, 322
 металлов 321
 нормальная 322
 отрицательная 323
 парциальная 303—305
 первичная 317, 319
 переменная 261, 262
 положительная 323
 полярная 325
 понятие 13, 229, 256, 323
 углерода 257, 258, 291, 320, 322
 электронная концепция 322
 Ванадий 197
 Ванилин 353, 387
 Величина молекул 418
 Веронал 360
 Вес атомный абсолютный 187
 единица 168
 галогенидов 215
 удельный 17
 Веса атомные 15, 93, 94, 167—172, 184, 187, 197, 200, 271, 422
 — металлов 200, 215
 — относительные 166, 174
 — проблема 205
 — системы 187, 213, 214, 218, 229, 263, 264, 272
 — таблицы 169, 172, 193, 195, 199, 267
 молекулярные 184, 188, 218, 388
 — определение 174, 179, 187, 193, 278
 соединительные кислот и оснований 164
 Вещества
 взрывчатые 373
 вязущие 20
 группы индиго 298, 293
 дубильные 345, 355
 душистые 350
 неорганические 229, 239
 органические, классификация 239
 парные 235
 сложные 109
 Вещество, дискретность 96
 Взвешивание 144
 Виолеокобальт хлористый 318
 Висмут 37
 соединения 154
 Витамины 388
 Вода 91, 166
 ассимиляция 295
 диссоциация 408
 дистиллированная 38
 образование 177, 182
 разложение 140, 202
 состав 139, 141, 171, 187, 231
 электролиз 204
 электроотрицательность 207
 Водка «крепкая» 44, 49
 царская 44, 49, 91
 Водород 85, 112, 142, 193, 214, 418
 Воды минеральные 124
 Возгонка 53
 Воздух 66, 85, 101, 113—116, 119, 121, 124
 виды 137
 горючий 85, 114, 115, 140, 141
 дефлогистированный 115, 118
 жидкий, хранение 290
 жизненный 137—140
 кислый 115
 связывающийся 85, 111, 115, 137
 селитряный (окись азота) 86, 115, 116
 Восстановление нитросоединений 354
 Вращение свободное 304
 Выветривание 165
 Выпаривание 53
- Г**
- Гадолинит 152
 Газ болотный 114
 водяной 86
 лесной 85
 маслородный 169
 мурьевый 205
 селитряный 167, 182
 углекислый 137
 Газы
 благородные 277, 325
 — открытие 275, 276
 изучение 85, 86, 113
 кинетическая теория 145
 поглощение водой 166
 — углем 129
 простые 187, 189
 сжимаемость 191
 соединения 170
 Галлий 274
 Галогенирование 372
 Галогены, изучение 177, 179
 соединения 289
 Гальванопластика 152
 Гваякол 351

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Гексозы 343, 344, 368, 369
 Гелий 277, 416
 Гемин 370
 Гемитерпены 371
 Геохимия 16, 197
 Гераниол 387
 Германий 274
 Гетероциклы 205
 Гидантоин 359
 Гигрин 382
 Гидразин 342, 374
 Гидроазобензол 364
 Гидрамин 341
 Гидрирование 392
 бензола 292
 каталитическое 346
 терефталевой кислоты 392
 Гидрогенизация 383
 Гидроксиламин 341, 342, 356
 Гидроокиси 179
 Гидрохинон 286, 385
 Гипоксантин 343
 Гипотеза атомно-молекулярная 163
 Праута 197, 199, 278
 электрохимическая 197
 Гипохлориты щелочных металлов 149
 Глазурь 18, 73, 78
 Глет свинцовый 137, 154
 Гликоколь 248
 Гликоли 262
 Глинозем 110
 Глицерин 154, 258, 331
 Глицин 150
 Глюкогептоза 370
 Глюкоза 343
 Глюкозиды 341
 Гомологи бензола 349
 пиррола 376
 Гомология 239
 Гончарное искусство 18
 Горелка Бунзена 244
 Горение 85, 86, 91, 101, 108, 118, 121,
 124, 137, 152
 Гормоны 388
 Группа камфоры 321
 карбонильная 341
 нулевая 277
 «ониевая» 323
 пуриновая 295, 336, 343
 тропана 370
 Гуаназол 358
 Гуанамин 296
 Гуанидин 337, 359, 362
 Гуанин 337, 343, 359
- Д**
- Давление осмотическое 399, 408
 Действие
 растворителей 165
 химическое 164
 Деление ядер, 423
 Десмотропия 300
 Диазоаминосоединения 364, 365
 Диазокамфора 365
- Диазометан 365
 Диазоний, соли 364
 Диазосоединения 296, 306, 321, 364
 алифатические 364, 365
 Диалкилпиррол 376
 Диаметр упругих атомов 174
 «Дидим» 275
 Диметилпирон 386
 Диметилтиофен 375
 Диоксисы 305, 306
 стереоизомерия 306
 Дипептид 375
 Диссоциация на ионы 399, 400
 паров 408
 термическая 398, 402
 угольного ангидрида 408
 электролитическая 297, 398—400, 402
 — константа 401
 Дистилляция, методы 73
 Дифенил, производные 304
 Дифракция 419
 Дублирование 20
 Дыхание 64, 85, 86, 91, 101, 107, 109,
 121, 137
 Дюпрен 372
- Е**
- Европий 276
- Ж**
- Железо 17, 18
 в крови 129
 металлургия 122
 соединения 52, 65
 соли 91, 124
 Жидкость Каде 154
 Жиры 20
 химия 362
- З**
- Закись азота 116, 203
 Закон Авогадро 163, 184
 атомов 163, 212, 214
 Бойля и Мариотта 14, 88
 валентности 261
 Гей-Люссака, второй 177, 182, 188
 — первый 177
 Гесса 141, 210, 398
 Гульдберга и Вааге 402
 действия масс 332
 Дюлонга и Пти 194
 замещения 232
 изоморфизма 163, 189, 193, 201
 кратных отношений 145, 163, 166,
 168, 174, 177, 191, 197, 261
 Мозли 419
 нейтрализации 163
 объемных отношений 178, 192
 октав 271

- постоянных отношений 163, 164
 постоянства количества теплоты реак-
 ций 163, 209, 210
 прогрессии 163
 простых отношений между объемами
 газов 214
 разбавления 401, 402
 распределения в растворителях 408
 растворимости газов в воде 168
 Рауля 388, 304
 Рихтера 193
 сдвига 420, 424
 соединения газов между собой 177
 сохранения веса во время реакции 145
 — вещества 15, 137, 142, 144
 сродства 164
 удельных теплоемкостей 163, 190,
 201, 211, 215
 Фаянса и Содди 420
 четных чисел 237
 эквивалентов Рихтера 163
 электролиза Фарадея 163, 397, 399
Законы количественные 163
 энергетики 403
Затруднения пространственные 297
Зелень малахитовая 383
Земли как простые вещества 142
 редкие 196, 275
 — открытие 152
 щелочные 111
Земля «горючая» 96
 «жирная» 107
 стронциевая 152
 церитовая 152
Золото 17, 18, 31, 33, 44, 45, 75, 93
 «питьевое» 38, 78
- И**
- Иатрохимия см. Ятрохимия**
Ивагин 294, 299
Известь 109, 110
 негашеная 112
Изобары 420
Изоксазол 335
Изомерия 197, 242, 255, 298, 299, 300
 геометрическая 300, 304, 305
 динамическая 299
 замещенных бензолов 287
 позиционная 298
 скелетная 298
 структурная 373
 физическая 291
 этиленовая 304
Изомеры 289
Изонитрилы 354
Изонитросоединения 297
Изопрен 371, 372
 полимеризация 374
 синтез 374
 синтетический 371
Изотопия 420, 424
Изотопы 420
 радиоактивные 370
Изохинолин 296, 379
- Изоцианаты** 353
Изоцианураты 349
Имидазол 315
Имидоэфир 355
Инверсия оптической активности 302, 303
 сахаров 398
Инден, конденсация 315
Индиго 20, 37, 152, 294, 387
Индикаторы 91
Индол 294, 340
 формула 296
Инозит 304
Иод 179, 205, 208, 264
 атомный вес 198
 производные 179
 элементарная природа 205
Ионий 415
Ионон 350
Ионы 316
Ирон 351
Иттербий 200, 276
Иттрий 275, 276
- К**
- Кадмий** 246
Какодил 154, 243, 246, 256, 265
 окись 154, 256
 производные 256
Калий 179, 204
 атомный вес 198
 железистосинеродистый 154
 хлорат 149
 хлористый 65, 67
Каломель 65
Кальций 179, 204
 соли 124
Камень «адский» 65
 винный 65
 рвотный 65
 философский 14, 31, 33, 39, 40, 41,
 43—45, 53, 78, 124
Камни мочевые 152
Камфора 291, 338, 351, 373, 374,
 384
Капли гофманские 124, 155
Карбиды 365
 металлов 347
Карбиламин 349
Карбонаты 175
Каротин 370
Катализ 346, 374, 402
Катализаторы 337, 346
Каучук искусственный 370
 натуральный 350, 374
 синтетический 372, 373
Квасцы 20, 37, 48, 76
Квинтэссенция 25
Кетимины 342
Кетогексозы 393
Кетокислоты 335, 337
Кетоксимы 305
Кетон Михлера 362
Кетоны 338, 351
 конденсация 374

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Кетоны

смешанные 290
циклические 334
Кинетика химическая 401, 402
Киноварь 38, 51
Кислород 14, 15, 85, 86, 91, 96, 151, 152, 176

вес атомный 168, 171, 193
открытие 111, 117—119, 121
электроотрицательность 205

Кислота адипиновая 233, 386
азотная 44, 49, 93, 114, 127, 183, 404

аллокоричная 384
аспарагиновая 350
ацетоуксусная 335
барбитуровая 359, 360
бензаминовая 248
бензилиденмалоновая 335
бензойная 66, 152, 155, 243, 386
борная 96, 154, 204
винная 155, 301
— соли 65

винокаменная 66, 301
виноградная 300
«воздушная» 111

вольфрамовая 200
галловая 155, 355
гидантоиновая 359

гликолевая 248
графитовая 374
гремучая 421, 349

диброммасляная 285
дигалловая 341
«жирная» 113

изокроотоновая 304
изомасляная 285, 386
какодиловая 366

капроновая 386
карболовая 286
коричная 384, 388
— синтез 352, 333

кремневая 342
котоновая 304
левулиновая 335

лимонная 152, 155
малеиновая 304
малоновая 335, 383

мезаконовая 304
мезовинная 301
«меловая» 111

метафосфорная 346
молочная 155, 248, 262, 305, 338
мочевая 155, 242, 246, 295, 337, 343, 360—362

муравьиная 124, 331, 348
— эфиры 348

мышьяковая 66, 152, 341
надселитряная 167
парабановая 359

пикриновая 283, 286
пировиноградная 66, 335
«пиродревесная» 91

пропионовая 338, 386
псевдомочевая 295, 360
салициловая 246, 248, 350
селеновая 190

селитроватая 167

селитряная 115, 167

серная 48, 67, 69

— технология 177

синильная 155

слизевая 155

соляная 45, 65, 75

терефталевая 292

тиоуксусная 353

триметилуксусная 285

трихлоруксусная, 231, 247

угольная 167, 171

уксусная 53, 65, 247, 259, 264, 269, 386

— ледяная 128

— синтез 248, 329

фосфорная 67, 91, 111, 179

фталевая 233

фульминуровая 349

фумаровая 304, 385

хлористоводородная 187

цианистоводородная 149, 299, 321, 349

циановая 321, 349

циануровая 349

питраконовая 304

щавелевая 111, 152, 155, 177, 180, 259

этилсерная 249

яблочная 350, 385

янтарная 66, 383, 386

Кислоты 249, 337, 348

ангидриды 347, 355

ароматические, синтез 338, 352

безводные 207

водные 207

гексагидротерефталевые 292

гидробензойные 314

гидрофталевые 292, 293

дигидротерефталевые 292

жирные 248

кислородные 208

конституция 259

минеральные 48, 65, 66, 152, 154, 340

— эфиры 155

нейтрализация 96, 333

ненасыщенные 258, 315, 333, 337

неорганические 321

органические 155, 241, 351

— многоосновность 209

— эфиры 155

растительные 38

соединительные веса 163

сульфиновые 383

сульфоновые 246, 291

тетрагидротерефталевые 292

тринитробензойные 289

фосфорные 177

— многоосновность 209

фталевые 292

хлорангидриды 348

Классификация металламинов 319

минералов 119

органических соединений 289, 240, 248

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

периодическая 269, 271, 275, 278
 — Менделеева 274, 275, 420
 элементов Лавуазье 269
 Клейковина пшеничная 128
 Кобальт 153
 соединения 154, 318
 Ковалентность 323
 Кокаин 380, 381
 Кольцо пиридиновое, синтез 376
 Комплексы 316
 неорганические 313, 320
 оптические антиподы 318
 систематика 316
 Компоненты системы 405
 Конденсация 333
 альдегидов 258, 261, 374
 — с аммиаком 365
 альдольная 333, 365, 370
 ацетона 356
 кетонов 375
 Кониин 291, 380
 Кониферин 351
 Константа диссоциации 401
 Планка 417
 равновесия 398, 407
 Конституция (термин) 28
 водорода и воды 213
 газов 187, 212, 213
 кристаллических веществ 189
 материи 23, 67, 94
 металлов 33, 124
 молекул 185, 211
 органических соединений 36, 248,
 256, 258, 263, 336
 пространственная 301
 радикалов 248
 солей 177, 258
 тел 67, 96, 185, 213
 Контрвалентность 322
 Корпускулы 93, 95
 Кофеин 337, 343
 Кошениль 37
 Коэффициент i Вант-Гоффа 400
 сродства 397
 Красители 362
 желтые 334
 искусственные 334
 органические 349, 356
 Краски 20, 31, 128
 Крахмал 369
 промышленность 147
 Креатинин 359
 Кремний 197, 205, 246, 303
 органические производные 291
 соединения 338
 Криоскопия 404
 Криптон 277
 Кристаллизация 53, 78, 406
 Кристаллография 95
 Кристаллы, строение 419
 формы 95
 Ксантофилл 370
 Ксенон 277
 Кумарин 365
 синтез 334

Купеляция 35, 76
 Купорос железный 48
 медный 48

Л

Лакмус 91
 Лактоны 337
 алифатические 373
 Лантан 196, 275, 276
 Латунь 18
 Лейцин 362
 Лизин 380
 Лимонен 373
 Литий, алюмогидрид 338
 атомный вес 198
 Лучи α - 421
 β - 421
 каналовые 415
 катодные 415
 Люминал 360
 Люминесценция 152

М

Магнезилпиррол 339, 340
 Магnezия 124
 Магний 204
 карбонат 111
 окись 111
 соли 124
 Магнийалкилгалогениды 348
 Магнийарилгалогениды 349
 Макрокосм 61
 Макромолекулы 338
 структура 13
 Малоцилмочевина 359
 Марганец 153
 соединения 154
 степени окисления 190
 Марена 20, 37
 Масла горчичные 349
 эфирные 20, 38
 Масло купоросное 65
 Масса химическая 149, 165
 Материя, делимость 24
 единство 197
 корпускулярное строение 128, 168
 лучистая 278
 Медь 17, 18, 93
 атомный вес 215
 металлургия 51
 осаждение 51
 Мезитил, окись 333
 Мезогидрия 320
 Мезомерия 325
 Мезоторий 415
 Ментол 387
 Мера химического сродства 397
 Меркаптаны 382
 Месдем 20
 Металламины 341
 Металламины 319
 Металлоиды 205

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Металлургия** 14, 33, 37, 38, 53, 69, 72, 110
 железа 122
Металлы 109, 205
 атомный вес 171, 201
 благородные 32
 валентность 321
 гидриды 346
 обжигание 64, 116, 152
 осаждение из растворов 164
 превращение 31, 33, 41, 50, 96
 природа 179
 составные части 34, 38, 45, 47
 степени окисления 122
 сульфиды 110
 трансмутация 25, 39
 щелочноземельные 204
 щелочные 179, 204, 208, 346
 — изучение 177
Метамерия 208
Метан 168, 171, 233, 247, 386
 синтез 330
Метастирол 385
Метилбензолы 349
Метилен, соединения 285
Метиленилан 368
Метилсилан 246
Метод криоскопический 400, 404
 объемный 152
 тонометрический 400
 эбулиоскопический 400
 экспериментальный 13, 45, 47, 59, 61, 76, 87, 94, 107, 145
Методы объемные 177, 180
 синтеза 329
 — углеводов 331
 синтетические 351
 физические 13
Механика квантовая 325, 418
 статистическая 406
 химическая 332
Микрокосм 61
Многовалентность 261
Модель атома Резерфорда 417
 атомная Бора 417
 общая (тип воды) 249
 тетраэдра 318
 октаэдра 318
Молекула азота, масса 182
 водорода, масса 182
 как группа атомов 188
 кислорода, масса 182
 отличие от атома 187, 193
 понятие 15, 189, 192
 простая 182
 ртути 214
 составная 183
 — воды 183
 — термин 182
Молекулы 201
 вес 184, 188, 218, 388
 двухатомные 211
 делимость 184, 185
 притяжение взаимное 183
 пространственное строение 301
 простые 186
 простых газов 187
 различие с атомами 185, 186, 201, 210
 размеры 185
 расстояние между 184, 185, 188
 ртути, одноатомность 188
 силы отталкивания 185
 — притяжения 185
 составные 183, 186
 — делимость 183
 элементарные (атомы) 182
Молибден 271
Монооксиды 305
Морфин 383
Мочевина 362, 383, 402
 открытие 127
 производные 357
 синтез 246
 состав 197
Мыло 20
Мышьяк 52
 атомный вес 198
 «огнепостоянный» 65
 органические производные 256, 365
 соединения 65, 66

Н

- Напряжение электролитическое** 408
Натр 127
Натрий 204
 алкоголят 337
 амид 337, 338, 355
 атомный вес 198
 карбонат 127
 металлический 337, 398
 перекись 179
 соли 124
 хлористый 48
 — раствор 399
Натрийалкилы 352
Нафталин 200, 233, 295, 321
 строение 296
 формула 285, 295, 296, 314, 383
Нафтол 291, 333
Нашатырь 37, 38, 49, 51 126
Недокись углерода 384
Нейтрализация кислот 333
Нейтроны 416, 417, 424
 медленные 422
Неодим 275, 276
Неон 277
Неорганические соединения, устойчи-
 вость 260
Неосвальварсан 367
Никель 153
 соединения 154
Никотин 382
Нитрилы 351, 352, 354, 355
 полимеризация 296
Нитробензол 190, 349
Нитроглицерин 373
Нитрогуанидин 305
Нитрозоамины 337

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Нитрозокетоны 335
 Нитрозосоединения 306
 Нитромочевина 315
 Нитропроизводные 307, 320
 алифатические 306
 электролитическое восстановление 351
 Нитросоединения 289
 восстановление 354
 Нитросульфиды 355
 Нитроуглеводороды алифатические 297
 Новокаин 370
 Номенклатура химическая 145
 Номер атомный 419, 424
 Нуклеин 390
 «Нус» 24

О

Обжигание 85, 116, 124, 137
 металлов 91, 96, 107, 108, 122, 124, 127, 137, 152
 свинца 123, 128
 олова 128, 137
 Обращение вальденовское 302, 345
 Объем молекулярный 315
 Объемы удельные 274
 Озозон 344
 Озон 151, 200, 350
 Озон (кетоальдегид) 344
 Озоиды 348, 350
 Окисление аммиака 405
 металлов 122
 реакция 109
 Окислы металлов, конституция 213
 Окись азота 116, 182
 бериллия 150
 какодила 154, 366
 мезитила 333
 углерода 167
 Оксалаты 67
 разложение 191
 Оксамид 333
 Оксанилид 235
 Оксизосоединения 364
 Оксиамины 296
 Оксикислоты 349, 356
 α - 348
 Оксимы 297, 305, 307, 342, 354
 ароматические 304
 Октет электронов 323, 325
 Олефинофенолы 388
 Олово 17, 18, 53, 303
 амальгама 69
 органические производные 256
 хлорное 69
 Опий 66, 383
 Орсейль 37
 Осаждение 119
 металлов 164
 Основания, активность 405
 алифатические 353
 ароматические, получение 355
 органические 349

соединительные веса 163
 шиффы 344
 Основность 258
 Отношение масс молекул 182
 Охра 20

П

Папаверин 355
 Пары, диссоциация 408
 плотность 263, 297, 350
 Пентаэритрит 347
 Пентозы 344
 Перегонка 14, 52, 75, 76
 Перегруппировки 387
 молекулярные 385
 Перекиси, открытие 179
 Период алхимический 12, 14, 23, 31
 количественных законов 15, 163
 объединения химии 14, 59, 85
 предалхимический 14, 17
 современный 15
 Периодичность свойств элементов 269, 272
 Печь электрическая дуговая 347
 Пилокарпин 356
 Пинаколин, перегруппировка 285
 Пинаконы 337
 Пиперидин 349, 376, 380, 383
 Пиперин 383
 Пиразол 374
 производные 335
 формула 315
 Пирен 355
 Пиридин 290, 340, 349, 376, 380, 383
 формула 290, 296
 Пирон 386
 Пиррол 340, 376
 гомологи 376
 производные 306, 315, 376
 формула 296
 Платина 153, 210
 каталитическое действие 269
 Плотность газов 182
 паров, аномалия 213, 216, 217
 — определение 187, 231, 297
 Пневматология 12, 85, 115
 Подпериод антифлогистической системы 14
 пневматической химии 14
 теории флогистона 14
 ятрохимии 14
 Позитрон 417
 Показатели преломления 368
 Полимер изотактический 339
 Полимеризация бутадиена 371
 изопрена 374
 ненасыщенных углеводородов 385
 нитрилов 296
 Полимерия 298
 термин 298
 Полисахариды 369
 Полоний 415, 423
 Полярность электрическая 192, 205
 Порох 31, 44, 65, 124, 127

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Порошок альгаротов 52
 Порфирий 370
 Потенциал термодинамический 403
 Правило Гесса 209
 октав 271
 Ролофа 385
 фаз 405
 Эрленмейера 314
 Празеодим 275, 276
 Празеокобальт хлористый 318
 Приборы градуированные 91
 Принцип динамического равновесия 301
 Ле Шателье 403
 максимальной работы 397
 подвижного равновесия 403
 термодинамики, третий 403, 407
 Производные аллена 304
 антрацена 296
 ароматические 299
 ацетоуксусного эфира 300
 дифенила 304
 органические мышьяка 268
 — сурьмы 367
 пиррола 306
 тетразола 315
 фенаэтрена 296
 фосфора 368
 фурфузола 341
 хризена 296
 циклобутана 386
 Промышленность фармацевтическая 156, 346
 — химическая 293
 Пропан 386
 Пропилен 264, 265
 Пропанол 360
 Пропорции химические 193
 Пропорциональные числа 199
 Протеины 380
 Протил 278
 Псевдоформы 299
 Птомаины 351, 383
 Пурин 343, 361, 362
 группа 295
 Пурпур 20, 37
 Пуццолан 20
- Р**
- Работа максимальная, принцип 332, 397
 Равновесие динамическое, принцип 301
 константы 407
 положение 407
 химическое 249
 Равновесия гетерогенные 406
 Радий 13, 415, 423
 эманация 421
 Радикал бензоила 241
 основной 234
 трифенилметил 322
 Радикалы 256, 262, 265
 алкогольные (алкилы) 264
 ионогенные 316
 комплексные 317
 — структура 317
 многоатомные 258
 неионогенные 316
 понятие 229, 230
 производные 234
 свободные 237, 322, 371
 сложные 260
 Радиоактивность 13, 218, 278, 415, 423
 искусственная 424
 солей урана 415
 Радиоактивный 415
 Радиометр 278
 Радиосвинец 415
 Радиотеллур 415
 Радон 277
 Разложение двойное 185
 Раман-спектры 402
 Раствор, ионы в 408
 равновесие в 402
 хлористого натрия 399
 Растворимость 119
 Растворители, влияние на скорость реакций 402
 Растворы, термонеутральность 399
 Расщепление атома искусственное 422
 урана 423
 Рацемизация 303
 Реактив
 Гриньяра 339
 фуксинный 341
 Реакции альдегидов 334
 двойного разложения 153
 каталитические 374
 химические, влияние массы 164
 энзиматические 371
 ядерные 421, 423
 Реакция
 восстановления 169, 296, 384
 замещения 385
 Зандмейера 364
 изомеризации 384
 Канниццаро 218
 конденсации 333, 334, 336, 388
 окисления 109, 384
 полимеризации 384
 присоединения 384
 расщепления 384
 Реакция, тепловой эффект 398, 407
 фосфорилирования 370
 Резонанс 325
 Ремесло химическое 11
 Рентгенограммы 419
 Реформа
 атомная Канниццаро 15, 181, 210, 215, 218
 Лавуазье 185
 Рефракция атомная 270
 молекулярная 297
 Ртуть 18, 20, 33—35, 38, 39, 51, 61, 76, 93, 137
 гремучая 258
 органические производные 256
 соединения 38, 49, 50, 65—67
 Рубидий 243, 244
 Ряд гетеролитический 240
 гомологический 240
 изологический 240

С

- Салицин 350
 Сальварсан 366
 Самарий 276
 Сантонин 218, 375
 Саркозин 362
 Сахар 110, 180
 промышленность 111, 147
 тростниковый 38
 ферменты, действие на 344
 инверсия 398
 Сахара, класс 302, 337, 343, 368
 простые 369
 Свинец 17, 18
 обжигание 67
 соли 69
 Связи
 между атомами 285
 двойные 285—288, 292, 314, 315
 — осцилляция 288
 — перекрещивающиеся 314
 — раскрытие 387
 — сопряжение 313, 314
 Связь
 пептидная 344
 простая 315
 тройная 315
 углерод — углеродная 259
 химическая 325
 этиленовая 313
 Селен 197, 303
 Селитра 44, 50, 65
 Семикарбазид 345
 Семпоксамазид 345
 Сера 20, 34, 38, 39, 48, 61, 76, 137, 303
 атомный вес 171, 193
 горение 137
 органические производные 352
 Серебро 17, 18, 33, 44, 51, 75, 93, 180
 атомный вес 198
 соли 48, 65, 128
 Сероуглерод 247
 Силикаты 119, 406
 Символика химическая 196
 Символы 125
 и индексы в формулах Берцелиуса 207
 соединений 172
 химических реакций 196
 элементов по Дальтону 172
 Синтез
 ализарина 296
 аммиака 337, 404
 — промышленный 403
 ароматических кислот 338
 ацетальдегида 348
 ацетилена из элементов 331
 бутадиена 371
 гидропиридиновых соединений 383
 диеновый 384
 изопрена 372
 коричной кислоты 333
 кумарина 334
 Ладенбурга (пиридина) 376
 метана 330
 методы 329
 минеральные кислоты, влияние на 340
 мочевины 229, 246, 329
 природного алкалоида, первый 291
 пуриновых соединений 336
 серного ангидрида 337
 спиртов 330, 350
 стереоспецифический 338
 углеводородов 246, 262, 330, 332
 — насыщенных 331
 уксусной кислоты 329
 форматов 331
 фуранового ядра 375
 химический 329
 хинолина 293
 энзиматический 388
 Синтезы неорганические 337
 Синька метиленовая 368
 Синь-кали желтое 122, 154
 Система антифлогистонная 147
 атомная Канниццаро 215
 дуалистическая 207—209
 периодическая элементов 269, 272, 273
 унитарная 239, 240
 Систематика атомистическая 269
 атомных весов 264, 265
 Канниццаро 269
 комплексов 316
 Скандий 274
 Скишидар 373
 Слянка промывная 124
 Скорость этерификации 332, 402
 Смесь 107
 Смола каменноугольная 295
 Соберол 373
 Сода 20
 натуральная 38
 Соединение химическое 64, 206
 Соединения 107, 148
 алифатические 286
 ароматические 286, 291, 293, 295, 296, 314, 337
 атомные 261
 веса молекулярные 297
 включения 406
 гетероциклические 291, 297, 335, 375, 383
 — формулы 314
 гомологические 240
 изомерные 261
 интерметаллические 321, 406
 карбонильной группы 341
 кремния 338
 магнийорганические 339
 металлоорганические 122, 256, 271, 337, 338
 молекулярные 261
 насыщенные 285, 315
 ненасыщенные 261, 285, 313, 315
 неорганические 264
 — состав 96, 207
 — строение 316
 — устойчивость 261
 — формулы 264, 316
 олефиновые 348, 374

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Соединения**
оловоэтиловые 256
органические, азотсодержащие 349
— анализ 180
— графическое изображение 287
— классификация 239
— конституция 258, 261, 263
— ненасыщенные 350
— составные части 229
— формулы 263
оптически активные 304
парные 256
серы 368
фосфора активные 30
фосфорорганические 293, 349
хиноидные 314
цинкорганические 351
- Соли**
галогениды 208
двойные, строение 320
действие электрического тока 196
диазониевые 306
диазония 364
железа 124
кальция 124
магния 124
минеральные 78
натрия 124
никеля 129
оксидные 293
радиоактивные 415
растворимость 373, 399
Руссэна 355
состав 193
фосфония 365
электролиз 209
- Соль** 39, 45, 61
глауберова 65, 76, 127
кислая 127
нейтральная 127
основная 127
понятие 67, 127
«сецьетова» 65
«сильвиева» 65
- Сопряжение двойных связей** 313, 304
Сорбоза 369
Состояние стекловидное 406
Состояния агрегатные 93
Спартеин 387
Спектрограф 419
Спектроскопия инфракрасная 402
Спин электрона 417
Спинтарископ 278
- Спирт**
аллиловый 350
амиловый 262
бензиловый 218, 243
винный 66, 91
древесный 231
изобутиловый 351
кониферилловый 351
«медный» 65
метиловый 231, 259, 332, 348
— полный синтез 331
пропиловый 259
формула 249
этиловый 259
— образование 180
— состав 155, 263
- Спирты** 246, 249, 347, 348, 384
бутиловые 285
многоатомные 347
окисление 348
синтез 330
третичные 285
- Сплав монетный** 304
Сплавы легкоплавкие 151
металлические 406, 419
- Сподия** 20
Способность светопреломляющая 297
- Сродство** 407
избирательное 397
кислот 119
к электричеству 202
оснований 119
сложное 164
химическое 119, 125, 164, 192, 205, 206, 397, 398, 402, 403, 405
- Статика химическая** 149
- Стекло** 19, 31, 37, 76
жидкое 76
производство 14, 72, 73
- Стереои́зомерия** 304
диоксимов 305
моноксимов 305
солей 303
этиленовая 304
- Стереои́зомеры** 301, 318
- Стереохимия** 285, 291, 300, 301, 307
основоположники 301
- Стехиометрия** 163, 212, 255, 405
- Стибины** 365, 367
- Стеро́лы** 384
- Стиро́л** 372, 385
- Столб вольтов** 141, 204
- Стрептомицин** 388
- Строение ароматического ядра** 321
бензола 293
вещества 269
двойных солей 320
корпускулярное материи 168
кристаллов 419
натурального каучука 350
нафталина 296
неорганических соединений 316
органических соединений 258, 261, 307
пространственное молекул 301
химических соединений 329
химическое 270, 368
электронное атома 417
- Стронций** 204
- Структура, комплексных радикалов** 317
термин 285
- Суберон** 383
- Сублимат** 38
- Сулема** 51, 65
- Сульфиды (органические)** 353
- Сульфат калия кислый** 127
меди 20
натрия 65, 76
- Сульфоксиды** 353

- Сульфонал 353
 Сульфоны 353
 Сурик 20
 Сурьма 37, 52, 65, 76
 органические производные 256, 367, 368
 соединения 65—67, 242
 сплавы 50
- Т**
- Таблица атомных весов 169, 172, 193, 195, 199, 200
 Менделеева 272
 — видоизмененное 279
 простых тел Лавуазье 142
 соединительных весов 164
- Таллий 278
 Танний 39, 345
 Таятал 197
 «Тартар» 63
 Тартраты 65
 Таутомерия 293, 299, 300
 Теллур 152, 278
 Теобромин 337, 343
 Теорема тепловая 13, 408
 Теории химии, первые 85
 Теория Авогадро 213, 398
 ароматических соединений 255, 258, 286, 289, 291, 297
 атомная 13, 21, 145, 170, 171, 176, 177, 182, 187, 188, 191, 199, 200, 218, 332, 397
 — Дальтона 166, 168, 170, 180, 191, 192, 420
 атомно-молекулярная 15, 177, 182, 188
 — проверка 418
 атомов химическая 93
 брожения Либиха 242, 244
 валентности 122, 237, 249, 255, 261, 263, 265, 269, 313, 315, 316, 322, 336
 — общая 320
 «виталистическая» Пастера 245
 Ганча и Вернера 305
 горения 119, 137
 — Лавуазье 111
 дуалистическая 192, 205, 233
 — Лавуазье 193
 замещения 230, 233, 247
 квантовая 13
 кинетическая газов 145
 кислородная кислот 208
 координационная 255, 316, 320
 корпускулярная 88, 91, 92, 95
 мезомерии 325
 молекулярная 186, 199
 — Авогадро 13, 180, 185
 напряжения 291, 293
 остатков 230
 парных веществ 256
 парциальных валентностей 255, 296, 313, 336
 постоянных отношений 184
- радикалов 179, 229, 230, 243, 247, 248
 распада атомов 416
 растворов 322
 — гидратная 275
 структурная 249, 255, 265, 269, 285, 286, 298, 299, 322
 Тиле 315
 типов 229, 230, 233, 256
 — Дюма 236
 — новая 239
 флогистона 14, 15, 89, 96, 107—109, 111, 115, 118, 122—124, 137—140
 химических соединений 175
 электролитической диссоциации 13, 398, 399, 401, 405, 408
 электролитов 402
 электронная 323, 406, 416
 электрохимическая 197, 203, 204, 209, 236
 — Берцелиуса 205
 этерина 230, 231, 243
 этила 243
 ядер 233
- Теофиллин 343
- Теплоемкости
 атомные элементов 191
 удельные 113, 213, 373, 407
 — элементов 190
- Теплород 141, 148
 Теплота 139, 174
 весомость 139
 испарения 191
 как форма движения 128
 плавления скрытая 111, 191
- Тербий 196
- Термин атом 176
 конституция 28
 метамерия 298
 полимерия 298
 структура 285
 таутомерия 299
 эквивалент 176
 электрон 415
- Термодинамика 13, 404, 406, 407
 приложение к химии 403
- «Термоксилород» 152
- Термохимия 141, 332, 397, 404
- Терпены 291, 338, 351, 371, 373, 383
- Террамицин 388
- Тетразол 315
- Тетрапептид 375
- Тетраэдр как модель атома углерода 301, 318
- Тетронал 353
- Тинктура железная 65
- Тиоамиды 354
- Тиомочевина 358
- Тиопластики 372
- Тиопроизводные 258
- Тиофен 297, 375
 формула 296, 315
- Тип аммиака 239, 240
 водорода 239, 240
 воды 239, 240, 249
 механический 233
 хлористоводородной кислоты 239, 240

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Типы Купера 259
 неорганические 257
 химические 233
Титан 152, 153
Толуол, галогенпроизводные 263
 действие брома 385
 нитропроизводные 289
Торий 421
 атомный распад 424
Трансмутация металлов 25, 39
Триады Дёберейнера 269
Триазол, формула 315
Триметилкарбинол 285
Триметилэтилен 371
Трионал 353
Трипептид 375
Трифенилгликоль 387
Триэтилстибин 256
Тропан, группа 370
Тропинон 380, 381
Трубка паяльная 119, 153
Тулий 276
Турпет 65

У

Углеводороды 260, 285, 295, 346
 ароматические 349
 насыщенные 271, 346
 — формула общая 258
 ненасыщенные 385, 388
 полициклические 355
 получение электролизом 331
 синтез 246, 262, 330, 331
 этиленовые, присоединение галогенов 384
Углеводы 368, 380
Углерод 258, 259, 261, 301
 асимметрический атом 301, 303
 атомный вес 171
 валентность 257, 258, 320
 двуокись 295
 кратные связи 258
 недоокись 384
 ненасыщенность атома 315
 «пластичность химическая» 336
 равноценность валентностей 322
 тетраэдрическая модель 301, 318
 трехвалентный атом 315
 четырёхвалентность 258, 261
 четырёххлористый 247, 248
Уголь, адсорбирующие свойства 124
Удобрения 244
Уксус 20
Упругость 164
 диссоциации 398
Уравнения реакций 207
 химические 196
Уразол 357, 362
Уран 152, 153, 422, 423
Ураamil 360
Урацил 362
Уреины 357
Уретаны 262, 358

Ф

Фаза (понятие) 405
Фарфор 31, 110, 122
 производство 14, 73
Фенантрен 296
 производные 296
 формула 296, 314
Фенилгидразин 343, 344
Фенилгидразоны 344, 354
Фенол 286, 349
 формула 315
Фенолы 351, 388
 эфирь 349
Ферменты 245, 291, 344, 388
Фильтрование 53
Флогистон 14, 107, 118, 138, 152
 вес 107, 122, 139
 теория 14, 15, 107, 108, 111, 122, 138, 139
Флороглюцин 299
Флюиды упругие (газы) 174, 187, 195
Флюоресценция 375
Форма амфи 305
 анти 305
 кристаллическая 189
 син 305
 стабильная 299
 транс 304
 цис 304
Формальдегид 344, 348, 367, 368
Форманилид 238
Формиаты 331
 синтез 331
Формил хлористый 349
Формоза 368
Формула антрацена 296, 314
 аценафтена 296
 бензола 290, 292, 314
 — гексагональная 288
 — графическая 186
 — диагональная 290
 — Дьюара 290
 — Кекуле 186, 289
 — призматическая 291
 — структурная 292
 — центрическая 291
индола 296
нафталина 285, 295, 314
общая углеводородов 258
пиридина 290, 296
пиррола 296
тиофена 296
фенантрена 296, 314
фенола 314
фурана 296
хинолина 296
хинона 314
Формулы 201
 гетероциклических соединений 314
 гидробензойных кислот 314
 неорганических соединений 263
 органических соединений 200, 263
 — графические 186
 рациональные 207

- соединений 168, 187, 196
 — по Жерару 201
 — система 213
 структурные неорганических соединений 316
 хиноидных соединений 314
 элементов 212
 Формы предельные, понятие 275
 Фосген 362, 384, 388
 Фосфины 365
 аналоги 365
 органические 350
 Фосфор 91, 96, 111, 154, 261, 303, 366
 атомный вес 171, 198
 горение 137
 обнаружение при отравлении 91, 190
 производные 368
 соединения 154, 366
 — активные 303
 — кислородные 191
 пятихлористый 261
 треххлористый 179, 261
 Фосфоресценция 91, 128
 Фотон 424
 Фотосинтез 295, 366, 368—370, 384—388
 хлорофилловый 368
 Фотохимия 243
 Фруктоза 344, 369
 Фталейны 293, 338, 340
 Фталимид 354
 Фтор 347
 атомный вес 198
 в составе зубов 129
 Фториды 388
 Фторпроизводные органические 388
 Фульминаты 241, 242
 Фуран 362
 формула 296, 315
 Фурфурол, производные 341
- Х**
- Халкон 334
 Характер
 алифатический 297
 ароматический 297
 гетероциклический 297
 Хинолин 290, 377, 378, 383
 формула 266
 Хивон 286
 формула 314
 Химия аналитическая 75, 88, 119, 122, 124, 153, 177, 180 198, 249, 342, 351, 383, 404
 биологическая 388
 брожения 301
 возникновение 11
 газов 67, 85
 жиров 362
 и медицина 61, 63
 и физика 13, 203
 минералогическая 111, 119, 122, 152, 153, 180, 190, 197
 минеральная 110
 название 11
 неорганическая 16, 88, 122, 150, 152, 177, 179, 190, 197, 198, 242, 261, 269, 271, 398
 определение Лемери 96
 органическая 16, 122, 150, 152, 155, 177, 179, 190, 197, 209, 230, 233, 240—243, 246, 248, 249, 258, 260, 261, 271, 285, 297, 305, 307, 335, 336, 342, 355, 373, 383, 384
 периодизация истории 13
 пиррола 388
 пищевых продуктов 16
 пневматическая 14, 85, 86, 113, 124
 по Бойлю 87
 практическая 11, 12, 53, 96, 111
 прикладная 12, 14, 53, 65, 96, 122, 124, 127, 147, 149, 152, 177, 180, 205
 промышленная, начало 14
 простых сахаров 370
 реформа 137
 синтетическая 16
 систематика 141
 сложных радикалов 230
 создание 31
 теоретическая 88, 119, 127, 423
 терапевтическая 389
 термодинамика 403
 терпенов 374
 техническая 16, 61, 65, 69, 72, 75, 85, 122, 153
 токсикологическая 152
 фармацевтическая 16, 65, 66, 124, 152, 383
 физиологическая 122, 152, 244, 270, 271, 353
 физическая 16, 141, 278, 301, 373, 399, 401
 чистая 180
 цель 61
 экспериментальная 94, 126, 153
 ядерная 16
 Хлор 153, 179, 208, 247, 264
 атомный вес 198
 для беления 149
 ионы 399
 сухой 402
 элементарная природа 205
 Хлораль 241
 состав 232
 Хлорангидриды кислот 348
 Хлорид алюминия безводный 338
 Хлориды 65, 271
 Хлорометрия 180
 Хлоромицетин 388
 Хлорофилл 369, 370, 380
 Хлороформ 233, 241, 247, 258
 состав 232
 Хлорпикрин 258
 Холодильник обратный 246
 Хризен 355
 производные 296
 Хром 150, 153, 271

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ц

Цезий 243
 Цемент 403
 Церий 152, 153, 197, 275, 276, 278
 Циан 177, 179, 262, 264, 265
 водистый 245
 производные 245, 246
 Цианамид 299, 357
 кальция 358
 Цианат аммония 357
 Цианиды 198
 двойные 337
 комплексные 179
 Циклогексан 335
 Циклотрон 421
 Цинк 18, 37, 52
 окись 38
 сульфат 38
 Цинкалкилы 339
 Цинхонин 383
 Цирконий 152, 153, 197

Ч

«Частицы» (согласно Амперу) 186
 Частицы, α - 420—422
 простые газов 189
 сложные 166
 элементарные 166
 Четырехвалентность углерода 301
 Числа пропорциональные 175, 176
 Число (постоянная) Авогадро 186, 418
 валентное 323
 комплексное, валентное 323
 координационное 317, 323
 Лوشмидта 186
 полярное 323

Ш

«Шерсть философская» 38, 52

Щ

Щелочи 111
 нелетучие 47
 «Щелочь летучая» 51

Э

Эвдиометр 114
 Экаалюминий 274
 Экабор 272, 274
 Экаплатина 492
 Экасилиций 274
 Эквивалент 176, 177, 201, 260
 понятие 15
 Эквивалентность 260
 Эквиваленты 248
 обозначение 333

система Гмелина 198, 200
 химические 236
 электрохимические 209
 Эликсир долголетия 14, 31, 38
 Электровалентность 325
 Электролиз 207, 269
 воды 204
 солей 208, 248
 Электролиты 401
 Электрон
 греков 17
 термин 415
 частица 416
 Электроны валентные 322
 Электрохимия 203, 209, 404, 408
 Элемент 107, 148, 212
 гальванический Бунзена 243
 определение 142
 «пятой» 25
 химический, понятие 15, 109
 Элементы
 атомные веса 255, 420
 валентность 260, 261
 гальванические 152, 244
 «истинные» 33
 классификация Лавуазье 269
 первичные 67
 периодическая система 269
 периодичность свойств 271
 понятие 21, 22, 91, 94, 96, 168
 простые 420
 редкоземельные 275
 смешанные 420
 способность к насыщению 255
 «телесные» 25
 трансурановые 278
 учение 21, 22, 24, 25
 электрическая полярность 205
 электроотрицательные 205, 261
 электроположительные 205, 261
 Эманация 277, 415, 421
 Энзимы 370
 Энтропия 336
 Эрбий 196, 275, 276
 Эритрен (бутадиен) 385
 Этан 386
 из этилена 330
 Этерин (этерен) 230, 231, 243, 264,
 265
 Этерификация 213, 249, 297, 338, 402
 скорость 402
 Этилен 168, 169, 171, 243, 258, 263
 соединение с водородом 330
 Эфедрин 382
 Этиленгликоль 258, 259
 Этилортоформиат 258
 Эфир
 ацетоуксусный 299, 300, 305, 336,
 337
 — производные 300
 диазоуксусный 365
 как элемент 22, 25, 79
 малоновый 336
 натриймалоновый 336
 серный 65
 цианоуксусный 336

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

этиламиловый 249
этиловый 155, 264
Эфиры 249
 минеральных кислот 155
 муравьиной кислоты 348
 образование 249
 смешанные 249
 фенолов 349
Эффект
 Зеемана 415
 тепловой реакции 398, 407
 средства теплоты 165

Я

Ядра (в теории ядер Лорана) 230
Ядро ароматическое, замещение 337
 — строение 311
 индольное 380
 фурановое, синтез 375
 хинолиновое 380
Ядро атомное 427
 урана 423
Ярь-медянка 20
Ятрохимия 59, 61, 66, 67, 75, 85

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора к первому изданию	5
Предисловие переводчика ко второму изданию	8
Предисловие автора к русскому изданию	9

ГЛАВА I

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ ЕЕ ИСТОРИИ

1. Возникновение химии	11
2. Периодизация истории химии	14
3. Химические знания в предалхимический период	17
4. Теоретические представления древних о природе	20
5. Начатки атомистики	22
6. Учение об элементах	24
Библиография и примечания	25

ГЛАВА II

АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

1. Основные особенности	31
2. Греко-египетская алхимия	32
3. Арабская алхимия	37
4. Западная алхимия	40
5. Результаты, достигнутые западной алхимией	45
Библиография и примечания	53

ГЛАВА III

ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ЯТРОХИМИЯ

1. Основные особенности	59
2. Ятрохимия и ее результаты	61
3. Ятрохимики	66
4. Начатки технической химии в XVI и XVII вв.	69
5. Химики-техники	75
6. Атомистика и метафизика эпохи Возрождения	79
Библиография и примечания	79

ГЛАВА IV

ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ГАЗОВ)

1. Основные особенности	85
2. Роберт Бойль. Экспериментальная химия и атомистика XVII в.	87
3. Современники Бойля	96
Библиография и примечания	101

ГЛАВА V

ПЕРИОД ОБЪЕДИНЕНИЯ. ФЛОГИСТИКА

1. Основные особенности. Шталь	107
2. Другие представители теории флогистона	108
3. Блэк. Кавендиш	111
4. Пристли	115
5. Шведские химики	119
6. Французские и итальянские химики	122
7. Другие химики XVIII в.	124
Библиография и примечания	129

ГЛАВА VI

ЛАВУАЗЬЕ И ХИМИЯ XVIII в.

1. Жизнь и деятельность	135
2. Борьба против теории флогистона	137
3. Лавуазье и атомистика XVIII в.	142
4. Новая школа и химическая номенклатура	145
5. Экспериментальная химия в XVIII в.	153
Библиография и примечания	156

ГЛАВА VII

ХИМИЯ В XIX В. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ.
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

1. Характеристики периода	163
2. Закон эквивалентов	163
3. Закон постоянных отношений	164
4. Закон кратных отношений и атомная теория Дальтона	166
5. Закон соединения газов между собой	177
6. Молекулярная теория Авогадро	180
7. Закон изоморфизма	189
8. Закон удельных теплоемкостей	190
9. Атомистическая гипотеза Берцелиуса	191
10. Гипотеза о единстве материи и проблема атомных весов	197
11. Попытки реформы атомных весов	200
12. Электрохимические теории и законы электролиза	202
13. Закон постоянства количества теплоты реакции	209
14. Атомная реформа Канницаро	210
Библиография и примечания	219

ГЛАВА VIII

РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Органическая химия и химические теории	229
2. Французские химики-органики первой половины XIX в.	231
3. Либих и его деятельность	240
4. Другие исследователи, работавшие в области органической химии	245
Библиография и примечания	250

ГЛАВА IX

ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

1. Зарождение теории	255
2. Многовалентность	260
Библиография и примечания	265

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА X

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

1. Введение	269
2. Периодическая система элементов	269
3. Таблица Менделеева	272
4. Видоизмененные таблицы	275
Библиография и примечания	281

ГЛАВА XI

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ

1. Структурная теория	285
2. Ароматические соединения	286
3. Теория напряжения	291
4. Углеводороды из каменноугольной смолы и гетероциклы	295
5. Изомерия и структурная теория	298
6. Оптическая и геометрическая изомерия. Стереохимия	300
Библиография и примечания	307

ГЛАВА XII

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ И НОВЕЙШАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

1. Тиле и его работы	313
2. Вернер и его работы	316
3. Мезогидрия по Дж. Оддо	320
4. Абегг и электровалентность	321
5. Дальнейшее развитие теории валентности. Мезомерия	322
Библиография и примечания	325

ГЛАВА XIII

ПОКОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА — ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

1. Первые шаги	329
2. Марселен Бертло и химический синтез	329
3. Реакции конденсации	333
4. Металлоорганические соединения	338
5. Минеральные кислоты и органический синтез	340
6. Аммиак и органические основания	341
7. Эмиль Фишер и его работы	343
8. Углеводороды	346
9. Спирты	347
10. Альдегиды	348
11. Кетоны	351
12. Кислоты	351
13. Органические производные серы	352
14. Амины	353
15. Амиды, амидины и имидоэфиры	355
16. Мочевина, уретаны, группа пуринов	357
17. Аминокислоты	362
18. Азо- и diaзосоединения	364
19. Фосфины, арсины и стибины	365
20. Сахара	368

СОДЕРЖАНИЕ

21. Терпены [изопрен, синтетический каучук]	371
22. Пептиды	375
23. Гетероциклические соединения	375
24. Алкалоиды	379
25. Диеновый синтез	384
26. Фотосинтез	384
27. Витамины и антибиотики	388
Библиография и примечания	389

ГЛАВА XIV

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО В НОВЕЙШИЙ ПЕРИОД

1. Термохимия	397
2. Закон действия масс	397
3. Аррениус и его работы	399
4. Химическая динамика	401
5. Принцип Ле Шателье	403
6. Рауль и криоскопия	404
7. Оствальд и его работы	405
8. Правило фаз	405
9. Термический анализ	406
10. Нернст и его работы	407
Библиография и примечания	408

ГЛАВА XV

ФИЗИКА ОБНОВЛЯЕТ ХИМИЮ И ОТНИМАЕТ У НЕЕ АТОМ

1. Радиоактивность и новые понятия об элементах	415
2. Сложность атома	417
3. Экспериментальная проверка атомно-молекулярной теории	418
4. Атомный номер	419
5. Изотопия	420
6. Ядерные реакции	421
Библиография и примечания	424

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	427
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ	434
СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ, ВЫШЕДШЕЙ В СВЕТ В 1965—1974 ГГ.	440
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ	443
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	457

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Микеле Джуа

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Редактор Т. Орловская
Художник А. Крюков
Художественный редактор Н. Блинов
Технический редактор Г. Алюлина

Сдано в набор 23/XII 1974 г.
Подписано к печати 11/VII 1975 г.
Бум. тип. № 1 70×108¹/₁₆=15 бум. л.
Усл. печ. л. 42,00. Уч.-изд. л. 41,57
Изд. № 3/8073 Цена 3р. 37 к. Зак. 0655

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7
«Искра революции» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной
торговли

Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет в 1976 г.

К. Манолов. **Великие химики.** В 2 томах. *Перевод с болгарского*, 50 изд. л.

Книга содержит ряд биографических очерков о великих химиках — от Р. Глауберта (XVII в.) до ученых нашего времени. Написана живым, образным языком, содержит много ранее неизвестных материалов. Биографии насыщены яркими интересными эпизодами, хорошо передающими основные черты характеров и творчества героев очерков. Издание хорошо иллюстрировано.

Книга предназначена для самых широких кругов читателей. Заблаговременно оформляйте предварительные заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сделанный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

